

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Th. H. Jukes*, Federation Proceedings **30**, 155 (1971); *Ch. E. Samuel*, J. biol. Chemistry **245**, 5115 (1970); *N. A. Andreeva*, Us. Biol. Khim. **253** (1968); *L. Jaenicke*, Klin. Physiol. Chem. Probl. Symp. Berlin 1965, 35 (Publ. 1966).
- [2] *W. M. Hryniuk*, J. Clin. Invest. **48**, 2140 (1969); *M. R. Vogler*, Cancer **25**, 894–901 (1971).
- [3] *G. R. Burgio & F. Severi*, Med. Klin. **66**, 976 (1971).
- [4] *R. Molimard & M. Benozio*, Pathol. Biol. **18**, 425 (1970); *M. T. Ramacci & E. T. Ordonez*, Clin. Ter. **53**, 227 (1970).
- [5] Merck Index 7th Ed. 459/60 (1960) & 8th Ed., 468 (1968); *J. A. Brockman, B. Roth & H. P. Broquist*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4325 (1950).
- [6] *L. J. Bellami*, «Ultraschall-Spektrum und chemische Konstitution» 2. Aufl. (1966).
- [7] *D. B. Cosulich, B. Roth & J. M. Smith*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3252 (1952); *E. H. Flynn, Th. J. Bond & Th. J. Bardos*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1979 (1951).
- [8] *W. Allen, R. L. Pasternak & W. Seaman*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3264 (1952).
- [9] *Jutaka Asahi & Minosu Nawashima*, Takeda Kenkyusho, Nempo **15**, 22 (1956).
- [10] *M. v. Stackelberg*, Houben-Weyl, «Methoden der organischen Chemie», Bd. 3/2, 323.
- [11] *H. E. Sauberlich & C. H. Baumann*, J. biol. Chemistry **176**, 165 (1948); *H. E. Sauberlich*, J. biol. Chemistry **181**, 467 (1949).
- [12] *Kazuo Jwai, Susumu Nakagawa & Osamu Okinaka*, Mem. Research Inst. Food Sci. (Kyoto Univ.) No. 19, 17 (1959); *Kinsuke Kondo, Kazuo Jwai & Tadatomo Yoshida*, Bull. Research Inst. Food Sci. (Kyoto Univ.) **13**, 67 (1954); *G. Toennies, H. G. Frank & D. L. Gallant*, Growth **16**, 287 (1952).
- [13] Pharmacopeia of the United States *XVI*, 868 (1960).

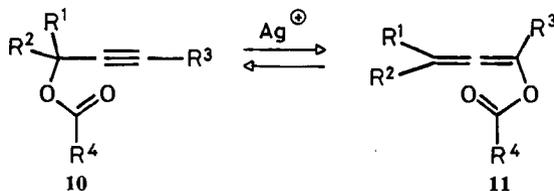
## 85. Geltungsbereich und Mechanismus der durch Silberionen katalysierten Propargylester-Allenylester-Umlagerung nach Saucy und Marbet

von **Horst Schlossarczyk**<sup>1)</sup>, **Willi Sieber**<sup>2)</sup>, **Manfred Hesse**, **Hans-Jürgen Hansen** und **Hans Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(15. I. 73)

*Summary.* The mechanism of the catalysis of the reversible (propargylester)/(allenylester) rearrangement (**10**  $\rightleftharpoons$  **11**) by silver(I) ions was investigated, using optically active and diastereoisomeric esters as well as <sup>14</sup>C- and <sup>18</sup>O-labelling.



In order to work with crystalline materials, mainly *p*-nitrobenzoates (**10**, **11**: R<sup>4</sup> = *p*-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) were used. In some cases the rearrangement **10**  $\rightleftharpoons$  **11** was studied using acetates (R<sup>4</sup> = CH<sub>3</sub>). The alkyl substituents R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, were widely varied (*cf.* Tables 1, 2). The solvents in which the rearrangements were performed were in most cases dry chlorobenzene and 96% aqueous

<sup>1)</sup> Aus der Dissertation von *H. Schlossarczyk*, Universität Zürich 1964 (Ausführung 1959–1962).

<sup>2)</sup> Aus der Diplomarbeit von *W. Sieber*, Universität Zürich 1969.

dioxane. Silver tetrafluoroborate, the benzene complex of the latter, and silver trifluoroacetate (in chlorobenzene) as well as silver nitrate (in aqueous dioxane) served as catalysts. The amounts of the silver catalysts used varied between 0,5 and 10 mol-%; reaction temperatures applied were in the range 35–95°. The results obtained are as follows:

1. The rate-determining step of the (propargyl ester)/(allenyl ester) rearrangement (**10**  $\rightleftharpoons$  **11**) occurs in a silver(I) complex with the substrates (**10**, **11**), which is formed in a pre-equilibrium. This follows from kinetic experiments (*cf.* Fig. 6, 7, 8, 10) and the fact that the rate of rearrangement (of **10a**) is strongly decreased when cyclohexene is added (*cf.* Fig. 9). In solvents which are known to form complexes with silver(I) ions the rate of rearrangement (of **10a**) is much slower than in solvents with similar dielectric constants but with small capacity for complex formation with silver(I) ions (*cf.* Table 4). Taking into account what is known about silver(I)-alkene and -alkyne complexes (*cf.* [18]), it is obvious that the (propargyl ester)/(allenyl ester) rearrangement occurs in a  $\pi$ -complex of the silver(I) ion with the triple bond in the propargyl ester or one of the two C,C double bonds in the allenyl ester, respectively.

2. The shift of the carboxyl moiety in the reversible rearrangement **10**  $\rightleftharpoons$  **11** occurs intramolecularly. *p*-Nitrobenzoic acid-[carboxyl-<sup>14</sup>C] is not incorporated during the rearrangement, neither in the reactant **10** nor in the product **11** and *vice versa*. A crossing experiment gave no mixed products (*cf.* Scheme 2, p. 882).

3. An internal ion pair can be excluded for the rearrangement **10**  $\rightleftharpoons$  **11** because the <sup>18</sup>O-carbonyl label in the reactant is found exclusively in the alkoxy part of the product (*cf.* Scheme 3, p. 886, and Table 9). Thus, the rearrangement **10**  $\rightleftharpoons$  **11** occurs with inversion of the carboxyl moiety.

4. The rearrangement of optically active propargyl esters (**10g**, **10j**) leads to completely racemic allenyl esters (**11g**, **11j**). However, rearrangement of *erythro*- and *threo*-**10j**-[carbonyl-<sup>18</sup>O] (Scheme 3) shows that the stereospecifically formed allenyl esters *erythro*- and *threo*-**11j**-[<sup>18</sup>O]-epimerize rapidly in the presence of silver(I) ions. This epimerization is twice and forty times, respectively, as fast as the rearrangement of the corresponding propargyl esters (*cf.* Fig. 1–5). During epimerization or racemization the <sup>18</sup>O-label is not randomized (*cf.* also Scheme 4, p. 898).

5. The equilibrium of the rearrangement **10**  $\rightleftharpoons$  **11** depends on the bulkiness of the substituents R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and of the carboxyl moiety (*cf.* Table 2).

Taking into account these facts (points 1–5), the reversible (propargyl ester)/(allenyl ester) rearrangement promoted by silver(I) ions can be described as a [3<sub>s</sub>,3<sub>s</sub>]-sigmatropic reaction occurring in a silver(I)- $\pi$ -complex with the C,C triple bond in **10** and a C,C double bond in **11**. It is suggested that complex formation in **10** and **11** occurs with the  $\pi$ -bond which is not involved in the quasicyclic (containing six orbitals and six electrons) transition state of the rearrangement (Fig. 11). Thus, the rearrangement is of a type which has recently been called a charge-induced sigmatropic reaction (*cf.* [26]). Therefore, in our case, the catalysis by silver(I) ions is of a different type from that of transformations of strained cyclic molecules promoted by silver(I) ions (*cf.* [14] [16] [27]–[31]).

*Side reactions.* Whereas the rearrangement of propargyl esters **10** in presence of silver tetrafluoroborate in chlorobenzene or silver nitrate in aqueous dioxane leads to the corresponding allenyl esters **11**, the rearrangement of **10** with silver trifluoroacetate, especially in the presence of trifluoroacetic acid, results in the formation of the dienol esters **12** and **13**, which clearly are derived from **11** (see Scheme 1, p. 881).

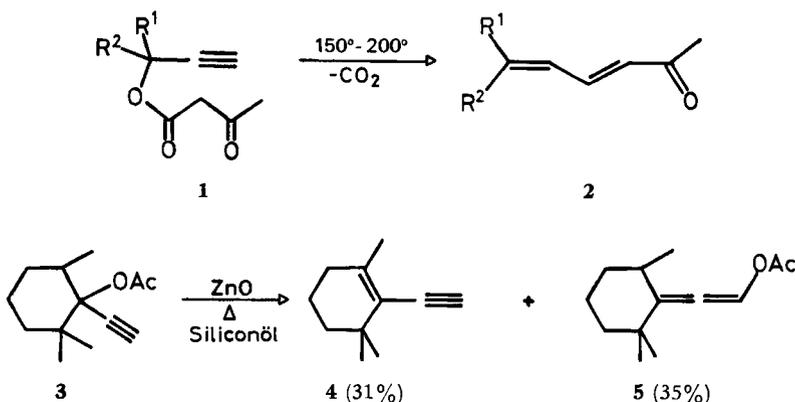
As shown by the rearrangement of **11** in the presence of *p*-nitrobenzoic acid-[carboxyl-<sup>14</sup>C], **12** and **13** arise in part from a not isolated di-*p*-nitrobenzoate (*cf.* Scheme 6, p. 905), since radioactivity is found in **12** and **13**.

## 1. Einleitung

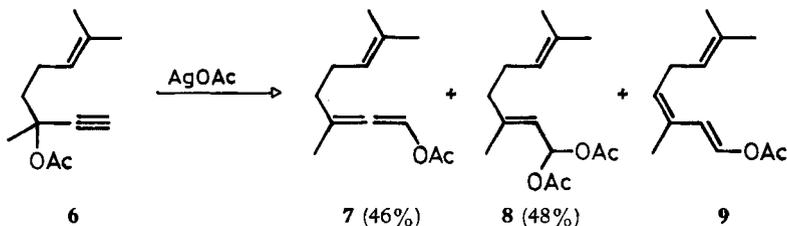
In den letzten 20 Jahren ist wiederholt über die Umlagerung von Carbonsäureestern tertiärer Propargylalkohole berichtet worden. So geben die Acetoacetate von 1,1-Dialkyl-propin-(2)-olen-(1) (**1**) beim Erhitzen auf 150–200° unter Abspaltung von Kohlendioxid zur Hauptsache  $\alpha,\beta;\gamma,\delta$ -ungesättigte Ketone vom Typ **2** (vgl. [1]).

Ähnlich wie die Acetessigester von Propargylalkoholen verhalten sich auch die entsprechenden Malonester; vgl. [2].

Im Gegensatz dazu sind die Acetate von tertiären Propargylalkoholen im angegebenen Temperaturbereich stabil; vereinzelt sind aber Umlagerungen beobachtet worden. Beispielsweise liefert die Verbindung **3** bei der Pyrolyse in Gegenwart von Zinkoxid neben dem Eliminationsprodukt **4** das Acetoxallylen **5** [3].



Die Umlagerung der Acetate wird allgemein gültig, wenn die Reaktion bei etwa 90° in Eisessig in Gegenwart von Silberacetat ausgeführt wird [4]. In siedendem Eisessig ohne Zugabe von Silbersalz sind die Acetate weitgehend stabil. Dehydrolinalylacetat (**6**) z. B. gibt unter den angeführten Bedingungen das Acetoxallylen **7** sowie das Citraldiacetat **8** und das Dienolacetat **9**. Das Diacetat **8** entsteht durch Anlagerung von Essigsäure an **7** und ist wahrscheinlich Vorläufer von **9** (vgl. Abschnitt 4).



Hydrolyse der drei Umlagerungsprodukte ergibt in guter Ausbeute Citral. Diese, von Saucy *et al.* [4] aufgefundene, allgemein anwendbare Umlagerungsreaktion gestattet in einfacher Weise die Herstellung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden und stellt die Basis für eine technische Gewinnung von Citral und Pseudojonon dar. – Silberacetat lässt sich, allerdings mit geringerer Wirksamkeit, auch durch Kupfer- und Goldsalze ersetzen [4].

Die Acetoxallylene vom Typ **5** lassen sich nur schwierig aus dem Reaktionsgemisch abtrennen und ihre Reindarstellung ist auch nur in wenigen Fällen gelungen. Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit wird eine präparative Methode zur spezifischen Gewinnung der Allenyllderivate angegeben. Inzwischen sind auch in der Steroidreihe Acetoxallylene vom Typ **5** durch Umlagerung der entsprechenden Äthynylacetate in

siedendem Aceton in Gegenwart von Silberperchlorat hergestellt worden [5] (vgl. [6] [7])<sup>3)</sup>.

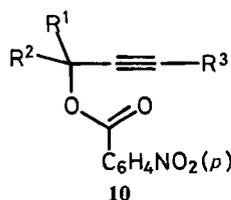
Für den Mechanismus der Propargylester-Allenylester-Umlagerung wurde ein sechsgliedriger Übergangszustand vorgeschlagen [3] [5] [6]; kritische reaktionsmechanistische Untersuchungen sind allerdings bisher nicht veröffentlicht worden.

Im folgenden wird über eine Erweiterung des Geltungsbereiches der durch Silberionen katalysierten Propargylester-Allenylester-Umlagerung sowie über mechanistische Studien berichtet. Im Bestreben, möglichst mit kristallisierten Edukten und Produkten zu arbeiten, haben wir hauptsächlich *p*-Nitrobenzoesäureester verwendet.

## 2. Geltungsbereich der Propargylester-Allenylester-Umlagerung

2.1. *Herstellung der Propargylester.* Die als Ausgangsmaterialien verwendeten *p*-Nitrobenzoyloxypropine-(1) **10** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die entsprechenden Propargylalkohole sind bis auf 1-(1'-Butinyl)-cyclohexanol-(1) in der Literatur beschrieben (vgl. exp. Teil). Dieses wurde aus dem  $\alpha$ -Tetrahydropyranyläther von 1-Äthinyl-cyclohexanol-(1) durch Äthylierung mit Lithiumamid und Äthylbromid in flüssigen Ammoniak, gefolgt von der Entfernung der Schutzgruppe, hergestellt.

Tabelle 1. *p*-Nitrobenzoyloxy-propine-(1)

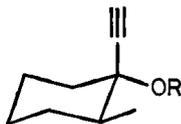


Substituenten	Nr.	Name	Smp.
R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Methyl, R <sup>3</sup> = H	<b>10a</b>	3-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)- -3-methyl-butin-(1)	127 – 128°
R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Äthyl, R <sup>3</sup> = H	<b>10b</b>	3-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)- -3-äthyl-pentin-(1)	77 – 78°
R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = Pentamethylen, R <sup>3</sup> = H	<b>10c</b>	1-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)- -1-äthinyl-cyclohexan	67 – 68°
R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = Methyl	<b>10d</b>	4-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)- -4-methyl-pentin-(2)	60 – 61°
R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Methyl, R <sup>3</sup> = <i>n</i> -Butyl	<b>10e</b>	2-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)- -2-methyl-octin-(3)	59,5– 60°
R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = Pentamethylen, R <sup>3</sup> = Äthyl	<b>10f</b>	1-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)- -1-(1'-butinyl)-cyclohexan	50 – 52° 60 – 62°
R <sup>1</sup> = Methyl, R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = H	<b>10g</b>	3-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)-butin-(1)	66 – 67°
R <sup>1</sup> = Äthyl, R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = H	<b>10h</b>	3-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)- -pentin-(1)	52 – 53°
R <sup>1</sup> = Methyl, R <sup>2</sup> = Äthyl, R <sup>3</sup> = H	<b>10i</b>	3-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)- -3-methyl-pentin-(1)	69 – 70°

<sup>3)</sup> In sehr kleinen Ausbeuten bilden sich Acetoxyallene auch beim Erhitzen von tertiären Propargylalkoholen mit Eisessig in Gegenwart von Dowex 50 oder Schwefelsäure [8].

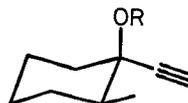
Die *p*-Nitrobenzoesäureester wurden teils mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin [9], teils mit *p*-Nitrobenzoesäure und Tosylchlorid in Pyridin [10] gewonnen. Ihre IR.-Spektren (in  $\text{CCl}_4$ ) stehen mit den angegebenen Strukturen im Einklang (s. exp. Teil, Abschnitt 2).

Ferner wurden noch *threo*- und *erythro*-1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-1-äthynyl-2-methylcyclohexan (*threo*- und *erythro*-**10j**) sowie die korrespondierenden Acetate *threo*- und *erythro*-**10k**<sup>4)</sup> hergestellt.



*threo*-**10j**: R =  $-\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2(p)$   
(Smp.  $140^\circ$ )

*threo*-**10k**: R =  $-\text{COCH}_3$



*erythro*-**10j**: R =  $-\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2(p)$   
(Smp.  $119,5^\circ$ )

*erythro*-**10k**: R =  $-\text{COCH}_3$

2.2. *Präparative Herstellung der Allenylester aus den Propargylestern.* Als Lösungsmittel für die Umlagerung der *p*-Nitrobenzoyloxy-propine-(1) **10** in die *p*-Nitrobenzoyloxy-allene **11** (vgl. Tab. 2) wählten wir vor allem Chlorbenzol, weil dieses Lösungsmittel mit den Allenylestern nicht reagieren kann und die Propargylester sich darin im Temperaturbereich von  $35$ – $95^\circ$  mit ausreichender Geschwindigkeit (15–90 Min.) umlagern. Als in Chlorbenzol lösliche Silbersalze wurden Silbertetrafluoroborat, dessen Benzolkomplex [12] sowie Silbertrifluoracetat verwendet. Geeignet für die Umlagerung zu den Allenylestern erwiesen sich namentlich die beiden erstgenannten Katalysatoren. Ohne Katalysatoren tritt selbst in siedendem Chlorbenzol keine Reaktion ein (vgl. auch Abschnitt 3.3).

Die Reaktionen wurden in  $0,16$ – $0,7\text{M}$  Chlorbenzollösung durchgeführt. Für die Umlagerung der tertiären Propargylester **10a**–**10c**, **10i** sowie *erythro*-**10j** wurden  $3$ – $5$  mol-%  $\text{AgBF}_4$  verwendet; *threo*-**10j** reagiert wesentlich langsamer, so dass hier ca.  $30$  mol-%  $\text{AgBF}_4$  zugesetzt wurden. Die Umlagerung der 3,3-Dialkyl-3-(*p*-nitrobenzoyloxy)-propine-(1) **10a**–**c** und **10i** ist weitgehend irreversibel. Unabhängig davon, ob man von *threo*- oder *erythro*-**10j** ausgeht, resultiert bei  $42^\circ$  und thermodynamischer Kontrolle ein Gemisch aus  $48 \pm 2\%$  *threo*-Allen **11j**,  $48 \pm 2\%$  *erythro*-Allen **11j**,  $2,2 \pm 0,4\%$  *threo*-**10j** und  $1,65 \pm 0,50\%$  *erythro*-**10j** (vgl. Abschnitt 3.2). Die Umlagerung dieser Propargylester ist also, allerdings nur zu einem sehr geringen Ausmass, reversibel ( $\Delta G_{42^\circ}^\circ \sim -2$  kcal/mol).



*threo*-**11j**: R =  $-\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2(p)$

*threo*-**11k**: R =  $-\text{COCH}_3$

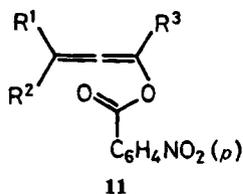


*erythro*-**11j**: R =  $-\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2(p)$

*erythro*-**11k**: R =  $-\text{COCH}_3$

Für die Umwandlung der 3-Monoalkyl-3-(*p*-nitrobenzoyloxy)-propine-(1) **10g** und **10h** erwies sich der  $\text{AgBF}_4$ -Benzolkomplex (10 mol-%) als vorteilhaft. Aus **10g** resul-

<sup>4)</sup> Bezüglich der Konfigurationszuordnung der beiden stereoisomeren Cyclohexanole siehe [11].

Tabelle 2. *p*-Nitrobenzoyloxy-allene

Substituenten	Nr.	Name	Smp., Ausbeute	Lösungs- mittel	a)	$\Delta G^0$ (kcal/ mol)
$R^1 = R^2 = \text{Methyl}$ $R^3 = \text{H}$	<b>11 a</b>	1-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)- -3-methyl-butadien-(1, 2)	112–113,5° 62% <sup>b)</sup>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	–	–
$R^1 = R^2 = \text{Äthyl}$ , $R^3 = \text{H}$	<b>11 b</b>	1-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)- -3-äthyl-pentadien-(1, 2)	84–85° 67,5%	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	–	–
$R^1, R^2 = \text{Penta-}$ $\text{methylen}, R^3 = \text{H}$	<b>11 c</b>	1-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)- -2-cyclohexyliden-äthen	114–115° 64,5% <sup>b)</sup>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	–	–
$R^1 = R^2 = R^3 =$ Methyl	<b>11 d</b>	2-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)- -4-methyl-pentadien-(2, 3)	76,5–77,5° 52,7% <sup>c)</sup>	Dioxan	46,6% (95,6°)	+0,10
$R^1 = R^2 = \text{Methyl}$ , $R^3 = n\text{-Butyl}$	<b>11 e</b>	2-Methyl-4-( <i>p</i> -nitro- benzoyloxy)-octadien-(2, 3)	– 20% <sup>c)</sup>	Dioxan	48,3% (75,0°)	+0,05
$R^1, R^2 = \text{Penta-}$ $\text{methylen},$ $R^3 = \text{Äthyl}$	<b>11 f</b>	1-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)- -1-äthyl-2-cyclo- hexyliden-äthen	66–67° 44% <sup>c)</sup>	Dioxan	39,5% (95,5°)	+0,31
$R^1 = \text{Methyl}$ , $R^2 = R^3 = \text{H}$	<b>11 g</b>	1-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)- -butadien-(1, 2)	77–78° 64% <sup>c)</sup>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	60,3% (95,8°)	–0,31
$R^1 = \text{Äthyl}$ , $R^2 = R^3 = \text{H}$	<b>11 h</b>	1-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)- -pentadien-(1, 2)	43–44° 44% <sup>c)</sup>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	65,6% (95,3°)	–0,47
$R^1 = \text{Methyl}$ , $R^2 = \text{Äthyl}, R^3 = \text{H}$	<b>11 i</b>	1-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)- -3-methyl-pentadien-(1, 2)	84°	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	–	–

a) % Allenylester im Gleichgewicht mit dem korrespondierenden Propargylester bei (°C).  
b) Diese Angabe bezieht sich auf verbrauchtes Ausgangsmaterial.  
c) Diese Angabe bezieht sich auf das eingestellte Gleichgewicht.

tiert dabei bei 96° ein aus  $60 \pm 1\%$  Allenylester **11 g** und  $40 \pm 1\%$  Propargylester **10 g** bestehendes Gleichgewichtsgemisch; für **10 h** betragen die entsprechenden Werte  $65,5 \pm 1\%$  bzw.  $34,5 \pm 1\%$ . Dieselben Gleichgewichtsgemische erhält man bei der Behandlung von **11 g** und **11 h** mit dem Katalysator in Chlorbenzol.

Die  $\text{AgBF}_4$ -Katalysatoren sind für die Umlagerung der 1, 3, 3-Trialkyl-3-(*p*-nitrobenzoyloxy)-propine-(1) **10 d–10 f** wenig geeignet, da sie neben der Umlagerung auch die Elimination von *p*-Nitrobenzoesäure katalysieren. Diese Ester lassen sich am besten mit Silbernitrat (10 mol-%) in 96proz. wässrigem Dioxan bei 75–95° umlagern. Bei allen drei Verbindungen bildet sich wiederum ein Gleichgewichtsgemisch aus, in welchem der Propargylester leicht überwiegt (Tab. 2). Dieselben Gleich-

gewichtsgemische resultieren auch bei Behandlung der Allenylester **11d–11f** mit Silbernitrat in wässrigem Dioxan.

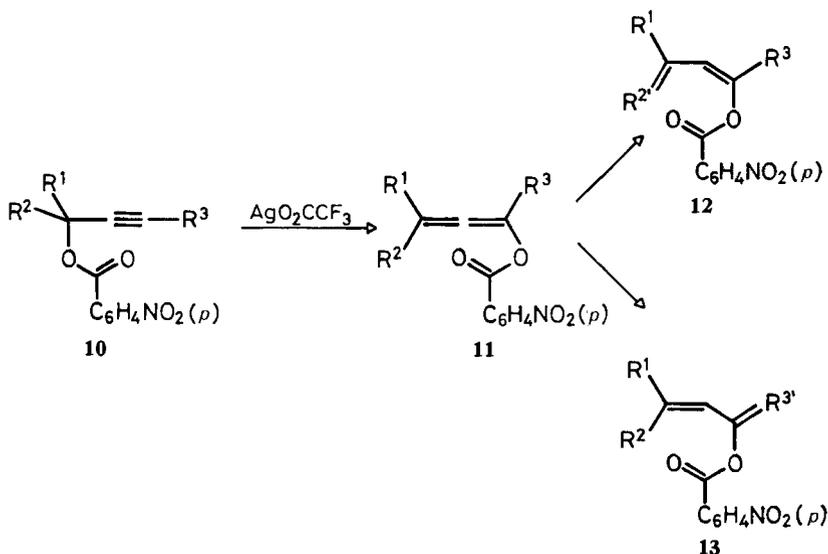
Die in der Tab. 2 aufgeführten Allenylester **11** wurden durch Chromatographie von den Propargylestern und Verunreinigungen abgetrennt; sie sind mit Ausnahme von **11e** kristallin. Das Stereoisomerengemisch aus *threo*- und *erythro*-**11j** ist ein Öl.

Die Konstitution der Allenylester **11** folgt aus Verbrennungsanalysen, IR.-Spektren (in  $\text{CCl}_4$  Allenbande bei  $1989 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ , Carbonylabsorption bei  $1738 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie NMR.-Spektren (vgl. exp. Teil, Tab. 10), die den Erwartungen entsprechen (vgl. [13]).

Wesentlich rascher als die Umlagerung der *p*-Nitrobenzoate **10j** verläuft diejenige der Acetate **10k** in Chlorbenzol, wobei für *erythro*-**10k** nur etwa 0,5 mol-% und für *threo*-**10k** 3,5 mol-%  $\text{AgBF}_4$  benötigt werden.

Silbertrifluoracetat ist als Katalysator für die Herstellung der erwähnten Allene wenig geeignet, da letztere unter diesen Bedingungen zu den Dienolestern **12** bzw. **13** isomerisiert werden (vgl. Schema 1). Diese Reaktion wird später eingehender diskutiert (vgl. Abschnitt 4).

Schema 1



### 3. Mechanismus der Propargylester-Allenylester-Umlagerung

3.1. *Intramolekulare Natur der Umlagerung.* Zur Abklärung dieser Frage wurde zunächst 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butin-(1) (**10a**) in Gegenwart von *p*-Nitrobenzoesäure-[carboxy- $^{14}\text{C}$ ] umgelagert. In einem ersten Experiment wurde dem Propargylester etwa 1 mol-% der radioaktiven *p*-Nitrobenzoesäure zugesetzt und die Umlagerung mit Silbertetrafluorborat als Katalysator bis zu einem Umsatz von 49,4% getrieben. Vor der Aufarbeitung wurden unlösliche Bestandteile – wie die Silbersalze des Acetylenesters (Acetylid) und der *p*-Nitrobenzoesäure – abfiltriert. Aus der resultierenden Lösung wurden die *p*-Nitrobenzoesäure, das nicht umgesetzte

Ausgangsmaterial **10a** und das entstandene 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butadien-(1,2) (**11a**) isoliert und bis zur konstanten Aktivität gereinigt.

Die zurückisolierte *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C] besass eine wesentlich geringere Radioaktivität als die eingesetzte *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C]. Unter der Annahme, dass keine diskriminierenden Faktoren auftreten – was sicher nur in erster Näherung der Fall ist – lässt sich aus der Aktivität der isolierten *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C] berechnen, dass 6,8% des eingesetzten Propargylesters **10a** unter Elimination von *p*-Nitrobenzoesäure reagiert haben.

Der aus der Reaktion zurückisolierte Propargylester **10a** zeigte eine Radioaktivität, der 0,43% bzw. 1,40% Aktivitätsaustausch entsprach, je nachdem ob man die Radioaktivität der ursprünglich eingesetzten bzw. der bei Abbruch der Reaktion in Lösung befindlichen *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C] der Berechnung des Aktivitätsaustausches zu Grunde legt.

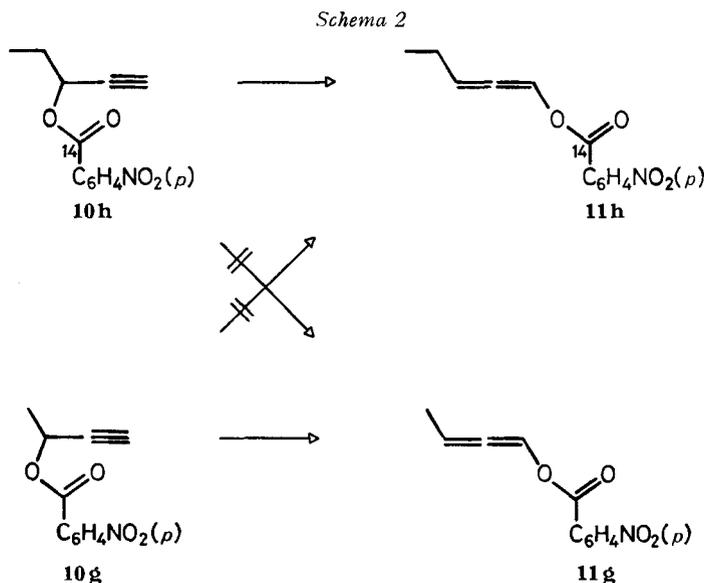
Beim Allenylester **11a** betrug der Aktivitätsaustausch 0,25% bzw. 0,82%, bezogen auf gebildeten Allenester und eingesetzte bzw. bei Abbruch des Versuches in Lösung befindliche *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C]. Dieser Versuch zeigt schon, dass bei der Umlagerung die wandernde *p*-Nitrobenzoyloxy-Gruppe nicht in Austausch mit zugesetzter radioaktiver *p*-Nitrobenzoesäure getreten ist. Der geringe Aktivitätseinbau im Ausgangsmaterial, und damit auch im Allenylester **11a**, ist vermutlich auf Umesterung zurückzuführen.

Da bei diesem Experiment nur 32% der eingesetzten Aktivität zurückerhalten wurden – der Rest befand sich in dem abfiltrierten Niederschlag, der nicht näher untersucht wurde – haben wir ein weiteres Experiment ausgeführt, in welchem die gesamte freie *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C] zurückisoliert wurde. Hiezu wurde vor der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ausgefallene *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C] durch Zugabe von Äthanol in Lösung gebracht. Die Umsetzung wurde bei diesem Versuch bis zu 55% getrieben. Aus der Aktivität der zurückisolierten *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C] ging hervor, dass in diesem Fall 2,9% des eingesetzten Propargylesters unter Elimination reagiert hatten. Der Aktivitätsaustausch für den isolierten Propargylester **10a**, bezogen auf entstandenen Allenylester und eingesetzte bzw. isolierte *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C], wurde zu 0,20% bzw. 0,21% bestimmt. Die isolierte *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C] besass 100,6%, der Propargylester **10a** 0,4% und der Allenylester **11a** 0,2% – insgesamt 101,2% – der eingesetzten Aktivität.

In einem dritten Versuch, der mit Silbertrifluoracetat als Katalysator bei 98,2° durchgeführt wurde und bei dem die Umsetzung 46,5% betrug, erfolgte die Aufarbeitung ebenfalls unter Zugabe von Äthanol. Hier hatten 14,1% des eingesetzten Propargylesters **10a** unter Elimination von *p*-Nitrobenzoesäure reagiert. Der Aktivitätsaustausch wurde in gleicher Weise wie in den beiden vorherigen Versuchen berechnet und betrug für den Propargylester **10a** 0,19% bzw. 1,12% und für den Allenylester **11a** 0,80% bzw. 4,64%. Die isolierte *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C] enthielt 17,7% der isolierte Propargylester **10a** 0,2% und der Allenylester **11a** 0,6% – insgesamt 18,5% – der eingesetzten Aktivität. Die Menge der zurückisolierten freien *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C] betrug somit nur 17,7% der erwarteten. Die restlichen 82,3% *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C] hatten sich an den gebildeten Allenylester zu einem Di-*p*-nitrobenzoat angelagert, das aber nicht isoliert wurde. Daraus erklärt sich, dass von

der eingesetzten Aktivität nur ca. 18% in Form von isolierten Produkten zurück-erhalten wurden.

Zur Erhärtung des Beweises der intramolekularen Natur dieser Umlagerung ist noch ein Kreuzversuch ausgeführt worden (Schema 2), bei welchem 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy-[carboxy-<sup>14</sup>C])-pentin-(1) (**10h**) und inaktives 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-butin-(1) (**10g**) gemeinsam im Molverhältnis 1:1 bei 75,2° in Chlorbenzol mit Hilfe des AgBF<sub>4</sub>-Benzolkomplexes bis nahe der Gleichgewichtseinstellung zwischen Allenyl- und Propargyl-ester umgelagert worden sind. Die Konzentration der beiden Propargylester betrug zu Beginn der Reaktion 0,33 mol/l. In gesonderten Versuchen wurde gezeigt, dass sich beide Propargylester mit praktisch der gleichen Geschwindigkeit umlagern. Zurückisoliert wurde in diesem Versuch das 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-butadien-(1,2) (**11g**), das sich von dem Homologen **11h** nur sehr schwer trennen liess. Nach siebzehnmaligem (!) Umkristallisieren besass das Präparat eine Aktivität, die einem Austausch von 0,11% entsprach. Die Aktivität war aber noch nicht konstant, so dass dieser Wert als obere Grenze angesehen werden muss. Aus Materialmangel konnte die Reinigung nicht weitergetrieben werden.



An der *intramolekularen* Natur der Propargylester-Allenylester-Umlagerung kann nach diesen Befunden kein Zweifel bestehen, insbesondere da auch Experimente mit (+)-**10i**-[<sup>18</sup>O] damit im Einklang stehen (vgl. den nachfolgenden Abschnitt).

3.2. *Inversion des wandernden Acylrestes, Stereochemie und Kinetik der Propargylester-Allenylester-Umlagerung.* Zum Nachweis der Inversion des wandernden Acylrestes wurde, ausgehend von *p*-Nitrobenzoylchlorid-[carbonyl-<sup>18</sup>O] mit 5,4 Atom-% <sup>18</sup>O-Gehalt<sup>5)</sup> und optisch-aktivem (+)-3-Methyl-pentin-(1)-ol-(3), das optisch-aktive (+)-**10i**-[<sup>18</sup>O] bereitet. Die Verbindung war mindestens zu 98% optisch rein und der

<sup>5)</sup> Bezüglich der <sup>18</sup>O-Bestimmungen vgl. Abschnitt 5.

massenspektrometrisch bestimmte [Carbonyl- $^{18}\text{O}$ ]-Gehalt betrug 5,4 Atom-%<sup>5</sup>). Die Verbindung wurde mit  $\text{AgBF}_4$  in Chlorbenzol bis zu ca. 50% Umsetzung umgelagert. Der zurückisolierte Propargylester besass die gleiche Drehung wie vor der Umlagerung. Auch die  $^{18}\text{O}$ -Verteilung war unverändert. Das gebildete *p*-Nitrobenzoyloxy-allen **11i**-[ $^{18}\text{O}$ ] hingegen war vollständig racemisiert. Das schwere Sauerstoffisotop lag jedoch innerhalb der Messgenauigkeit der massenspektrometrischen Analyse ausschliesslich im Alkoxyrest vor<sup>5</sup>).

Zur Bestätigung dieses Befundes wurden auch *threo*- und *erythro*-**10j**-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ] umgelagert. Der Verlauf der Reaktion ist in den Fig. 1 und 2 wiedergegeben.

Bei *threo*-**10j** wurde das nach zweistündiger Umsetzung erhaltene *p*-Nitrobenzoyloxyallen-Gemisch analysiert. Bei der *erythro*-Verbindung wurde die Umlagerung nach 0,5 Std. bzw. 5 Std. abgebrochen. In allen drei *p*-Nitrobenzoyloxyallen-Gemischen

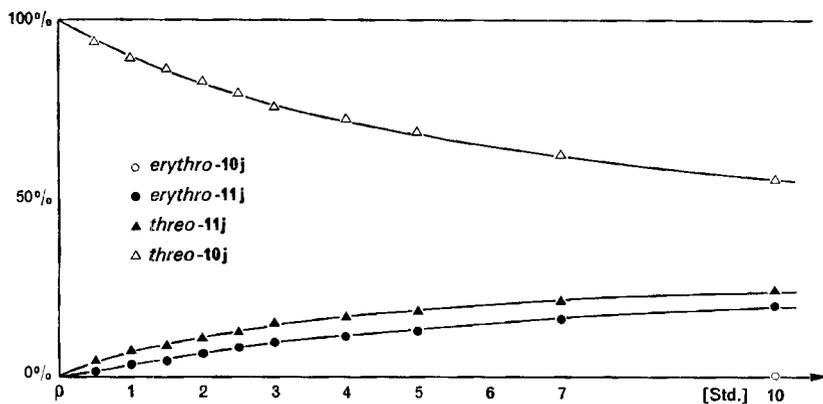


Fig. 1. Umlagerung von *threo*-1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-1-äthynyl-2-methyl-cyclohexan (*threo*-**10j**). 0,35 mmol *threo*-**10j** mit 0,01 mmol  $\text{AgBF}_4$  in 2 ml Chlorbenzol bei 42°; Halbwertszeit 12,8 Std. (s. exp. Teil 8.2.1).

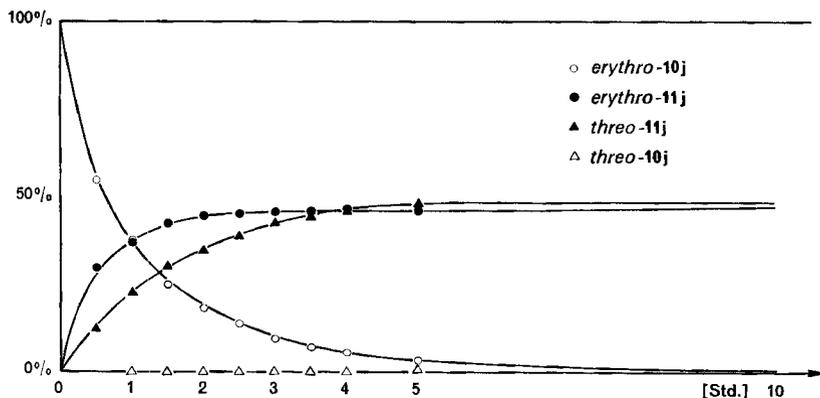


Fig. 2. Umlagerung von *erythro*-1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-1-äthynyl-2-methyl-cyclohexan (*erythro*-**10j**). 0,35 mmol *erythro*-**10j** mit 0,01 mmol  $\text{AgBF}_4$  in 2 ml Chlorbenzol bei 42°; Halbwertszeit 0,65 Std. (s. exp. Teil 8.2.1).

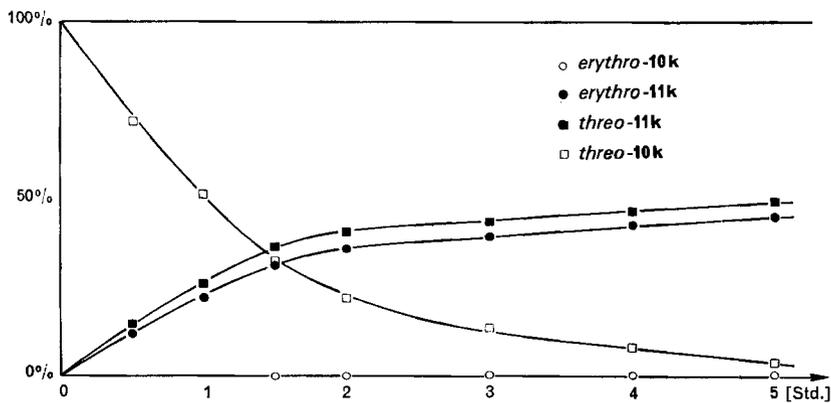


Fig. 3. Umlagerung von threo-1-Acetoxy-1-äthinyl-2-methyl-cyclohexan (threo-10k).  
0,55 mmol threo-10k mit 0,02 mmol  $\text{AgBF}_4$  in 2 ml Chlorbenzol bei 42° (s. exp. Teil 8.2.1).

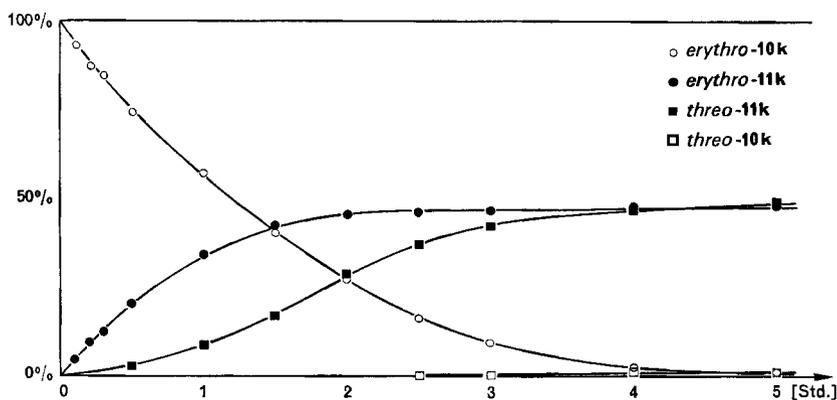


Fig. 4. Umlagerung von erythro-1-Acetoxy-1-äthinyl-2-methyl-cyclohexan (erythro-10k).  
0,55 mmol erythro-10k mit  $2,5 \cdot 10^{-6}$  mol  $\text{AgBF}_4$  in 2 ml Chlorbenzol bei 42° (s. exp. Teil 8.2.1).

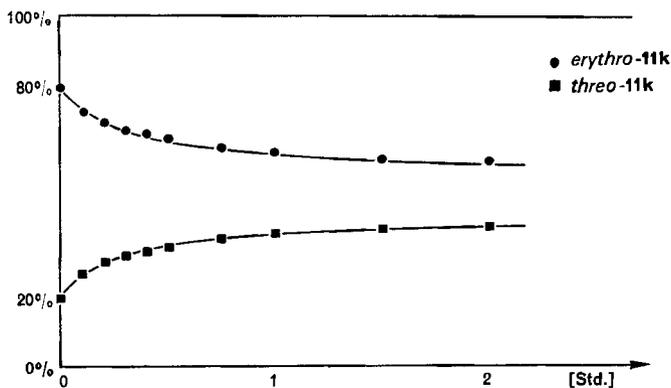


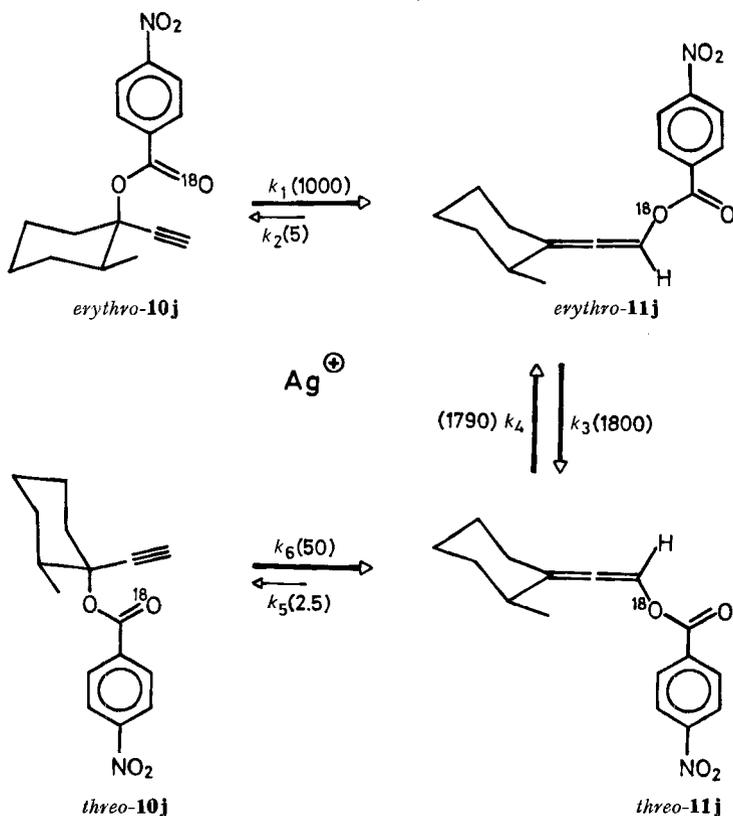
Fig. 5. Allen-Isomerisierung.

0,21 mmol Gemisch von threo-erythro-11k (1:4) mit  $3,5 \cdot 10^{-7}$  mol  $\text{AgBF}_4$  in 2 ml Chlorbenzol bei 42° (s. exp. Teil 8.2.1).

war das schwere Sauerstoffisotop nur im Alkoxysauerstoff lokalisiert. Unverändert war die  $^{18}\text{O}$ -Stellung im zurückisolierten *erythro*-**10j**-[ $^{18}\text{O}$ ] aus dem 0,5-Std.-Ansatz<sup>5)</sup>. Eine Betrachtung der Fig. 2 lehrt, dass  $\text{AgBF}_4$  im Stande ist, die zunächst entstehenden *p*-Nitrobenzoyloxyallene ineinander überzuführen (Verhältnis von *threo*- und *erythro*-**11j**-[ $^{18}\text{O}$ ] im 0,5-Std.-Versuch 0,32, im 5-Std.-Versuch 1,06). Diese Umwandlung ist *nicht* mit einer Verschiebung des schweren Sauerstoffisotops verbunden.

Ganz ähnliche Reaktionsbilder erhält man für die Umlagerung der Propargylacetate *threo*- und *erythro*-**10k** (Fig. 3 und 4). Wegen des starken Unterschiedes in den Umlagerungsgeschwindigkeiten wurden verschiedene Katalysatorkonzentrationen gewählt. Bei den Acetoxyallenen **11k** wurde die gegenseitige Isomerisierung von *threo*- und *erythro*-Form auch direkt nachgewiesen (Fig. 5). Diese durch Silberionen bewirkte Isomerisierung erfolgt so effektiv, dass im Vergleich zur Umlagerung nur sehr wenig Katalysator benötigt wird.

Die beobachteten raschen Allen-Isomerisierungen *threo*-**11j**  $\rightleftharpoons$  *erythro*-**11j** (Schema 3) und *threo*-**11k**  $\rightleftharpoons$  *erythro*-**11k** machen verständlich, dass bei der Umlagerung von (+)-**10i** nur racemisches **11i** resultiert. Auch dieser Befund wurde noch durch

Schema 3<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> In Klammern die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten.

einen weiteren Versuch verifiziert. Umlagerung von reinem (+)-3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-butin-(1) ((+)-**10g**) in Chlorbenzol mit dem  $\text{AgBF}_4$ -Benzol-Komplex führte zu vollkommen racemisiertem 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-butadien-(1,2) (( $\pm$ )-**11g**); die deutliche Reversibilität dieser Reaktion bewirkte in diesem Fall auch eine teilweise Racemisierung (28%) des (+)-3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-butins-(1) ((+)-**10g**) (vgl. exp. Teil).

Die beobachteten Befunde lassen sich gemäss Schema 3 zusammenfassen (dargestellt für *threo*- und *erythro*-**10j**-[ $^{18}\text{O}$ ]).

Aus den Messpunkten der Fig. 1 und 2 wurden relative Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung ( $[\text{Ag}]_{\text{konst.}}$ ) für die einzelnen Reaktionsschritte abgeschätzt und mit Hilfe des nachfolgenden Gleichgewichtssystems durch Iterationsrechnung solange variiert, bis die experimentell ermittelten Kurven genügend genau angenähert wurden.

$$\begin{aligned} a &= a_0 - a_0 k_1 dt + b_0 k_2 dt \\ b &= b_0 + a_0 k_1 dt - b_0 k_2 dt - b_0 k_3 dt + c_0 k_4 dt \\ c &= c_0 + b_0 k_3 dt - c_0 k_4 dt - c_0 k_5 dt + d_0 k_6 dt \\ d &= d_0 + c_0 k_5 dt - d_0 k_6 dt \end{aligned}$$

$a$  = Konzentration an *erythro*-**10j**-[ $^{18}\text{O}$ ]

$b$  = Konzentration an *erythro*-**11j**-[ $^{18}\text{O}$ ]

$c$  = Konzentration an *threo*-**11j**-[ $^{18}\text{O}$ ]

$d$  = Konzentration an *threo*-**10j**-[ $^{18}\text{O}$ ]

Bis zu 75% Umsetzung sind die Abweichungen gegenüber den experimentellen Konzentrationswerten ( $a-d$ ) nicht grösser als  $\pm 2\%$  (vgl. auch später). Diese Analyse stützt das angegebene Reaktionsschema.

Bei den angeführten Propargylester  $\rightleftharpoons$  Allenylester-Umlagerungen handelt es sich somit höchstwahrscheinlich um [3s,3s]-sigmatropische Umlagerungen, die in einem Silberkomplex ablaufen.

3.3. *Die Rolle des Silberions*. Wie bereits erwähnt, lässt sich die Propargylester  $\rightleftharpoons$  Allenylester-Umlagerung rein thermisch sowie auch durch Säurezugabe nicht bewerkstelligen. Die einzigen bisher aufgefundenen und brauchbaren Katalysatoren sind Silbersalze<sup>6)</sup>. Um die Rolle des Silberkatalysators noch weiter abzuklären, wurden weitere kinetische Messungen der Umlagerung von 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methylbutin-(1) (**10a**) mit Silbertetrafluoroborat in Chlorbenzol bei 35,6° ausgeführt.

Die Reaktion wurde anhand der zeitlichen Abnahme der Konzentration des Propargylesters **10a** verfolgt: Proben der Reaktionslösung wurden mit wässrigem Äthanol verdünnt und mit Natronlauge auf pH 7,3–7,4 titriert. Diese Neutralisation ist notwendig, da die Umlagerung des Propargylesters von einer Elimination von *p*-Nitrobenzoesäure begleitet ist (vgl. Abschnitt 3.1). Nach der Neutralisation wurde die Probe mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, wobei eine dem noch vorhandenen Propargylester äquivalente Menge Säure freigesetzt wurde, die potentiometrisch mit Natronlauge titriert wurde.

Bei der Umlagerung des Propargylesters **10a** mit Silbertetrafluoroborat beobachtet man eine rasch auftretende Trübung, die allmählich in einen Niederschlag übergeht. Dieser Niederschlag besteht zum Teil aus *p*-Nitrobenzoesäure, zum Teil aber aus dem Silbersalz (Silberacetylid) des

<sup>6)</sup> Die Wirkung der z. B. in die gleiche Kategorie gehörenden Rhodium(III)-Salze wurde noch nicht untersucht.

eingesetzten Propargylesters **10a**. Deshalb wurde der zeitliche Verlauf der Propargylester- und der Katalysatorkonzentration (gelöstes Silbersalz) analytisch bestimmt (siehe exp. Teil).

Die aus diesen Messungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung<sup>7)</sup> sind in Tab. 3 aufgeführt. Die Geschwindigkeitskonstanten sind innerhalb einer Reihe konstanter Propargylester-Anfangskonzentrationen direkt proportional der Katalysatorkonzentration.

Gemäss Tab. 3 folgt die Geschwindigkeit der Umlagerung somit näherungsweise dem Gesetz für katalytische Reaktionen 2. Ordnung ( $v = [\text{Ag-Salz}]_{\text{konst.}} \times k [\text{Propargylester}]$ ). Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt allerdings nicht ganz proportional mit der Konzentration des Propargylesters ab. Das Verhältnis der Geschwindigkeit bei hoher zu der bei niedriger Propargylesterkonzentration beträgt anstelle von 1,9

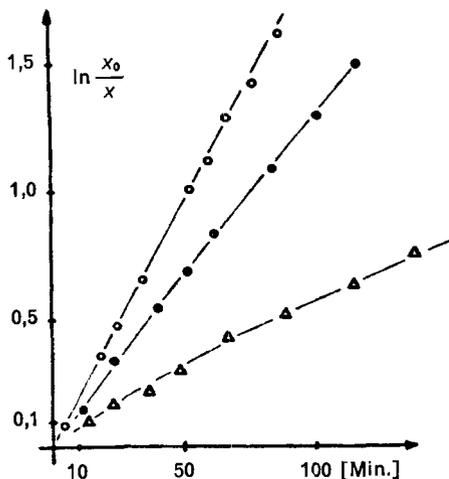


Fig. 6. Umlagerung des Propargylesters **10a** mit Silbertetrafluoroborat in Chlorbenzol bei 35,6° ( $\Delta$ ,  $\circ$ ,  $\square$  bezeichnen Versuch Nr. 1, 3 und 4, Abschnitt 8.1.3, exp. Teil).

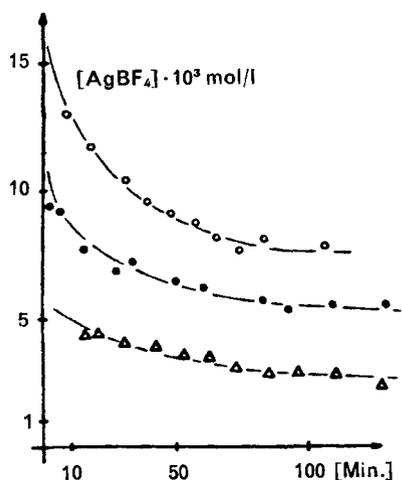


Fig. 7. Abnahme der titrimetrisch erfassbaren Katalysatorkonzentration während der Umlagerung des Propargylesters **10a** ( $\Delta$ ,  $\circ$ ,  $\square$  bezeichnen Versuch Nr. 1, 3 und 4, Abschnitt 8.1.3, exp. Teil).

nur 1,2<sup>8)</sup>). Der Befund spricht dafür, dass die Umlagerung in einem rasch und reversibel aus dem Propargylester und dem Silberion gebildeten Komplex stattfindet (vgl. z. B. [14]).

Wie aus Fig. 7 hervorgeht, bleibt die Menge des mit der Titrationsmethode erfassten, gelösten Katalysators während der Umlagerung nicht konstant. Zum Teil ist dies auf die Einstellung des unten angeführten Gleichgewichtes zurückzuführen, wodurch eine langsame Ausfällung von Silberacetylid bewirkt werden kann. Die gebil-

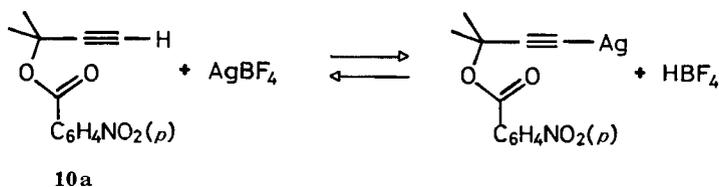
<sup>7)</sup> Die Konstanten wurden nach der Gleichung für eine Reaktion 1. Ordnung rechnerisch ermittelt und auf die Zeit  $t = 0$  extrapoliert. Die so erhaltenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den graphisch ermittelten  $k$ -Werten überein (vgl. auch Fig. 6).

<sup>8)</sup> Es wurden nur die Werte (Tab. 3) für Silberkonzentrationen  $> 10^{-3}$  mol/l berücksichtigt.

Tabelle 3. *Kinetik der Umlagerung von 3-(p-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butin-(I) (10a) in Chlorbenzol bei 35,6°*

Versuch Nr.	Anfangskonzentrationen		$k/[AgBF_4]$ ( $1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{Min.}^{-1}$ )	$k \times 10^3$ ( $\text{Min.}^{-1}$ )
	Propargylester <b>10a</b> $\text{mol/l} \cdot 10^{-3}$	Silbertetrafluoro- borat $\text{mol/l} \cdot 10^{-3}$		
1	306	5,75	1,15	6,60
2	306	11,5	1,24	14,3
3	306	11,5	1,16	13,4
4	306	17,3	1,09	18,8
5	306	17,3	1,14	19,6
6	158	5,96	1,66	9,9
7	158	5,94	1,94	11,5
8	158	11,9	1,68	19,9
9	158	11,9	1,67	19,9
10	158	15,3	1,96	30,0

dete Mineralsäure katalysiert ferner die Abspaltung von *p*-Nitrobenzoesäure aus **10a**, aber auch die Umlagerung (siehe unten); jedenfalls müssen sich verschiedene Faktoren kompensieren, da man sonst keine Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung erhalten hätte.



Die Umlagerung des Propargylesters **10a** mit Silbertrifluoracetat wird von Trifluoressigsäure beschleunigt, vermutlich durch Verschiebung des obigen Gleichgewichtes auf die linke Seite (Fig. 8). Den umgekehrten Effekt bewirkt die Zugabe von Silbercarbonat oder Silberoxid, was auf Grund des angeführten Gleichgewichtes ebenfalls verständlich wird.

Das Silbersalz des Propargylesters ist als Katalysator unwirksam. An der Umlagerung scheint vielmehr ein  $\pi$ -Komplex des Silbers beteiligt zu sein; die Umlagerung wird nämlich durch Zugabe von Cyclohexen stark gehemmt (vgl. Fig. 9).

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Lösungsmittelabhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit der durch Silbertrifluoracetat katalysierten Umwandlung von **10a** bestimmt (Tab. 4). Die Reaktion verläuft umso rascher, je grösser die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist. Dies trifft nicht zu für Benzonitril und Acetonitril, die wie Benzol mit dem Propargylester um das Silbertrifluoracetat konkurrieren können. Auch bei den substituierten aromatischen Lösungsmitteln ist eine gewisse Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit von der Gleichgewichtskonstanten der Argentierung (vgl. [15]) festzustellen.

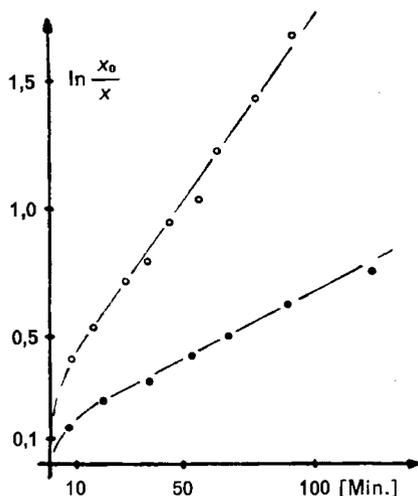


Fig. 8. Umlagerung des Propargylesters **10a** mit Silbertrifluoacetat in Chlorbenzol bei 98,2°. Die Umlagerung erfolgte im Versuch Nr. 12 (○) unter Zugabe von Trifluoressigsäure, im Versuch Nr. 11 (●) ohne Trifluoressigsäure (siehe exp. Teil, Abschnitt 8.1.3).

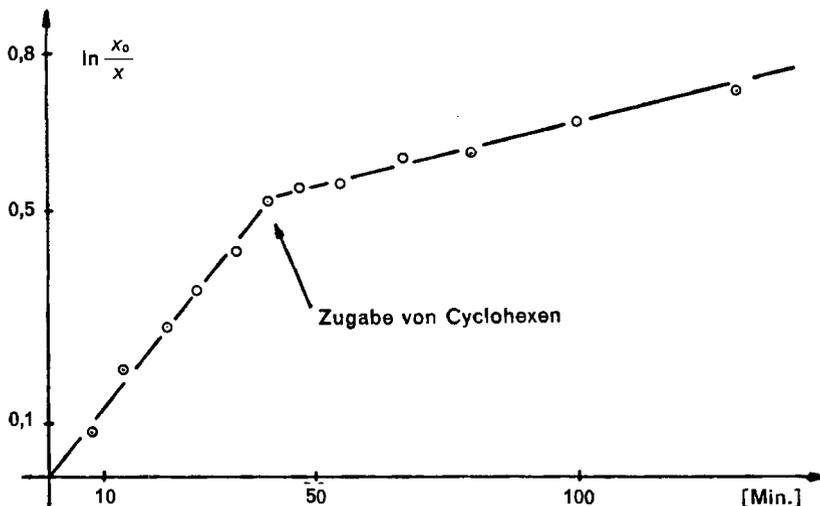


Fig. 9. Umlagerung des 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butins-(1) (**10a**) ( $c = 0,326 \text{ mol/l}$ ) mit Silber-tetrafluorborat ( $c = 13,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in Chlorbenzol bei 35,6°. Nach 40 Min. Reaktionszeit wurde Cyclohexen ( $c = 0,23 \text{ mol/l}$ ) zugegeben.

Diese Befunde sprechen ebenfalls für einen  $\pi$ -Komplex des Silbers als Reaktionskomplex der Propargylester  $\rightleftharpoons$  Allenylester-Umlagerung (vgl. 3.4).

Im weiteren wurde noch die Gleichgewichtseinstellung von 4-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentins-(2) (**10d**) und 2-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentadien-(2,3) (**11d**) in Nitrobenzol kinetisch verfolgt. Der Propargylester **10d** kann wegen der terminalen Methylgruppe kein Silbersalz bilden. Die Silberionenkonzentration wurde durch

Tabelle 4. Lösungsmittelabhängigkeit der Halbwertszeit der Umlagerung von 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butin-(1) (**10a**) mit 4,8 mol-% Silbertrifluoracetat bei 80°<sup>a)</sup>

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante $\epsilon$ (20°)	$\tau_{1/2}$ (Min.)	Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante $\epsilon$ (20°)	$\tau_{1/2}$ (Min.)
Nitrobenzol	35,7	95	<i>p</i> -Dichlorbenzol	2,67	950
Nitromethan	37,5	107	Benzol	2,28	1450
<i>o</i> -Dichlorbenzol	9,82	385	Benzonitril	26,3	1140
Chlorbenzol	5,71	694	Acetonitril	37,5	5800

<sup>a)</sup> Die Anfangskonzentration an **10a** betrug in allen Fällen 0,326 mol/l.

Flammenabsorptionsspektroskopie kontrolliert. Sie erwies sich während der Gleichgewichtseinstellung in Nitrobenzol als *konstant*. Die Konzentrationsbestimmungen von **10d** und **11d** erfolgten gas-chromatographisch.

Die Äquilibrierung **10d**  $\rightleftharpoons$  **11d** erfolgte nach der 1. Ordnung in bezug auf die Reaktanden (Fig. 10). Die Variation der Silberkonzentration bewirkte eine Änderung der Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 5) entsprechend dem Gesetz für katalytische Reaktionen 2. Ordnung; Abweichungen ergeben sich sehr wahrscheinlich vor allem wegen den äusserst kleinen Katalysatorkonzentrationen, die durch geringste Verun-

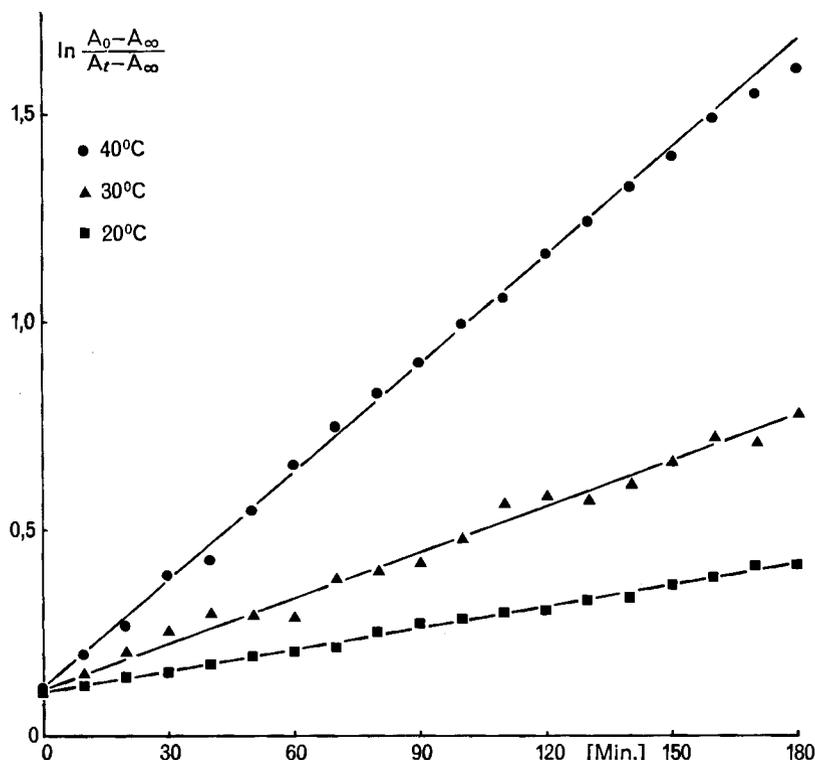


Fig. 10. Umlagerung von 4-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentin-(2) (**10d**) in Nitrobenzol bei 20°, 30° und 40° ( $[\mathbf{10d}]_0 = 0,05$  mol/l;  $[\text{AgBF}_4] = 1 \cdot 10^{-5}$  mol/l).

reinigungen des Lösungsmittels oder der Geräte entscheidend beeinflusst werden können. Der Propargylester **10d** lagert sich im Vergleich zum Propargylester **10a** (Tab. 4) wesentlich rascher um.

Tabelle 5. *Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung von 4-(p-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentin-(2) (10d) in Nitrobenzol*

Anfangs- konzentration an <b>10d</b> (mol/l)	AgBF <sub>4</sub> (mol/l)	<i>t</i> (°C)	<i>k</i> <sub>1</sub> · 10 <sup>3</sup> (Min. <sup>-1</sup> )	<i>k</i> <sub>-1</sub> · 10 <sup>3</sup> (Min. <sup>-1</sup> )
0,05	5 · 10 <sup>-6</sup>	30	0,7	1,1
0,05	1 · 10 <sup>-5</sup>	30	1,5	2,3
0,05	2 · 10 <sup>-5</sup>	30	3,3	5,0
0,05	1 · 10 <sup>-5</sup>	20	0,7	1,1
0,05	1 · 10 <sup>-5</sup>	40	3,4	5,2
0,1	1 · 10 <sup>-5</sup>	30	1,2	1,8

3.4. *Diskussion.* Die mechanistischen Befunde der durch Silberionen katalysierten Propargylester-Allenylester-Umlagerung seien, um die Diskussion zu erleichtern, nachfolgend unter den Punkten 1–5 zusammengefasst.

1. Die Propargylester-Allenylester-Umlagerungen (**10** ⇌ **11**) laufen in einem durch ein vorgelagertes Gleichgewicht gebildeten Silberkomplex mit den Substraten ab. Dafür sprechen die kinetischen Untersuchungen und die Hemmung der Umlagerungsgeschwindigkeit von **10a** in Chlorbenzol bei Zugabe von Cyclohexen. Auch durch Lösungsmittel wie Acetonitril und Benzonitril, die das Silberion komplexieren können, wird die Umlagerungsgeschwindigkeit von **10a** im Vergleich zu Lösungsmitteln mit ähnlicher Dielektrizitätskonstante aber geringerer Komplexbildungsfähigkeit, wie Nitrobenzol und Nitromethan, stark verlangsamt.

Die Annahme eines vorgelagerten Gleichgewichtes zwischen den Silberionen und dem Propargyl- bzw. Allenyl-ester wird weiterhin dadurch gestützt, dass sich Benzol-Silber(I)- und Phosphino-Silber(I)-Komplexe sehr rasch bilden [16].

Die Gleichgewichtskonstanten von Silber-Alken-, -Alkin- und -Allen-Komplexen sind auf gas-chromatographischem Wege für Silbernitrat in Äthylenglykol gemessen worden [17] (vgl. auch [18] und Tab. 6). Silber-Alkin-Komplexe sind von *Lucas et al.* eingehend untersucht und teilweise auch isoliert worden [19].

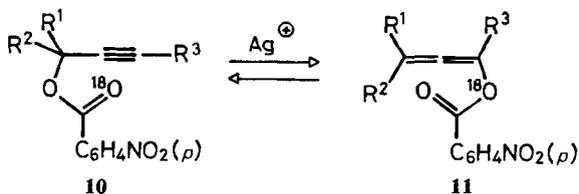
Tabelle 6. *Gleichgewichtskonstanten K<sub>1</sub> von Silbernitrat-Substrat-Komplexen in Äthylenglykol bei 40°* [17]

Substrat	K <sub>1</sub>	Substrat	K <sub>1</sub>
<i>cis</i> -Hexen-(2)	3,1	Hexin-(3)	2,6
<i>trans</i> -Hexen-(2)	0,8	Allen	0,8
Hexin-(2)	2,0	Methylallen	0,8

Wie Tab. 6 zeigt, sind *cis*-Alken-Silberkomplexe in der Regel stabiler als entsprechende Alkin-Komplexe; Silber-Allen-Komplexe scheinen ungefähr die gleiche Stabilität wie *trans*-Alken-Komplexe zu besitzen (vgl. [18]). Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass sich die Propargylester ⇌ Allenylester-Umlagerung in einem π-Kom-

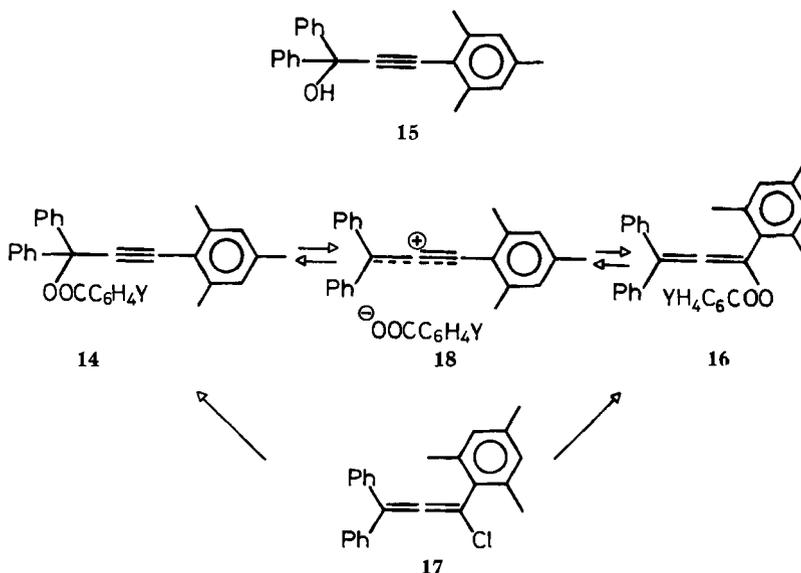
plex des Silberions mit der C,C-Dreifachbindung im Propargylester bzw. mit einer der C,C-Doppelbindungen im Allenylester abspielt. Die Hemmung der Umlagerung von **10a** durch Cyclohexen steht mit diesen Befunden in Einklang<sup>9)</sup>.

2. Die Verschiebung des Carboxylrestes bei der reversiblen Umlagerung der *p*-Nitrobenzoate **10**  $\rightleftharpoons$  **11** verläuft intramolekular. *p*-Nitrobenzoesäure-[carboxyl-<sup>14</sup>C] wird bei der Umlagerung weder im Edukt noch im Produkt eingebaut. Im Kreuzexperiment werden keine Kreuzprodukte nachgewiesen.



3. Ein internes Ionenpaar kann für die Umlagerung **10**  $\rightleftharpoons$  **11** ausgeschlossen werden, da die Carbonyl-[<sup>18</sup>O]-Markierung des Eduktes **10** im Alkoxyteil des Produktes **11** wiedergefunden wird.

Die Verhältnisse können sich bei Triphenylpropargylalkoholen offenbar ändern. Nach *Jacobs* [20] setzt sich der Benzoesäureester **14** (Y = H) des 3-Mesityl-1,1-diphenyl-propin-(2)-ols-(1) (**15**) beim Lösen in Acetonitril schon bei 0° ohne Zugabe von Katalysatoren mit dem Allenylester **16** ins Gleichgewicht. Die Reaktionskonstante  $\rho$  für die Geschwindigkeit der Allenylesterbildung aus den Propargylestern **14**, in denen der Benzoesäurerest verschiedene Substituenten Y trägt, beträgt +2,9. Ferner bildet sich bei der Umsetzung des Chlorallens **17** mit Silberbenzoat ein



<sup>9)</sup> Eine durch Silberkomplexbildung mit dem Esterteil induzierte Umlagerung erscheint unwahrscheinlich, zumal man in diesem Falle eher eine allgemeine Lewis-Säuren-Katalyse erwarten würde, was aber nicht beobachtet wird.

Gemisch aus dem Propargylester **14** und dem Allenylester **16** ( $Y = H$ ). Löst man den Alkohol **15** in 96proz. Schwefelsäure, so erhält man eine stark gefärbte Lösung, deren Elektronenspektrum ein Maximum bei 565 nm aufweist, was auf die Bildung eines Carbenium-Ions vom Typ **18** zurückgeführt werden kann. Aus diesen Gründen schlägt *Jacobs* für die Umlagerung **14**  $\rightleftharpoons$  **16** einen Ionenpaar-Mechanismus vor (vgl. auch [21]).

4. Die Umlagerung optisch aktiver Propargylester **10** führt zu racemischen Allenylestern **11**. Das Beispiel der Umlagerung von *erythro*- und *threo*-**10j**-[carbonyl- $^{18}O$ ] (vgl. Schema 3, S. 886) und von *erythro*- und *threo*-**10k** zeigt, dass die stereospezifisch gebildeten Allene *erythro*- und *threo*-**11j**-[ $^{18}O$ ] bzw. -**11k** in Gegenwart von Silberionen rasch epimerisiert werden. Die Epimerisierung von *erythro*- und *threo*-**11j**-[ $^{18}O$ ] verläuft dabei ca. zweimal bzw. viermal so rasch wie die Umlagerung der entsprechenden Propargylester **10j**. Sowohl bei der Racemisierung von **11i** als auch bei der Epimerisierung von **11j** bleibt die [ $^{18}O$ ]-Markierung im Alkoxy-Sauerstoff lokalisiert.

5. Die Lage des Gleichgewichtes der Umlagerung **10**  $\rightleftharpoons$  **11** hängt von der Raumerfüllung der Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und des *p*-Nitrobenzoesäurerestes ab (vgl. weiter unten).

Die durch Silberionen promovierte Propargylester  $\rightleftharpoons$  Allenylester-Umlagerung ist gemäss den unter den Punkten 1–5 zusammengefassten Befunden als *eine in einem Silber(I)- $\pi$ -Komplex ablaufende [3s,3s]-sigmatropische Umwandlung* zu beschreiben. Dabei erhebt sich die Frage nach der speziellen Wirkungsweise des komplexierten Silberions.

*Sterische Effekte*: Stabile Komplexe von Übergangsmetallen, insbesondere von Platin(O) und Rhodium(I) mit Acetylenen und Allenen sind gut bekannt (vgl. [18c] [22]). Aus Röntgen-Strukturanalysen ergibt sich, dass die Substituenten an der C,C-Dreifachbindung in den bisher untersuchten Acetylenkomplexen in nachfolgender Weise abgewinkelt sind [23], und dass in den Allenkomplexen das Allensystem nicht mehr gestreckt sondern abgebogen ist [24]. In beiden Fällen sind die komplexierten  $\pi$ -Bindungen beträchtlich aufgeweitet.



Falls diese Abwinkelungen auch bei den Silber(I)-Komplexen auftreten, könnte dadurch die Ausbildung eines quasi-cyclischen Übergangszustandes für die [3s,3s]-Umlagerung erleichtert werden. Auch die möglichen  $\pi$ -Bindungsaufweitungen spielen sicher eine Rolle.

*Orbital-Effekte*: Für den Übergangszustand der Umlagerung **10**  $\rightleftharpoons$  **11** sind zwei verschiedene Anordnungen **A** (Fig. 11) und **D** (Fig. 12) des Silberions denkbar. Bei **A** dienen zur Bindung des Silberions jene Orbitale des Acetylen- bzw. Allen-Systems, die nicht an der C,O-Bindungs-Lösung und -Bildung beteiligt sind (weisse Orbitale). Das Silberion komplexiert also mit der zu den 6 am Umlagerungsprozess beteiligten (und mit 6 Elektronen besetzten) Orbitalen orthogonal stehenden  $\pi$ -Bindung. Der Übergangszustand **A** kann durch zwei quasi-allylische Hälften (Carboxyl- und Propargyl-pseudoradikal) beschrieben werden, die suprafacial zueinander stehen. Die

Propargylester-Allenylester-Umlagerung entspricht damit weitgehend der thermischen  $[3s,3s]$ -Umlagerung von Carbonsäure-allylestern, die allerdings erst oberhalb  $300^\circ$  mit vergleichbarer Geschwindigkeit abläuft [25]. Gemäss **A** übt das Silberion nur einen «polarisierenden» Effekt auf die  $[3s,3s]$ -Umlagerung aus. Die Einführung der positiven Ladung führt zu einer Herabsetzung der Aktivierungsenergie des sigma-tropischen Umlagerungsprozesses. Es handelt sich somit um eine Art Reaktionstyp, den wir als ladungsinduzierte Umlagerung bezeichnet haben [26].

Im Gegensatz zu dem hier beschriebenen Umlagerungsmodus stehen andere durch Silberionen bewirkte Umlagerungen. Bei durch Silberionen promovierten Isomerisierungen von gespannten

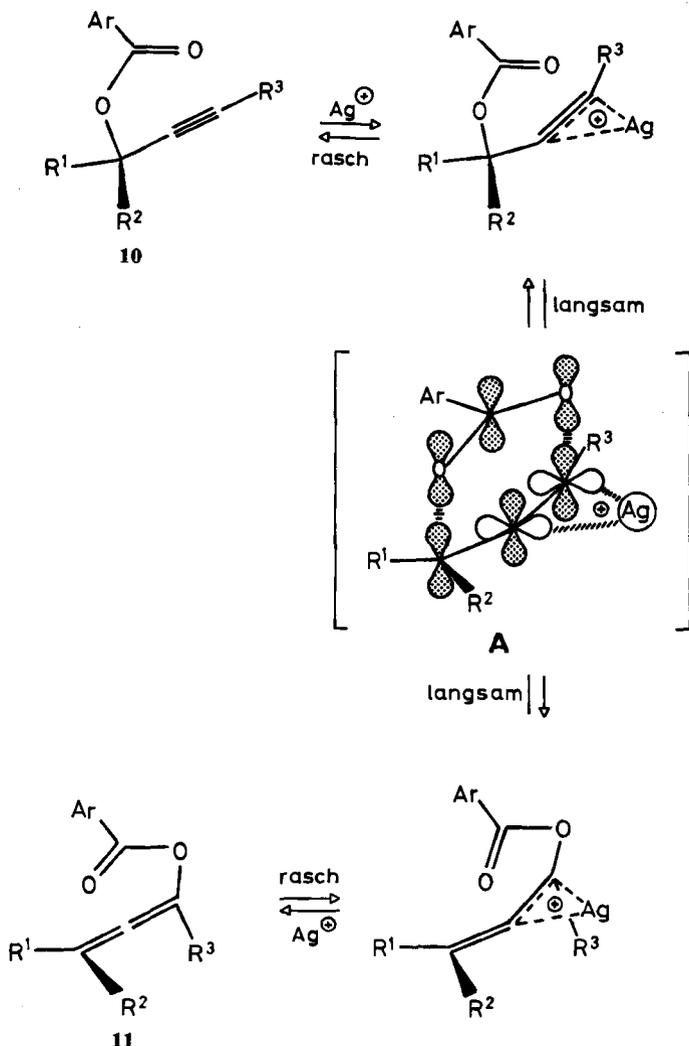
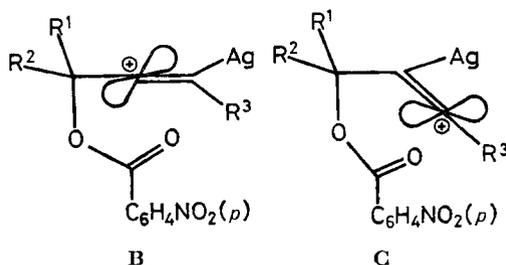


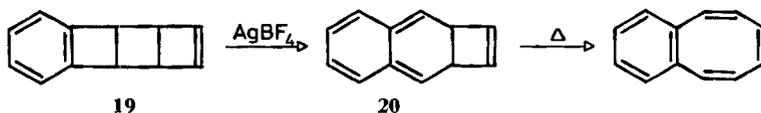
Fig. 11.  $[3s,3s]$ -Übergangszustand der durch Silberionen bewirkten Propargylester-Allenylester-Umlagerung mit orthogonaler Anordnung des Silberions.

Ringsystemen, z. B. der *Cuban* → *Cunean*-Umwandlung [27] (vgl. auch [28]) wird angenommen, dass unter heterolytischer Öffnung einer gespannten  $\sigma$ -Bindung im Substrat als Zwischenprodukte argentierte Carbenium-Ionen mit C, Ag- $\sigma$ -Bindungen auftreten (vgl. auch [14] [29] und dort zitierte Literatur). Auf unseren Fall angewendet, würde dies zu Zwischenprodukten vom Typ **B** bzw. **C**



führen. **B** ist schon wegen des linearen Propargylteiles nicht attraktiv. Bei der Umlagerung des argentierten Vinyl-Kations **C** würde ein an C(2) argentiertes Carbenium-Ion entstehen, das durch Links- oder Rechtsdrehung um 90° entlang der C(1), C(2)-Bindung zu einem an C(2) argentierten Allyl-Kation führen würde (vgl. **E** in Schema 4), das die stereochemische Integrität verloren hätte. Die Propargylester-Allenylester-Umlagerung würde damit nicht stereospezifisch verlaufen. Ein Zwischenprodukt der oben geschilderten Art **E** wird von uns für die Racemisierung bzw. Epimerisierung der chiralen Allenylester angenommen (Schema 4).

Für andere Isomerisierungen von gespannten Systemen, wie z. B. die durch Silber(I)-Ionen promovierte Ringöffnung von **19** zu **20** ist ein Mechanismus diskutiert worden, bei dem das Silberion direkt mit den am Umlagerungsvorgang beteiligten Molekolorbitalen interferiert [31]. Damit kommt es zu einer Umkehrung der Orbitalsymmetriekontrolle der thermischen Reaktion.



Im Falle der Propargylester-Allenylester-Umlagerung könnte dies zu einer [1,3]-Verschiebung des Acylrestes führen, die aber nicht beobachtet wird. Für eine [3s,3s]-Umlagerung wäre der Reaktionskomplex gemäss **D** (Fig. 12) zu formulieren. Die Beobachtung, wonach die degenerierte *Cope*-Umlagerung im Silbernitrat-Bullvalen-Komplex in Lösung eine um etwa 2,5 kcal/mol höhere Aktivierungsenergie besitzt als die im freien Bullvalen [32] – und im kristallisierten Komplex gar keine Umlagerung mehr eintritt [33] – spricht gegen Mechanismen für die Propargylester-Allenylester-Umlagerung, die Reaktionskomplexe vom Typ **D** involvieren. Diese Annahme wird noch bekräftigt durch die Tatsache, dass die Carbonsäureallylester-Umlagerung [25] durch Silberionen *nicht* promoviert wird<sup>10)</sup>.

Die im Vergleich zu den Propargylester-Allenylester-Umlagerungen raschen, durch Silberionen katalysierten *Racemisierungen* bzw. *Epimerisierungen* der *p*-Nitrobenzoyloxy- und Acetoxy-allene laufen sehr wahrscheinlich ebenfalls in Allen-Silber(I)- $\pi$ -Komplexen ab, wobei sich gemäss dem nachfolgenden Schema 4 zwei Möglichkeiten anbieten. Entweder komplexiert die durch R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> substituierte Allenbindung das

<sup>10)</sup> 2-Methyl-3-butenyl-2-*p*-nitrobenzoat wird in Chlorbenzol mit 20 mol-% Silbertetrafluoroborat während 6 Std. bei 130° nicht verändert. – Die Umlagerung von Allylcarboxylaten mit Palladium(II)chlorid in Essigsäure erfolgt über ionische Mechanismen [34].

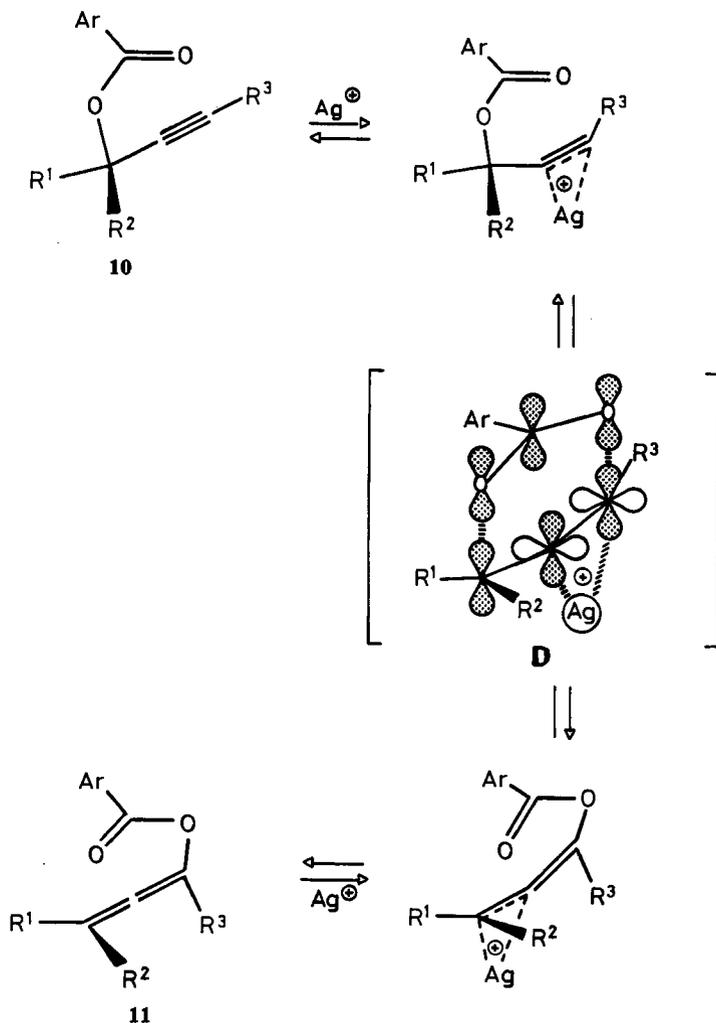
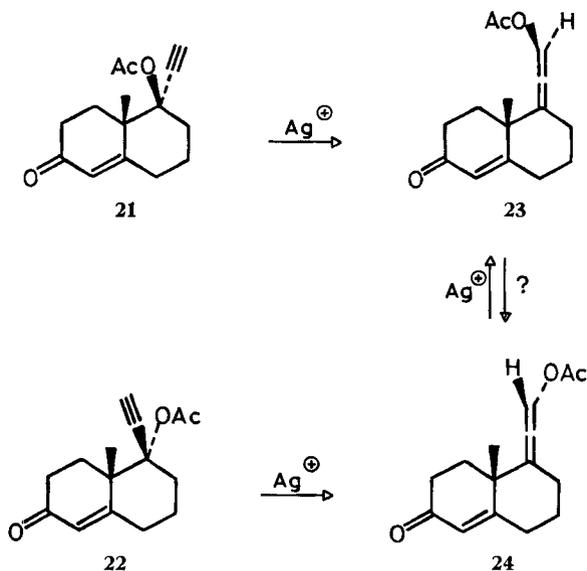


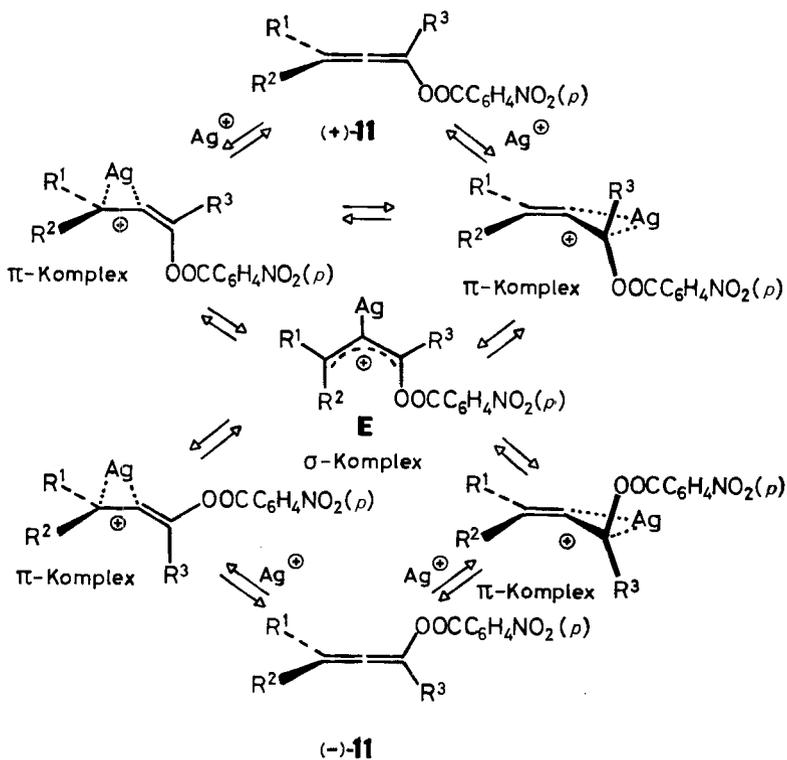
Fig. 12.  $[3s,3s]$ -Übergangszustand der durch Silberionen bewirkten Propargyl-Allenylester-Umlagerung mit «linearer» Anordnung des Silberions.

Silberion, oder die durch  $R^3, OCOAr$  substituierte Allenbindung. Der Übergang dieser  $\pi$ -Komplexe in ein C(2)-argentiertes Allyl-Kation **E** (die Konjugation des Carboxylrestes kann einen weiteren Beitrag zur Stabilität von **E** leisten) führt zur Aufhebung der stereochemischen Integrität des Allens. Ein ähnlicher Mechanismus wurde kürzlich von *Benn* [5] für die Epimerisierung von Acetoxy-Steroidallen in siedendem Aceton mit Silberperchlorat als Katalysator postuliert.

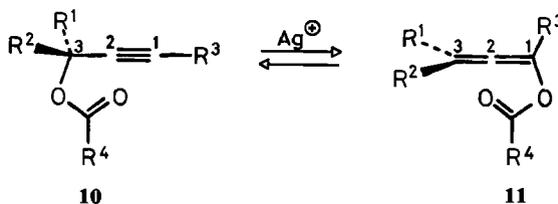
Im Gegensatz zu den Befunden von *Benn* [5] und uns stehen allerdings die Resultate einer indischen Arbeitsgruppe [6], wonach die beiden epimeren Propinylacetate **21** und **22** bei der Silberionen-katalysierten Umlagerung in Propionsäure, Buttersäure oder wässrigem Dioxan jeweils nur ein stereoisomeres, kristallines Acetoxyallen **23** bzw. **24** ergeben.



Schema 4



Die Lage des *Gleichgewichtes* der reversiblen Propargylester  $\rightleftharpoons$  Allenylester-Umlagerung (**10**  $\rightleftharpoons$  **11**) hängt in wesentlichem Masse von der Raumerfüllung der Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und des Carbonsäureteils ( $R^4 = p$ -Nitrophenyl oder Methyl) ab.

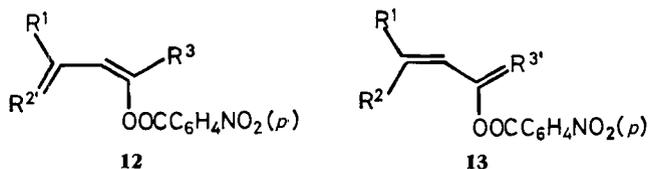


Nach Kalottenmodellen zeigen der Carboxylrest und ein Wasserstoffatom an C(1) im Allen **11** ( $R^3 = \text{H}$ ) keine grössere sterische Hinderung. Dies erklärt, dass im Falle der 3,3-Dialkyl-3-(*p*-nitrobenzoyloxy)-propine-(1) (**10a**, **b**, **c**, **i**, **j**) das Gleichgewicht weitgehend auf der Allenseite liegt, da die sterische Hinderung der Substituenten an C(3) im Edukt grösser sind als an C(3) und C(1) im Produkt. Schon die Ersetzung von  $R^1$  bzw.  $R^2$  durch Wasserstoff setzt die sterische Hinderung an C(3) im Edukt soweit herab, dass das Edukt stark am Gleichgewichtsgemisch beteiligt ist (vgl. Tab. 2; **11g**, **h**). Die Einführung von Alkylsubstituenten an C(1) und C(3) führt zu einer erheblichen sterischen Hinderung an C(1) im Produkt, so dass in diesem Falle das Gleichgewicht deutlich zugunsten der Propargylester verschoben wird (vgl. Tab. 2; **11d-f**). Man kann aus diesen Befunden schliessen, dass Ester von 1,3-Dialkyl-propin-(2)-olen-(1) sich nur noch zu einem sehr geringen Ausmass in die korrespondierenden Allenylester umlagern werden; in noch stärkerem Masse sollte dies für Ester von 1-Alkyl-propin-(2)-olen-(1) gelten.

#### 4. Nebenreaktionen der Propargylester-Allenylester-Umlagerungen: die Bildung von Dienolestern

Während die 3,3-Dialkyl-3-(*p*-nitrobenzoyloxy)-propine-(1) **10a-c** mit Silber-tetrafluoroborat in Chlorbenzol sowie die 1,3,3-Trialkyl-3-(*p*-nitrobenzoyloxy)-propine-(1) **10d-f** mit Silbernitrat in 96proz. wässrigem Dioxan die entsprechenden Allenylester liefern, führt die Behandlung dieser Verbindungen in Chlorbenzol mit Silbertrifluoracetat (10 mol-%) und Trifluoressigsäure (10 mol-%) oder mit Silbertrifluoracetat (10 mol-%) allein, wie schon erwähnt (Schema 1), bei 95° zu den Dienolestern **12** und **13**. Der Propargylester **10a** lieferte den Dienolester **12a**, die Propargylester **10d** und **10e** ergaben ein Gemisch der Dienolester **12d** und **13d** bzw. **12e** und **13e** in guter Ausbeute, während man beim Propargylester **10f** nur den Dienolester **12f** isolieren konnte (vgl. Tab. 7). Die Zugabe von Trifluoressigsäure ist zur Bildung der Dienolester nicht notwendig; bei ihrer Abwesenheit verlängert sich aber die Reaktionsdauer. Die Reaktionsprodukte liessen sich nach der üblichen Aufarbeitung durch Chromatographie an neutralem Kieselgel von Verunreinigungen abtrennen (vgl. exp. Teil).

Aus der Gruppe der 3-Alkyl-3-(*p*-nitrobenzoyloxy)-propine-(1) (**10**,  $R^1 = \text{Alkyl}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{H}$ ) wurde der Propargylester **10h** mit Silbertrifluoracetat bei 110° in Chlorbenzol zum Allenylester umgelagert, wobei sich aus dem Reaktionsgemisch unter

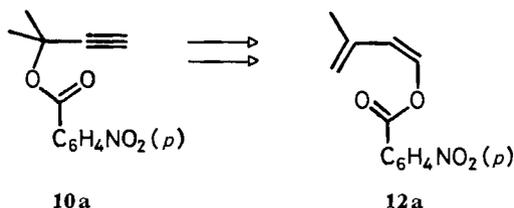
Tabelle 7. *p*-Nitrobenzoyloxy-butadiene-(1,3)

Substituenten	Nr.	Name	Smp. <sup>a)</sup>	Ausbeute <sup>a)</sup>
R <sup>1</sup> = Methyl R <sup>2'</sup> = CH <sub>2</sub> , R <sup>3</sup> = H	<b>12a</b>	1-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)- -3-methyl-butadien-(1,3)	110,5– 111,5°	20%
R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = Methyl R <sup>2'</sup> = CH <sub>2</sub>	<b>12d</b>	2-Methyl-4-( <i>p</i> -nitrobenzoyloxy)- pentadien-(1,3)	75–76°	3%
R <sup>1</sup> = Methyl R <sup>2'</sup> = CH <sub>2</sub> R <sup>3</sup> = <i>n</i> -Butyl	<b>12e</b>	2-Methyl-4-( <i>p</i> -nitrobenzoyloxy)- octadien-(1,3)	–	–
R <sup>1</sup> , R <sup>2'</sup> = CH–(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> R <sup>3</sup> = Äthyl	<b>12f</b>	1-(1'-Cyclohexenyl)-2-( <i>p</i> -nitro- benzoyloxy)-buten-(1)	94–95°	48%
R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = Methyl R <sup>2'</sup> = CH <sub>2</sub>	<b>13d</b>	2-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)- -4-methyl-pentadien-(1,3)	62,5– 63,5°	3%
R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = Methyl R <sup>2'</sup> = CH–(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<b>13e</b>	2-Methyl-4-( <i>p</i> -nitrobenzoyloxy)- octadien-(2,4)	51–52°	1%

<sup>a)</sup> Smp. und Ausbeute beziehen sich auf reine Stereoisomere.

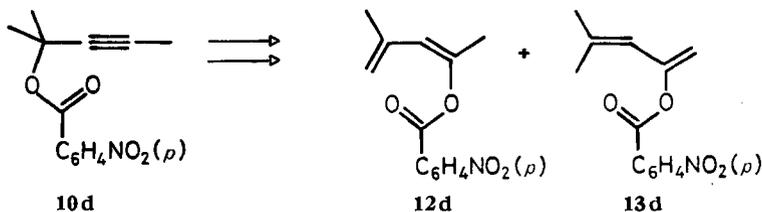
Dunkelfärbung harzige Substanzen ausschieden. Im Rohprodukt liess sich weder IR.-spektroskopisch noch dünnschichtchromatographisch ein Dienolester nachweisen.

Aus der Gruppe der 3,3-Dialkyl-3-(*p*-nitrobenzoyloxy)-propine-(1) (**10a–c**) ist nur die Umlagerung des 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butins-(1) (**10a**) untersucht worden. In 69,5% Ausbeute resultierte ein Gemisch der stereoisomeren Dienolester **12a** vom unscharfen Smp. 75–105°. Durch wiederholte Kristallisation gelang es, ein Isomeres vom Smp. 110,5–111,5° in 20% Ausbeute abzutrennen. Es gibt die erwarteten Analysenresultate; UV.- und IR.-Spektrum (s. exp. Teil, Abschnitt 4.1) entsprechen den Erwartungen für einen Dienolester **12a**; die vorhandenen Daten erlaubten nicht, dieses Isomere der *cis*- oder der *trans*-Reihe zuzuteilen. – Aus der ersten Mutterlauge liess sich durch Kristallisation aus Benzol das *cis,trans*-Isomerengemisch vom un-



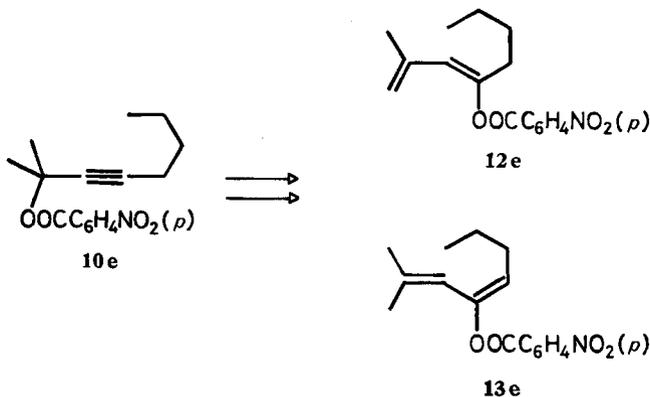
scharfen Smp. 89–103° in analysenreiner Form erhalten. Dieses besass praktisch die gleichen spektroskopischen Daten wie das reine Isomere.

Wie erwähnt, entsteht aus den *1,3,3-Trialkyl-3-(p-nitrobenzoyloxy)-propinen-(1)* **10d** und **10e** ein Gemisch aus zwei strukturisomeren Dienolestern (**12** und **13**), die sich durch die Lage der konjugierten Doppelbindung unterscheiden. Bei der Umlagerung des 4-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentins-(1) (**10d**) erhielt man ein Gemisch der beiden Dienolester 2-Methyl-4-(*p*-nitrobenzoyloxy)-pentadien-(1,3) (**12d**) und 2-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentadien-(1,3) (**13d**), das sich chromatographisch nur sehr schwer trennen liess. **12d** entstand in ca. 41%, **13d** in ca. 44% Ausbeute.



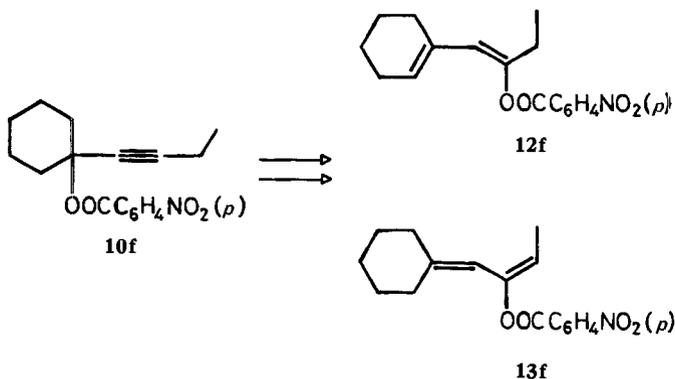
Beim Dienolester **12d** dürfte es sich wiederum um ein Gemisch von *cis,trans*-Isomeren handeln. Durch wiederholte Kristallisation erhielt man ein Isomeres (*cis*-? *trans*-?) vom Smp. 75–76° in reiner Form. Es gibt die erwarteten Analysenresultate und im UV.-Spektrum (96proz. Äthanol; vgl. exp. Teil, Abschnitt 4.2.1) ein Maximum bei 229 nm ( $\log \epsilon = 4,34$ ). Im IR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) treten die Esterbande bei 1742  $\text{cm}^{-1}$ , die Bande des konjugierten Diens bei 1678  $\text{cm}^{-1}$  und die Vinylidenbande bei 890  $\text{cm}^{-1}$  auf. Das NMR.-Spektrum (Tab. 11, exp. Teil) steht mit der Struktur des Dienolesters **12d** in Einklang.

Erst nach mehrmaligem Umkristallisieren liess sich der Dienolester **13d** rein erhalten. Die Verbindung schmilzt bei 62,5–63,5°, gibt die erwarteten Analysenresultate und zeigt im UV.-Spektrum ein Maximum bei 235 nm ( $\log \epsilon = 4,28$ ) (vgl. exp. Teil, Abschnitt 4.2.1). Im IR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) tritt die Esterbande bei 1739  $\text{cm}^{-1}$  und eine breite Bande bei 1661  $\text{cm}^{-1}$  (konjugiertes Dien) auf. In Schwefelkohlenstoff wird eine Bande bei 789  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, die vermutlich von der enolischen Vinylidengruppe stammt. Das NMR.-Spektrum (Tab. 11, exp. Teil) bestätigt die Struktur **13d**.



Die Umlagerung des 2-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-2-methyl-octins-(3) (**10e**) mit Silbertrifluoracetat (10 mol-%) in Chlorbenzol bei 95,2° führte wiederum zu einem Dienol-estergemisch. Man isolierte das 2-Methyl-4-(*p*-nitrobenzoyloxy)-octadien-(1,3) (**12e**) in 40% Ausbeute. **12e** stellt ein hellgelbes viscoses Öl dar und besteht sehr wahrscheinlich aus einem Gemisch von *cis,trans*-Isomeren. Die Struktur folgt aus der C,H-Analyse, den UV.- und IR.-Spektren (exp. Teil, Abschnitt 4.2.2) sowie dem NMR.-Spektrum (Tab. 11, exp. Teil).

Der strukturisomere Dienolester **13e** wurde als Gemisch der beiden Stereoisomeren in ca. 14% Ausbeute erhalten. Durch mehrfache Umkristallisation aus Pentan und Methanol erhielt man ein Isomeres mit einem scharfen Smp. von 51–52°. Das Isomerengemisch und das Isomere vom Smp. 51–52° gaben die erwarteten Analysenergebnisse und zeigten im UV.- und IR.-Spektrum (exp. Teil, Abschnitt 4.2.2) die erwarteten Banden. Dass es sich beim 2-Methyl-4-(*p*-nitrobenzoyloxy)-octadien-(2,4) (**13e**) um ein *cis,trans*-Isomerengemisch handelt, geht auch aus dem NMR.-Spektrum hervor (vgl. Tab. 11, exp. Teil): Die Vinylregion enthält zwei breite Signale für das Proton an C(3) bei 5,68 und 5,57 ppm (im Verhältnis ca. 1:2) sowie zwei Triplette bei 5,18 und 5,10 ppm für das Proton an C(5); die Aromatenregion ist im Gegensatz zu der aller anderen Verbindungen komplexer Natur.



Die Behandlung von 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-1-(1'-butynyl)-cyclohexan (**10f**) mit 10 mol-% Silbertrifluoracetat in Chlorbenzol bei 95,5° führte zu einem Produkt, das im Dünnschichtchromatogramm nur *einen* Fleck zeigte. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel und danach durch Kristallisation aus Äthanol und Methanol gereinigt. Man erhielt in 48% Ausbeute 1-(1'-Cyclohexenyl)-2-(*p*-nitrobenzoyloxy)-buten-(1) (**12f**) vom Smp. 94–95°. Die Struktur dieses Produktes ergab sich aus der C,H-Analyse, den UV.- und IR.-Daten (s. exp. Teil, Abschnitt 4.2.3) sowie aus dem NMR.-Spektrum (Tab. 11, exp. Teil).

Die im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreite Mutterlauge gab IR.- und NMR.-Spektren, die noch auf die Anwesenheit von **13f** hinwiesen (vgl. exp. Teil).

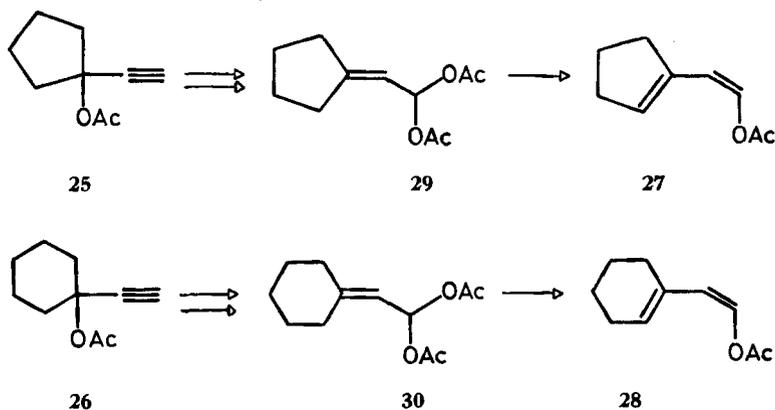
Die beschriebenen Isomerisierungsreaktionen nehmen ihren Ausgang bei den *Allenylestern* **11** und haben mit dem Silberkatalysator als solchem nichts zu tun, was aus folgenden Beobachtungen hervorgeht:

1. Bei der Umlagerung des 4-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentins-(2) (**10d**) ( $1 \times 10^{-3}$  mol) mit Silbertrifluoracetat liess sich nach 5 Min. im IR.-Spektrum des Reaktionsproduktes neben der Acetylenbande ( $-C\equiv C-$ ) bei  $2262\text{ cm}^{-1}$  die Allenbande ( $>C=C=C<$ ) bei  $1996\text{ cm}^{-1}$  nachweisen. Nach 40 Min. war die Acetylenbande nur noch sehr schwach ausgeprägt, die Allenbande hingegen noch deutlich sichtbar; zusätzlich erschien bei  $1661\text{ cm}^{-1}$  eine neue Bande, die den konjugierten Dienen **12d** und **13d** zugeschrieben werden kann. Nach 180 Min. waren Allenyl- bzw. Propargylester-IR.-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar, statt dessen wies das IR.-Spektrum eine intensive Dienolester-Bande auf.

2. Beim Erwärmen des Allenylesters 2-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentadien-(2,3) (**11d**) mit 10 mol-% *p*-Nitrobenzoesäure bzw. Trifluoressigsäure bildete sich das Gemisch der beiden Dienolester 2-Methyl-4-(*p*-nitrobenzoyloxy)-pentadien-(1,3) (**12d**) und 2-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentadien-(1,3) (**13d**). Mit Trifluoressigsäure trat diese Isomerisierung sehr rasch ein.

3. Unter den gleichen Bedingungen (Chlorbenzol, 10 mol-% *p*-Nitrobenzoesäure bzw. 10 mol-% Trifluoressigsäure, Erwärmen) wurde 4-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentins-(2) (**10d**) nicht in die Dienolester **12d** und **13d** umgelagert. Mit Trifluoressigsäure trat teilweise Elimination von *p*-Nitrobenzoesäure auf. Ansonsten konnte man nur unverändertes Ausgangsmaterial nachweisen.

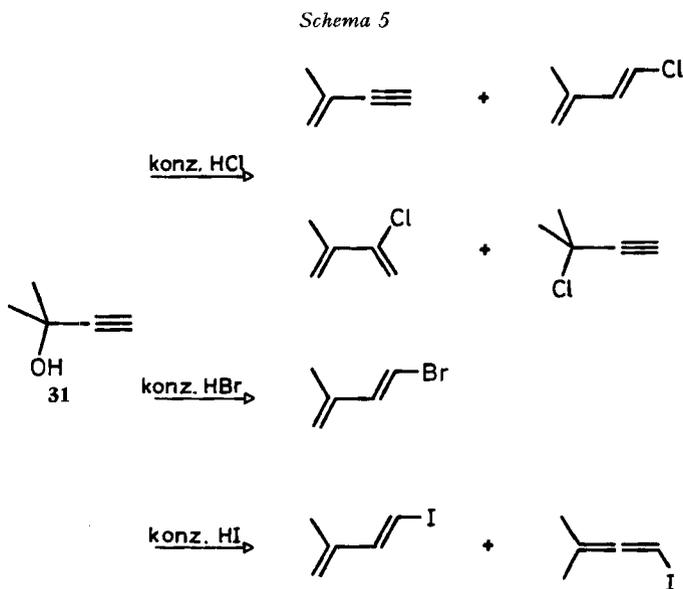
Saucy *et al.* [4] haben beobachtet, dass 1-Äthynyl-1-acetoxy-cyclopentan (**25**) und 1-Äthynyl-1-acetoxy-cyclohexan (**26**) beim Erhitzen in Eisessig bei Gegenwart von Silberacetat zur Hauptsache die Dienolacetate **27** bzw. **28** liefern. Die Autoren nehmen an, dass diese durch sekundäre Reaktion aus den Diacetaten **29** und **30** gebildet werden. Führt man nämlich die Reaktion, statt in siedendem Eisessig, bei  $80-90^\circ$  durch, so erhält man zur Hauptsache die Diacetate **29** und **30**.



Die Bildung von Butadiensystemen aus Propargylalkoholen, wahrscheinlich *via* Allenverbindungen, ist auch von Substitutionsreaktionen her bekannt. Als Beispiel sei die Umsetzung von 2-Methyl-butin-(3)-ol-(2) (**31**) mit konz. Chlor-, Brom- und Jod-Wasserstoffsäure erwähnt [2] [35] [36] (vgl. Schema 5).

Bei den von uns untersuchten Isomerisierungen konnten Di-*p*-nitrobenzoate nicht isoliert werden. Bei manchen Versuchen, z. B. beim Erhitzen des Allenesters **11d** mit

*p*-Nitrobenzoesäure, trat jedoch im Dünnschichtchromatogramm der Fleck eines langsam wandernden Produktes auf, bei dem es sich um ein Anlagerungsprodukt von *p*-Nitrobenzoesäure an den Allenylester handeln könnte.



Dass aber auch unter unseren Umlagerungsbedingungen solche Zwischenprodukte auftreten, lässt sich durch folgende Versuche belegen (vgl. exp. Teil, Abschnitt 5.4):

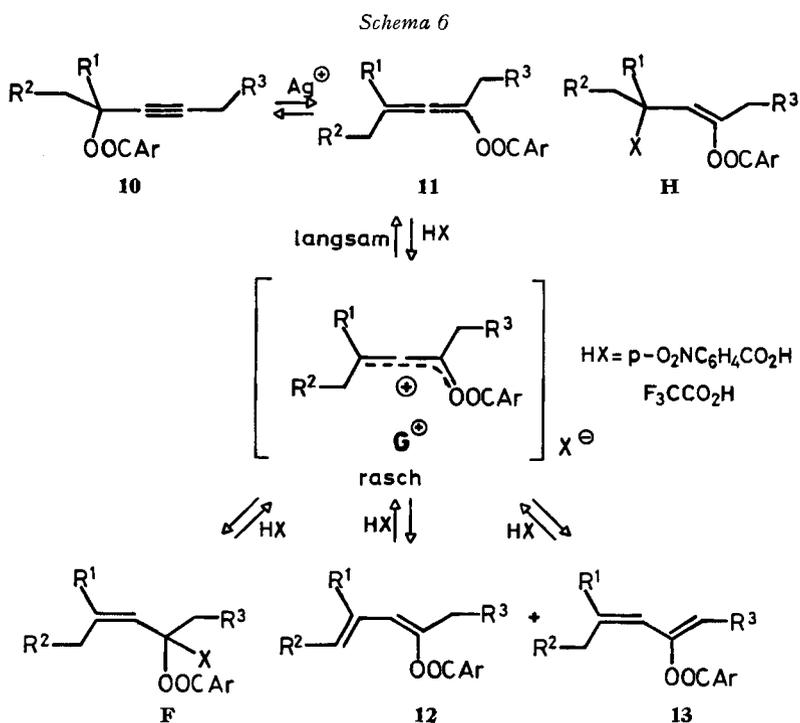
In einem ersten Experiment wurde 4-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentin-(2) (**10d**) ( $c = 0,67$  mol/l) in Gegenwart gelöster *p*-Nitrobenzoesäure-[carboxy- $^{14}\text{C}$ ] ( $c = 0,44 \times 10^{-2}$  mol/l) mit Silbertrifluoracetat ( $c = 0,067$  mol/l) in Chlorbenzol bei  $95,7^\circ$  umgelagert. Nach 3 Std. war der eingesetzte Propargylester vollständig verbraucht. Das Gemisch der Dienolester **12d** und **13d** war radioaktiv. Auf Grund der Aktivität des Dienolester-Gemisches ergibt sich ein Austausch von 55,6%, bezogen auf eingesetzte *p*-Nitrobenzoesäure-[ $^{14}\text{C}$ ] und eingesetzten Propargylester. In einem Kontrollversuch wurde unter analogen Bedingungen das Dienolester-Gemisch **12d** und **13d** ( $c = 0,67$  mol/l) mit *p*-Nitrobenzoesäure-[ $^{14}\text{C}$ ] ( $c = 0,44 \times 10^{-2}$  mol/l) und Silbertrifluoracetat ( $c = 0,067$  mol/l) 3 Std. erhitzt. Man fand jetzt einen Aktivitätsaustausch von 14,3%. Daraus folgt, dass 41% der Isomerisierungsreaktion über das Di-*p*-nitrobenzoat verlaufen sein müssen.

In einem weiteren Experiment wurde der Propargylester **10d** mit *p*-Nitrobenzoesäure-[ $^{14}\text{C}$ ] und Silbertrifluoracetat als Katalysator in Chlorbenzol bei  $95,9^\circ$  umgesetzt und die Reaktion nach 0,5 Std. abgebrochen. Die isolierten Dienolester **12d** und **13d** zeigten einen Aktivitätsaustausch von 54,2% bzw. 52,9%. Der gleichfalls zurücksolierte Propargylester **10d** war schwach radioaktiv, entsprechend einem Aktivitätsaustausch von 3,4%. Diese 3,4% sind wahrscheinlich durch Umesterung des Propargylesters **10d** mit *p*-Nitrobenzoesäure-[ $^{14}\text{C}$ ] oder durch langsame Rückisomerisierung der Dienolester **12d** und **13d** via **11d** zu dem Propargylester **10d** eingeführt worden.

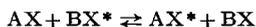
Bei Zugrundelegung der Beziehung:  $\ln(1 - x_1/x_\infty)/\ln(1 - x_2/x_\infty) = t_1/t_2$  [37] und unter Verwendung der Daten des Kontrollversuches, in welchem das Dienolester-Gemisch **12d** und **13d** mit *p*-Nitrobenzoesäure-[ $^{14}\text{C}$ ] und Silbertrifluoracetat in Chlorbenzol 3 Std. lang umgesetzt wurde,

lässt sich abschätzen, dass höchstens 2,6%<sup>11)</sup> des Aktivitätsaustausches in den Dienolestern **12d** und **13d** durch Austausch der einmal gebildeten Dienolester mit der *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C] verursacht sein können. Der Nettoaktivitätsaustausch für den Dienolester **12d** liegt daher zwischen 48,2% und 50,8%, für den Dienolester **13d** zwischen 46,9% und 49,5%. Das bedeutet, dass mindestens 50% der Reaktion über das Di-*p*-nitrobenzoat **F** (vgl. Schema 6) abgelaufen sein müssen.

Die geschilderten experimentellen Befunde lassen sich im folgenden Bildungsschema 6 für die Dienolester zusammenfassen: Addition eines Protons der Säure HX (X = Trifluoracetat oder *p*-Nitrobenzoat) an den aus dem Propargylester **10** zunächst gebildeten Allenylester **11** führt zum resonanzstabilisierten Carbenium-Ion **G**<sup>⊕</sup>. Elimination eines Protons aus **G**<sup>⊕</sup> könnte dann zu den Dienolestern **12** und **13** führen. Diese Reaktion ist zumindest als *einzig*e Bildungsweise für die Dienolester **12** und **13** auszuschliessen, da sonst in den Experimenten, bei denen HX *p*-Nitrobenzoesäure-



<sup>11)</sup> Wendet man die für eine Austauschreaktion des Typs



gültige Funktion zwischen der Zeit  $t$  und der in AX aufgetretenen prozentualen Aktivität auf die Zeitpunkte  $t_1$  und  $t_2$  an, so gelangt man zur angegebenen Beziehung, in welcher  $x_1$ ,  $x_2$  und  $x_{\infty}$  den prozentualen Aktivitätsaustausch von AX mit BX zu den Zeiten  $t_1$ ,  $t_2$  und  $t_{\infty}$  bedeuten.

Der prozentuale Aktivitätsaustausch für das Dienolester-Gemisch **12d** und **13d** beträgt nach 3 Std. Reaktionsdauer 14,3% und bei erreichter Gleichgewichtseinstellung ( $t_{\infty}$ ) 100%. Aus diesen Daten errechnet man für die Zeit  $t = 0,5$  Std. einen Aktivitätsaustausch von 2,6%.

[carboxy- $^{14}\text{C}$ ] darstellt, keine radioaktiv indizierten Dienolester **12** und **13** erhalten worden wären. Reaktion des Carbenium-Ions  $\text{G}^{\oplus}$  mit dem Anion  $\text{X}^{\ominus}$  (die in dem unpolaren Lösungsmittel vermutlich als Ionenpaar vorliegen) könnte zu **F** führen. Die Bildung von Verbindungen des Typs **H** ist aus sterischen Gründen unwahrscheinlich. Abspaltung von  $\text{HX}$  aus **F** würde bei 1,2-Elimination **13**, bei 1,4-Elimination **12** liefern.

Die Beobachtung, dass der Austausch mit zugesetzter *p*-Nitrobenzoesäure- $^{14}\text{C}$  nicht vollständig ist, kann dadurch erklärt werden, dass mit ihr die in kleinerer Menge vorhandene Trifluoressigsäure in Konkurrenz tritt. Die  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werte ( $\text{H}_2\text{O}$ ) von Trifluoressigsäure bzw. *p*-Nitrobenzoesäure sind 0,23 bzw. 3,44. Es ist daher verständlich, dass die Trifluoressigsäure eine wesentlich grössere katalytische Wirkung als die *p*-Nitrobenzoesäure besitzt. Wenn  $\text{G}^{\oplus}$  und  $\text{X}^{\ominus}$  als Ionenpaar vorliegen, so könnte auch das Zwischenprodukt **F** mit  $\text{X} = \text{Trifluoracetat}$  entstehen. Bei der nachfolgenden Elimination zu **12** und **13** wird das Trifluoracetat-Ion rascher ausgestossen als das *p*-Nitrobenzoat-Ion, so dass nur Dienolester der *p*-Nitrobenzoesäure entstehen.

Wenn auch vieles dafür spricht, dass die Isomerisierung der Allenylester **11** zu den Dienolestern **12** und **13** über **F** verläuft, so kann doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, dass sich zwischen **F** und dem Ionenpaar  $\text{G}^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$  ein rasches Gleichgewicht einstellt und die Bildung von **12** und **13** auf Protonen-Elimination aus  $\text{G}^{\oplus}$  beruht. **F** wäre dann kein direktes Zwischenprodukt, sondern nur Partner eines Nebengleichgewichtes. Unsere Experimente erlauben keine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten.

### 5. Massenspektrometrisches Verhalten der 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-propine-(1) und 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-allene

Die Massenspektren von 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-pentin-(1) (**10i**), 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-pentadien-(1,2) (**11i**) und vom *p*-Nitrobenzoesäure-methylester (**32**) sind in den Fig. 13, 14 und 15 wiedergegeben. Wie ersichtlich, ist in allen drei Verbindungen  $m/e$  150 der Basispeak, der sich durch  $\alpha$ -Spaltung zur Ester-

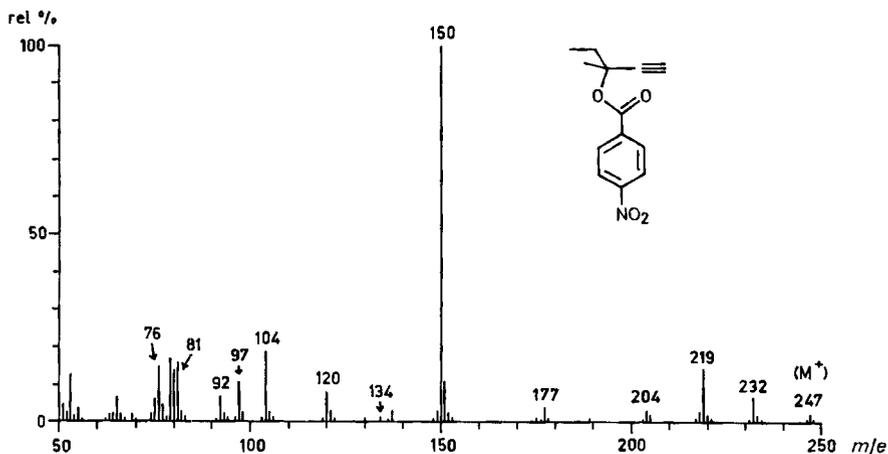


Fig. 13. Massenspektrum von 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-pentin-(1) (**10i**) (Direkteinlass ohne Zusatzheizung, Ionenquellentemp.: 190°, 70 eV)

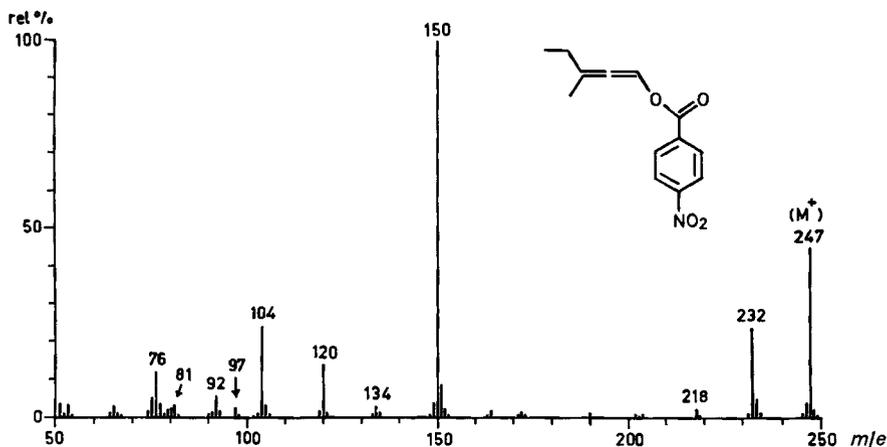


Fig. 14. Massenspektrum von 1-(p-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-pentadien-(1,2) (**11i**) (Direkteinlass ohne Zusatzheizung, Ionenquellentemp.: 190°, 70 eV)

carbonylgruppe ableitet. Dem Fragment-Ion  $m/e$  150 kann die Struktur **a** (vgl. Schema 7) zugeordnet werden. Das von anderen aromatischen Nitroverbindungen bekannte Fragmentierungsverhalten (vgl. [38]) wird auch im Spektrum des Methyl-esters **32** beobachtet:

Fragment-Ionen sind  $m/e$  134 ( $a - O$ ), 120 ( $a - NO$ ), 104 ( $a - NO_2$ ), 92 ( $a - NO - CO$ ), 76 ( $C_6H_4$ ) und 50 ( $C_6H_4 - C_2H_2$ ). Auch in den Spektren von **10i** und **11i** werden diese vom *p*-Nitrobenzoesäure-Teil sich ableitenden Ionensignale gefunden. Die elementare Zusammensetzung von **a** und der erwähnten «Satelliten-Ionen» von **a** stimmt mit der oben gegebenen Formulierung überein. Die wichtigsten Fragment-Ionen von **10i** und **11i**, ihre Summenformeln und die  $^{18}O$ -Verteilung von **10i**-[carbonyl- $^{18}O$ ] und **11i**-[alkoxy- $^{18}O$ ] sind in Tab. 8 zusammengefasst.

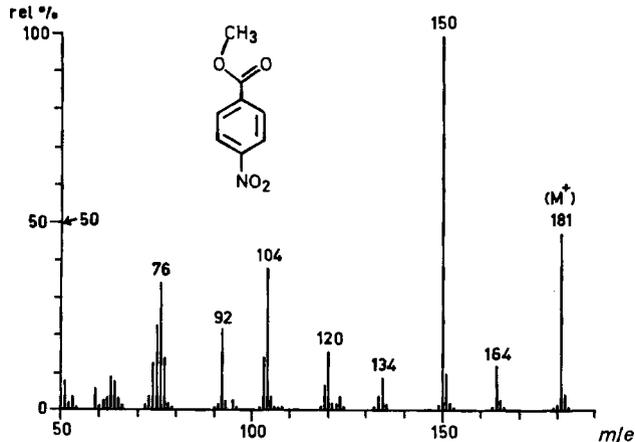
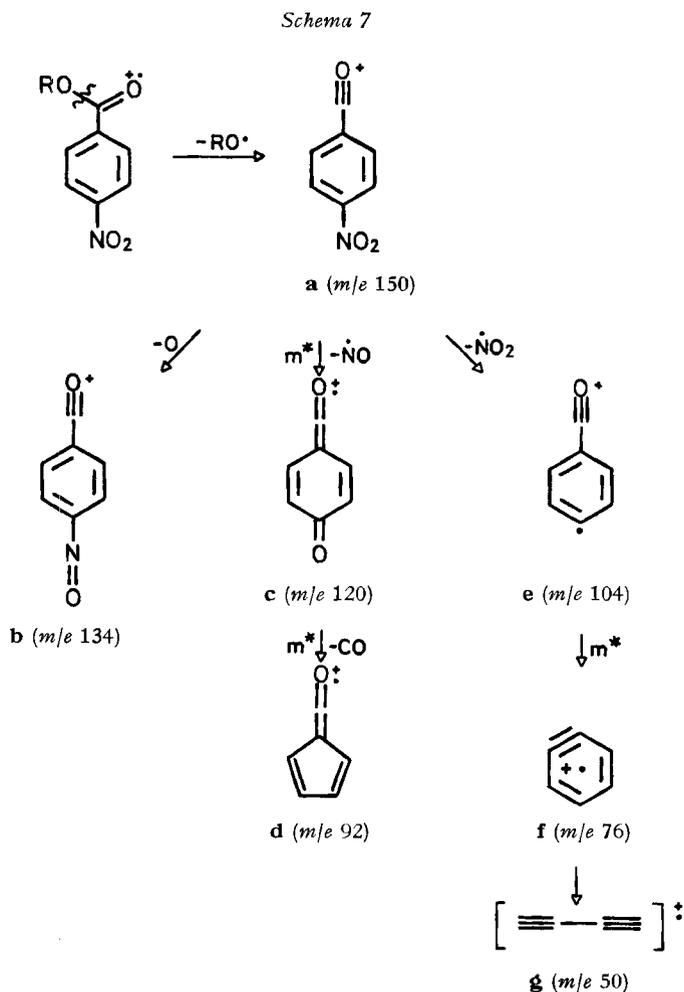


Fig. 15. Massenspektrum von *p*-Nitrobenzoesäure-methylester (**32**) (Gaseinlass, Ionenquellentemp.: 250°, 70 eV)

Auf Grund dieser Daten und des Auftretens einiger metastabiler Spitzen lässt sich für die Verbindungen **10i**, **11i** und **32** bezüglich des *p*-Nitrobenzoylrestes das nachfolgende Fragmentierungsschema (Schema 7) postulieren.



In Übereinstimmung mit dieser Formulierung enthalten die entsprechenden Ionen **a**, **c**, **e**, **d**, **f** und **g** des am Alkoxy-Sauerstoff markierten *p*-Nitrobenzoylrestes **11i** keinen schweren Sauerstoff. Verschiebungen werden jedoch beobachtet, wenn der Carbonyl-Sauerstoff in **10i** markiert ist. Die Ionen **a**, **e** und **d** enthalten schweren Sauerstoff, während die Ionen **f** und **g** erwartungsgemäss  $^{18}\text{O}$ -frei sind (der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt von **c** konnte leider nicht genau bestimmt werden). Interessant bei der Bildung von **d** (*m/e* 92) ist, dass beim Übergang von **c** nach **d** von den beiden Carbonylgruppen in **c** ausschliesslich diejenige abgespalten wird, die sich bei der Fragmentierung **a** → **c** bildet.

Tabelle 8. Wichtigste Ionen in den Massenspektren von 3-*p*-(Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-pentin-(1) (**10i**) und 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-pentadien-(1,2) (**11i**)<sup>a)</sup>

<b>10i</b> <i>m/e</i>	Summen- formel	Struktur- formel	rel. %	<sup>18</sup> O-Gehalt in <b>10i</b> - -[carbonyl- <sup>18</sup> O]	<b>11i</b> Struktur- formel	rel. %	<sup>18</sup> O- Gehalt in <b>11i</b> - -[alkoxy- <sup>18</sup> O]
247	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	M <sup>+</sup>	1	1	M <sup>+</sup>	45	1
232	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>4</sub>		6	1		24	1
219	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>		13	1		2	–
150	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	<b>a</b>	100	0,75	<b>a</b>	100	0
134	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	<b>b</b>	1	b)	<b>b</b>	3	b)
120	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<b>c</b>	7	b)	<b>c</b>	14	0
104	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O	<b>e</b>	19	1	<b>e</b>	24	0
97	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O		11	–		1	b)
92	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	<b>d</b>	6	1	<b>d</b>	6	0
81	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>		14	–		2	–
80	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>		14	–		1	–
76	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>f</b>	15	–	<b>f</b>	12	–
50	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	<b>g</b>	9	–	<b>g</b>	5	–

a) Die Zahlenangaben über den <sup>18</sup>O-Gehalt von **10i**-[carbonyl-<sup>18</sup>O] und **11i**-[alkoxy-<sup>18</sup>O] stellen abgerundete Werte dar; genaue Werte siehe Tab. 9.

b) <sup>18</sup>O-Bestimmungen infolge Überlagerung mehrerer Pike nicht möglich. Der geringe <sup>18</sup>O-Gehalt (ca. 5-Atom-%) bewirkte, dass nur intensivste und alleinstehende Signale ausgewertet werden konnten.

Der <sup>18</sup>O-Gehalt im Ion **a** aus **10i**-[carbonyl-<sup>18</sup>O] ist um ein Viertel niedriger als in den Ionen **e** und **d**, die aus **a** entstehen. Dieses aussergewöhnliche Verhalten wurde auch bei dem durch Fragmentierung von *threo*- und *erythro*-**10j**-[carbonyl-<sup>18</sup>O] (vgl. Tab. 9) gebildeten **a** gefunden und ist durch Mehrfachbestimmungen gesichert. Ein systematischer Auswertefehler kann nicht vorliegen, da aus dem Spektrum von *p*-Nitrobenzoylchlorid-[carbonyl-<sup>18</sup>O] der gleiche <sup>18</sup>O-Gehalt für die Ionen **a**, **d** und **e** ermittelt wurde (vgl. Tab. 9). Es ist deshalb anzunehmen, dass eine spezifische Fragmentierung der 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-propine-(1) (**10**) Ursache für den zu kleinen <sup>18</sup>O-Gehalt von **a** aus **10** ist. Eine der durch Silberionen katalysierten Umlagerungsreaktion **10** ⇌ **11** analoge Reaktion im Massenspektrometer, die zu einer Verminderung des <sup>18</sup>O-Gehaltes führen könnte, kann auf Grund der Spektren (vgl. Fig. 13 und 14) ausgeschlossen werden.

Der Propinteil in **10i** und der Allenteil in **11i** verhalten sich massenspektrometrisch unterschiedlich. Während das *p*-Nitrobenzoyloxy-allen **11i** im wesentlichen nur eine Methylgruppe (CH<sub>3</sub> an C(4)) verliert, werden beim *p*-Nitrobenzoyloxy-propin **10i** andere Fragmentierungen beobachtet (Schema 8): *McLafferty*-Umlagerung unter Einschluss der Estercarbonylgruppe führt zum Ion *m/e* 80 (durch  $\alpha$ -Spaltung bildet sich *m/e* 81), eine cyclische H-Verschiebung unter Beteiligung der C,C-Dreifachbindung unter Verlust von Äthylen zum Ion *m/e* 219<sup>12)</sup>.

<sup>12)</sup> Analoge H-Verschiebungen werden auch bei den anderen in dieser Arbeit untersuchten *p*-Nitrobenzoyloxy-propinen-(1) beobachtet; vgl. exp. Teil.

Tabelle 9.  $^{18}\text{O}$ -Bestimmungen an Ionen der Verbindungen **10i**-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ], **11i**-[ $^{18}\text{O}$ ], threo- und erythro-**10j**-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ], threo/erythro-**11j**-[ $^{18}\text{O}$ ] und p-Nitrobenzoylchlorid-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ]

(Angaben in mol.-% bezogen auf die korrespondierenden  $^{16}\text{O}$ -Ionen; Fehlergrenze ca.  $\pm 0,5$  mol.-%)

Ion	<b>10i</b> - [carbonyl- $^{18}\text{O}$ ]	<b>10i</b> -[ $^{18}\text{O}$ ] <sup>a)</sup>	<b>11i</b> -[ $^{18}\text{O}$ ]	threo- <b>10j</b> -[ $^{18}\text{O}$ ]	erythro- <b>10j</b> -[ $^{18}\text{O}$ ]	erythro- <b>10j</b> -[ $^{18}\text{O}$ ] <sup>b)</sup>	threo- erythro- <b>11j</b> -[ $^{18}\text{O}$ ] <sup>c)</sup>	threo- erythro- <b>11j</b> -[ $^{18}\text{O}$ ] <sup>d)</sup>	p-Nitro- benzoyl- chlorid- [carbonyl- $^{18}\text{O}$ ]
<i>M</i> <sup>+</sup>	5,4	5,3	5,6	- <sup>e)</sup>	- <sup>e)</sup>	- <sup>e)</sup>	5,4	5,4	- <sup>e)</sup>
<i>M</i> <sup>+</sup> -15	5,6	5,0	5,5	5,0	5,6	5,4	5,5	5,4	-
<i>M</i> <sup>+</sup> -28	4,9	5,2	- <sup>e)</sup>	4,6	5,3	4,9	- <sup>e)</sup>	- <sup>e)</sup>	-
<i>m/e</i> 150	3,8	3,6	0,0	2,7	2,9	2,9	0,5	0,4	5,7
<i>m/e</i> 120	- <sup>f)</sup>	- <sup>f)</sup>	0,0	- <sup>f)</sup>	- <sup>f)</sup>	- <sup>f)</sup>	- <sup>f)</sup>	- <sup>f)</sup>	- <sup>f)</sup>
<i>m/e</i> 104	5,1	- <sup>f)</sup>	0,1	4,1	3,8	4,8	0,0	0,0	5,3
<i>m/e</i> 92	4,9	4,9	0,0	- <sup>f)</sup>	- <sup>f)</sup>	- <sup>f)</sup>	- <sup>f)</sup>	- <sup>f)</sup>	4,4

<sup>a)</sup> **10i**-[ $^{18}\text{O}$ ] zurückgewonnen aus Versuch 7.4 (vgl. exp. Teil).

<sup>b)</sup> erythro-**10j**-[ $^{18}\text{O}$ ] zurückgewonnen aus Versuch 7.5.2 (vgl. exp. Teil).

<sup>c)</sup> 1:1-Gemisch aus Versuch 7.5.1 (vgl. exp. Teil).

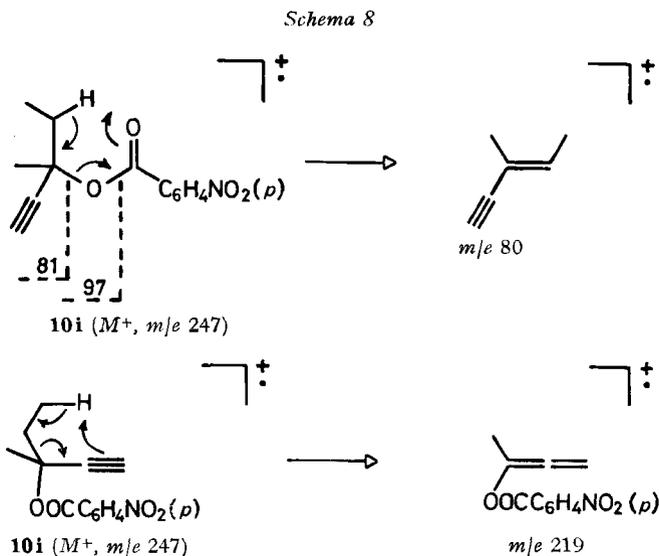
<sup>d)</sup> 1:3-Gemisch aus Versuch 7.5.2 (vgl. exp. Teil).

<sup>e)</sup> Infolge geringer Pikintensität konnte der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt nicht bestimmt werden.

<sup>f)</sup> Signale nicht vorhanden.

<sup>g)</sup> Die  $^{18}\text{O}$ -Bestimmung konnte an diesem Ion wegen Überlagerung mit Ionen anderer Struktur nicht vorgenommen werden.

Die Fragmentierung von *threo*- und *erythro*-**10j**-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ] und der Gemische von *threo*- und *erythro*-**11j**-[alkoxy- $^{18}\text{O}$ ] stimmen weitgehend mit derjenigen von **10i** bzw. **11i** überein. Sie erlauben eine eindeutige Festlegung der  $^{18}\text{O}$ -Markierung (vgl. Tab. 9). Die strukturellen Unterschiede der einzelnen Verbindungen werden durch den dominierenden Einfluss des *p*-Nitrobenzoyloxy-Restes auf die Fragmentierung nivelliert.



Zu danken haben wir Herrn Dr. G. Saucy (Nutley, USA) und Herrn Dr. R. Marbet (Basel) für wertvolle Diskussionen, ferner Herrn Prof. W. von Philipsborn und Herrn Dr. T. Winkler für NMR.-Spektren, und der mikroanalytischen Abteilung (Leitung H. Frohofer) für Analysen, IR.-Spektren und Radioaktivitätsmessungen. Sehr zu danken haben wir auch Herrn Prof. Dr. K. Grob für seine tatkräftige Hilfe bei den gas-chromatographischen Untersuchungen und Frau Katharina Kern für die grosse Hilfe bei den massenspektrometrischen Isotopenbestimmungen.

Die Arbeit wurde wieder in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

### Experimenteller Teil

**Allgemeine Bemerkungen.** – *Smp.* auf dem Kofler-Block oder dem Mettler-FP2-Gerät. – *UV.-Spektren* in 96proz. Alkohol; Extremwerte in nm (log  $\epsilon$ ). – *IR.-Spektren*, wenn nicht anders angegeben, in Tetrachlorkohlenstoff; Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ . – *NMR.-Spektren* bei 60 oder 100 MHz in Tetrachlorkohlenstoff. Resonanzpositionen in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard = 0; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *qi* = Quintett, *sex* = Sextett, *sep* = Septett, *m* = Multiplett, *br.* = breit. – *Massenspektren* (MS.) mit dem CEC-Gerät Typ 21-110B, Direkteinlass, Heizwendel, 8 KV, 70 eV; Pike in *m/e* (> 2, rel. %). Die Hochoflösungswerte wurden nach der «peak-matching»-Methode erhalten. Die  $^{18}\text{O}$ -Bestimmungen nahm man durch Vergleich der markierten mit den unmarkierten Verbindungen vor.

*Dünnschichtchromatogramme* (DC.) auf Kieselgel G oder HF<sub>254</sub> (Merck); Laufmittel, falls nicht anders angegeben, waren Benzol/Hexan-Gemische. Präparative Dünnschichtchromatogramme (präp. DC.) auf Kieselgel HF<sub>254</sub> (Merck). Sprühreagenz: 1proz. alkalische Kaliumpermanganatlösung. – *Säulenchromatographie* an Kieselgel (0,05–0,2 mm, Merck).

*Gas-Chromatographie* (GC.) mit dem C. Erba-Gerät Fractovap Modell GI (FID), Trägergas  $\text{H}_2$ , Druck 1,5 atü für *p*-Nitrobenzoate, 1,0 atü für Acetate; Ofentemperatur 200° für *p*-Nitrobenzoate,

100° für Acetate; Temperatur des Injektorblockes 250°, Detektorblocktemperatur 200°; Glaskapillarkolonne nach *Grob* [39] 46 m/0,03 mm, 6% OV 101; Einspritzmenge 0,2–1,0  $\mu$ l; quantitative Auswertung mit angeschlossenem Digitalintegrator und Zahlendrucker (*C. Erba*) oder durch Bestimmung der Fläche aus Höhe und Halbwertsbreite; für Fehlerrechnungen Kontrolle mit dem Rollplanimeter (*G. Coradi*). Für die Auswertung wurde der Mittelwert von 5 GC. verwendet. Besondere Eichkurven wurden nicht erstellt. Relative Retentionszeiten aus den Grenzwerten Chlorbenzol = 0 und Pik mit grösster Retentionszeit = 1,0.

*Abdampfoperationen* im Rotationsverdampfer bei maximal 20°/12 Torr.

### 1. Acetylen-carbinole

1.1. 2-Methyl-butin-(3)-ol-(2), 1-Äthynyl-cyclohexanol-(1), Butin-(3)-ol-(2) und 3-Methyl-pentin-(1)-ol-(3) sind Handelsprodukte. Die folgenden Acetylen-carbinole wurden nach Literaturangaben hergestellt: 3-Äthyl-pentin-(1)-ol-(3) [40], 2-Methyl-pentin-(3)-ol-(2) [41], 2-Methyl-octin-(3)-ol-(2) [42] und Pentin-(1)-ol-(3) [43].

1.2. 1-(1'-Butinyl)-cyclohexanol-(1): Zunächst wurde aus 1-Äthynyl-cyclohexanol-(1) nach der Vorschrift von *Robertson* [44] der entsprechende  $\alpha$ -Tetrahydropyranyläther hergestellt. Das Rohprodukt enthielt nach der Destillation im Hochvakuum (Sdp. 80°/0,02 Torr) noch etwas unverändertes Ausgangsmaterial. Es wurde mit Pentan/3% Aceton über 300 g Kieselgel filtriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft und im Hochvakuum bei 20° getrocknet. Ausbeute an dünn-schicht-chromatographisch einheitlichem Tetrahydropyranyläther 76 g (73%). Eine Probe wurde zur Analyse im Kugelrohr bei 0,02 Torr destilliert.

$C_{13}H_{20}O_2$  (208,29) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 75,06 H 9,72%

In einem mit Rührer, Ammoniakkühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben löste man 1,74 g Lithium (0,25 mol) in 250 ml flüss. Ammoniak, setzte wenig wasserfreies  $FeCl_3$  zu und rührte so lange, bis die tiefblaue Farbe nach hellgrau umgeschlagen war. Dann liess man 52 g 1-Äthynyl-cyclohexyl-(1)- $\alpha$ -tetrahydropyranyläther in 50 ml abs. Äther innerhalb  $\frac{1}{2}$  Std. zutropfen. Nach einstündigem Rühren setzte man langsam 32,7 g Äthylbromid in 35 ml abs. Äther zu und kühlte gleichzeitig das Reaktionsgefäss mit Aceton/Trockeneis auf  $-50^\circ$ . Nachdem das gesamte Äthylbromid zugegeben war, entfernte man das Kühlgemisch und liess unter ständigem Rühren 5 Std. bei Siedetemp. des flüss. Ammoniaks reagieren. Anschliessend setzte man 15 g Ammoniumchlorid zu, liess den Ammoniak verdampfen und versetzte danach mit 150 ml einer konz. wässr. Ammoniumchloridlösung. Nun wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalz-Lösung gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel durch Destillation über eine Kolonne befreit. Das Reaktionsprodukt löste man in 100 ml Methanol, setzte eine Spur *p*-Toluolsulfonsäure hinzu und erwärmte 30 Min. auf  $50^\circ$ . Zur Abtrennung des noch vorhandenen 1-Äthynyl-cyclohexanols-(1) versetzte man die auf  $20^\circ$  abgekühlte methanolische Lösung mit 100 ml Wasser, 200 ml Äther, 15 g Silbercarbonat und 100 ml einer 20proz. wässr. Silbernitratlösung und rührte kräftig während einer halben Stunde. Anschliessend wurde filtriert, mit Äther ausgeschüttelt und wie üblich weiter verarbeitet. Das erhaltene 1-(1'-Butinyl)-cyclohexanol-(1) wurde durch Destillation gereinigt: Sdp. 97–98°/10 Torr. Das Produkt erstarrte und zeigte einen Smp. von 39–40,5°. Es war im DC. einheitlich. Ausbeute 26,2 g (69%). NMR. (100 MHz): 2,19 (*q*, *J* = 7,5 Hz; 2H an C(3')), 2,10 (*s*; OH), 1,85–1,25 (*m*; 10H an Cyclohexanring), 1,14 (*t*, *J* = 7,5 Hz; 3H an C(4')).

$C_{10}H_{16}O$  (152,23) Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 79,04 H 10,64%

1.3. threo- und erythro-1-Äthynyl-2-methyl-cyclohexanol-(1) (vgl. [11]): In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Gas-ein- und -ableitung legte man 500 ml abs. Äther vor. Nach Kühlung auf  $-40^\circ$  bis  $-20^\circ$  setzte man 0,45 mol Natriumamid (als 50proz. Suspension in Benzol (*Fluka*)) und anschliessend 0,45 mol (53 g) reines 2-Methylcyclohexanon tropfenweise zu. Die Apparatur wurde vorher mit reinem Stickstoff gefüllt. Hierauf wurde während 24 Std. unter Rühren und Kühlen auf  $-40^\circ$  bis  $-20^\circ$  ein steter Strom von Acetylen durch die Reaktionsmischung geleitet. (Das Acetylen wurde zur Reinigung über Blaugel, Kaliumhydroxidplättchen, Calciumhypochlorit, nochmals Kaliumhydroxidplättchen und Molekularsieb geleitet.) Nach beendeter Reaktion wurde mit Stickstoff gespült und hierauf das Reaktionsgut unter starker Kühlung in 10proz. wässr. Salzsäure gegossen. Nach Ausschütteln mit Äther und üblicher Aufarbei-

tung wurde bei 12–14 Torr destilliert. Bei 47–49° destillierte unverbrauchtes Ausgangsmaterial, bei 61–69° das Gemisch des *threo*- und *erythro*-Cyclohexanols. Aus letzterem kristallisierte nach längerem Stehen ein grosser Teil der *threo*-Verbindung aus, die durch Kristallisation aus Hexan gereinigt wurde; Smp. 54°. Gemäss GC. enthielt das Präparat <1% Verunreinigungen.

*threo-Form*: IR.: 3620 (OH, frei), 3470, (OH geb.), 3310 ( $\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 2120 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ , schwach), 1089, 1057, 1029, 995, 949, 922, 859. NMR. (100 MHz): 2,38 (s; OH), 2,34 (s;  $\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 2,10–1,85 (*d*-artiges *m*; 1H an C(6)), 1,80–1,15 (*m*; 8H, Cyclohexan), 1,01 (*d*,  $J = 5,8$  Hz;  $\text{CH}_3$  an C(2)).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  (138,20) Ber. C 78,21 H 10,21% Gef. C 78,19 H 10,30%

Die Mutterlauge wurde nach Abtrennung der *threo*-Verbindung an 750 g Kieselgel mit Hexan/Äther 4:1 chromatographiert. Zuerst wurden 3,2 g reine *erythro*-Verbindung, hierauf eine Mischfraktion und schliesslich noch weitere Mengen *threo*-Produkt eluiert. – Die *erythro-Verbindung* wurde bei 68°/10 Torr destilliert. Gemäss GC. betrug der Anteil an Verunreinigungen <1%. IR.: 3620 (OH, frei), 3470 (OH, geb.), 3310 ( $\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 1151, 976, 959, 889. NMR. (100 MHz): 2,57 (br. s; OH), 2,34 (s;  $\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 2,15–1,85 (*m*; 1H an C(6)), 1,80–1,15 (*m*; 8H, Cyclohexan), 1,03 (*d*,  $J = 6,2$  Hz;  $\text{CH}_3$  an C(2)).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  (138,20) Ber. C 78,21 H 10,21% Gef. C 78,32 H 10,28%

## 2. *p*-Nitrobenzoesäureester und Essigsäureester der Acetylen-carbinole

Die Acetylen-carbinole wurden entweder nach Vorschrift von *Braude et al.* [9] mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin oder nach dem Verfahren von *Brewster & Ciotti* [10] mit *p*-Nitrobenzoesäure und *p*-Tosylchlorid in Pyridin verestert. Alle *Nitrobenzoate* zeigen im IR. Carbonylabsorption bei  $1733 \pm 3$ , die *Äthinylester* ferner die ( $\equiv\text{C}-\text{H}$ )-Bande bei  $3322 \pm 11$ ; die ( $\text{C}\equiv\text{C}$ )-Bande ist nur schwach ausgeprägt. Die an der Dreifachbindung substituierten Äthinylester zeigen die ( $\text{C}\equiv\text{C}$ )-Absorption bei  $2252 \pm 15$ .

2.1. Die nachfolgenden Ester sind schon in der Literatur beschrieben: 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butin-(1) (**10a**), 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-äthyl-pentin-(1) (**10b**), 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-1-äthynyl-cyclohexan (**10c**) [45], 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-butin-(1) (**10g**), 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-pentin-(1) (**10h**) [46] und 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-pentin-(1) (**10i**) [47]. Die Präparate wurden durch Umkristallisation in analysenreiner Form hergestellt. Für 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-pentin-(1) (**10h**), aus Methanol und Pentan umkristallisiert, fanden wir den konstanten Smp. 52–53° anstelle des in der Literatur angegebenen Smp. 65–66°. Von allen diesen im DC. einheitlichen Verbindungen liegen korrekte Analysen vor.

Nachfolgend sind noch einige MS. dieser *p*-Nitrobenzoate wiedergegeben.

**10a**. MS. (70 eV): 233 ( $M^+$ , 21), 167 (4), 150 (100), 134 (6), 121 (6), 120 (5), 104 (24), 92 (8), 83 (22), 77 (5), 76 (24), 75 (12), 74 (6), 67 (55), 66 (29), 65 (27), 64 (5), 63 (8), 62 (4), 61 (3), 55 (10), 53 (6), 52 (5), 51 (19), 50 (26); (14 eV): 233 ( $M^+$ , 27), 150 (100), 134 (10), 121 (7), 120 (5), 104 (20), 92 (11), 83 (35), 67 (100), 66 (32), 65 (41), 55 (12), 51 (15).

**10b**. MS. (70 eV): 261 ( $M^+$ , 1), 246 (3), 233 (9), 232 (5), 151 (9), 150 (100), 111 (4), 104 (16), 95 (9), 94 (17), 92 (4), 79 (5), 76 (4), 55 (8), 53 (4), 51 (3), 50 (5).

**10c**. MS. (70 eV): 273 ( $M^+$ , 0,5), 151 (14), 150 (100), 123 (5), 120 (7), 109 (7), 107 (6), 106 (40), 105 (7), 104 (17), 92 (6), 91 (19), 81 (3), 80 (3), 79 (13), 78 (7), 77 (6), 76 (12), 75 (4), 67 (8), 65 (7), 55 (6), 53 (5), 51 (4), 50 (6).

**10g**. MS. (70 eV): 219 ( $M^+$ , 29), 151 (11), 150 (100), 134 (3), 121 (6), 120 (4), 104 (22), 92 (8), 77 (4), 76 (24), 75 (14), 74 (7), 69 (10), 65 (9), 64 (4), 63 (4), 53 (51), 52 (26), 51 (13), 50 (26); (14 eV): 219 ( $M^+$ , 41), 150 (100).

**10h**. MS. (70 eV): 233 ( $M^+$ , 1), 218 (2), 205 (11), 163 (4), 151 (14), 150 (100), 120 (4), 104 (16), 92 (6), 83 (4), 76 (14), 75 (6), 67 (5), 66 (13), 65 (10), 50 (9).

**10i**. MS. (70 eV, vgl. Fig. 13): 247 ( $M^+$ , 1), 232 (6), 219 (13), 177 (3), 151 (9), 150 (100), 120 (7), 104 (19), 97 (11), 92 (6), 81 (14), 80 (14), 79 (15), 77 (5), 76 (15), 75 (5), 65 (6), 55 (3), 53 (13), 52 (3), 51 (5), 50 (9); (14 eV): 247 ( $M^+$ , 2), 232 (10), 219 (42), 205 (6), 204 (5), 177 (10), 150 (100).

Hochaufgelöste Pike im MS. von **10i**:

Gef.	Ber.	Summenformel	Gef.	Ber.	Summenformel
247,0853 ± 0,0012	247,0845	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	104,0278 ± 0,0005	104,0262	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O
232,0610 ± 0,0012	232,0610	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>4</sub>	97,0669 ± 0,0010	97,0653	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O
219,0522 ± 0,0011	219,0532	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>	92,0256 ± 0,0009	92,0262	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O
177,0790 ± 0,0009	177,0790	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	81,0705 ± 0,0008	81,0704	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>
150,0189 ± 0,0008	150,0191	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	80,0618 ± 0,0008	80,0626	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>
134,0248 ± 0,0007	134,0242	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	76,0318 ± 0,0008	76,0313	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
120,0214 ± 0,0006	120,0211	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	50,0159 ± 0,0005	50,0156	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>

2.2. Die drei folgenden Verbindungen wurden nach der Methode von Brewster & Ciotti [10] hergestellt.

4-(p-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pent-1-yn-3-ol (**10d**): Umkristallisiert aus Methanol, Smp. 60–61°, Ausbeute 82,5%.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub> (247,24) Ber. C 63,15 H 5,30 N 5,67% Gef. C 62,91 H 5,50 N 5,82%

2-(p-Nitrobenzoyloxy)-2-methyl-oct-1-yn-3-ol (**10e**): Smp. nach Umkristallisation aus Methanol: 59–60°, Ausbeute 74,5%.

MS. (70 eV): 289 (M<sup>+</sup>, 4), 247 (5), 246 (3), 232 (3), 151 (9), 150 (100), 139 (3), 123 (13), 122 (22), 120 (3), 107 (4), 104 (15), 93 (5), 92 (5), 83 (14), 81 (15), 80 (11), 79 (10), 77 (7), 76 (9), 75 (3), 69 (16), 67 (5), 65 (4), 55 (8), 53 (5), 51 (3), 50 (4).

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub> (289,32) Ber. C 66,42 H 6,62 N 4,84% Gef. C 66,49 H 6,77 N 4,98%

1-(p-Nitrobenzoyloxy)-1-(1'-butinyl)-cyclohexan (**10f**): Die nach mehrmaliger Umkristallisation aus Methanol erhaltenen Kristalle schmolzen entweder bei 50–52° oder 60–62°. Es handelt sich hier um ineinander umwandelbare Dimorphe; Ausbeute 80%.

MS. (70 eV): 301 (M<sup>+</sup>, 28), 272 (5), 254 (3), 246 (3), 245 (3), 244 (7), 170 (4), 151 (16), 150 (100), 149 (3), 135 (7), 134 (32), 133 (4), 120 (10), 119 (12), 107 (3), 106 (6), 105 (12), 104 (24), 93 (10), 92 (10), 91 (15), 81 (18), 79 (12), 78 (3), 77 (9), 76 (12), 75 (4), 69 (5), 67 (15), 65 (6), 57 (7), 55 (13), 53 (8), 51 (4), 50 (4).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub> (301,33) Ber. C 67,76 H 6,36 N 4,65% Gef. C 67,63 H 6,45 N 4,54%

2.3. threo- und erythro-1-(p-Nitrobenzoyloxy)-1-äthinyl-2-methyl-cyclohexan (threo- und erythro-**10j**): Die Verbindungen wurden nach [9] hergestellt und aus Methanol und Pentan umkristallisiert.

threo-**10j**: Smp. 140°. NMR. (60 MHz und 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,22 (schmales m; 4 arom. H), 3,1–2,75 (m; 1H an C(6)), 2,71 (s; ≡C–H), 2,35–1,3 (m; 8H, Cyclohexan), 1,18 (d, J = 6,4 Hz; CH<sub>3</sub> an C(2)). MS. (70 eV): 287 (M<sup>+</sup>, 29), 273 (7), 272 (96), 151 (11), 150 (100), 137 (4), 134 (4), 120 (17), 105 (6), 104 (30), 95 (3), 93 (4), 92 (6), 91 (6), 81 (4), 79 (7), 78 (6), 77 (8), 76 (16), 75 (5), 67 (6), 65 (4), 64 (3), 55 (7), 53 (5), 51 (4), 50 (6); (14 eV): 287 (M<sup>+</sup>, 100), 272 (33), 150 (15), 137 (4), 120 (10). C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub> (287,30) Ber. C 66,88 H 5,96% Gef. C 67,03 H 6,11%

erythro-**10j**: Smp. 119,5°. NMR. (60 MHz und 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,27 (schmales m; 4 arom. H), 3,2–2,75 (d-artiges m; 1H an C(6)), 2,65 (s, ≡C–H), 2,20–1,20 (m; 8H, Cyclohexan), 1,23 (d, J = 6,5 Hz; CH<sub>3</sub> an C(2)); Doppelresonanzexperiment: Einstrahlung bei 1,90; d bei 1,23 wird breites s. MS. (70 eV): 287 (M<sup>+</sup>, 1), 272 (3), 259 (6), 151 (16), 150 (100), 137 (12), 134 (6), 123 (4), 122 (4), 121 (7), 120 (50), 119 (3), 105 (19), 104 (27), 95 (3), 93 (10), 92 (16), 91 (15), 81 (7), 79 (12), 78 (8), 77 (13), 76 (20), 75 (7), 69 (9), 68 (5), 67 (7), 65 (9), 64 (3), 63 (4), 55 (12), 53 (15), 51 (6), 50 (9).

Hochaufgelöste Pike im MS. von erythro-**10j**:

Gef.	Ber.	Summenformel	Gef.	Ber.	Summenformel
287,1150 ± 0,0028	287,1157	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub>	134,0260 ± 0,0007	134,0242	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>
272,0947 ± 0,0028	272,0923	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>4</sub>	120,0940 ± 0,0006	120,0939	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>
259,0819 ± 0,0026	259,0844	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>			(ca. 80%)
150,0192 ± 0,0008	150,0191	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	120,0449 ± 0,0012	120,0449	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> NO
137,0968 ± 0,0007	137,0966	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O			(ca. 10%)
			120,0211 ± 0,0006	120,0211	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
					(ca. 10%)

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub> (287,30) Ber. C 66,88 H 5,96% Gef. C 66,61 H 5,91%

2.4. threo- und erythro-1-Acetoxy-1-äthynyl-2-methyl-cyclohexan (threo- und erythro-10k): Je 50 mmol der Carbinole wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid/Pyridin (1:2) 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt bei 100–110°/12 Torr destilliert und anschliessend auf Kieselgel mit Benzol chromatographiert, wobei unverändertes Ausgangsmaterial abgetrennt wurde. Die erhaltenen Acetoxyverbindungen waren laut GC. rein.

**threo-10k**: Sdp. 100°/12 Torr. IR.: 3305 ( $\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 1745 (Ester). NMR. (100 MHz): 2,85–2,6 ( $\bar{d}$ -artiges  $m$ ; H an C(6)), 2,61 ( $s$ ;  $\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 2,35–1,1 ( $m$ ; 8H, Cyclohexan +  $s$  bei 1,95 ( $\text{OCOCH}_3$ )), 1,01 ( $\bar{d}$ ,  $J = 6,4$  Hz;  $\text{CH}_3$  an C(2)). Doppelresonanzexperiment: Einstrahlung bei 1,8 liess  $\bar{d}$  bei 1,01 als br.  $s$  erscheinen.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (180,24) Ber. C 73,29 H 8,95% Gef. C 73,02 H 8,82%

**erythro-10k**: Sdp. 87°/12 Torr. IR.: 3305 ( $\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 1745 (Ester). NMR. (100 MHz): 2,9–2,6 ( $\bar{d}$ -artiges  $m$ ; H an C(6)), 2,46 ( $s$ ;  $\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 2,3–1,15 ( $m$ ; 8H, Cyclohexan +  $s$  bei 1,98 ( $\text{OCOCH}_3$ )), 1,05 ( $\bar{d}$ ,  $J = 6,5$  Hz;  $\text{CH}_3$  an C(2)). Doppelresonanzexperiment: Einstrahlung bei 1,8 ergab br.  $s$  für  $\bar{d}$  bei 1,05.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (180,24) Ber. C 73,29 H 8,95% Gef. C 73,05 H 9,13%

### 3. Präparative Darstellung der Allenylester

3.1. Umlagerung der 3,3-Dialkyl-3-(*p*-nitrobenzoyloxy)-propine-(1). – 3.1.1. 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butadien-(1,2) (**11a**): Das als Katalysator verwendete wasserfreie Silbertetrafluoroborat wurde nach der Vorschrift von Meerwein *et al.* [12] hergestellt. Zur Gewinnung des festen Silbertetrafluoroborats wurde die Nitromethanlösung des Salzes im Hochvakuum einer Gefrier-trocknung unterworfen und der Rückstand 48 Std. unter Zwischenschaltung einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle bei 20° getrocknet. Das so erhaltene Silbertetrafluoroborat wurde sofort im Hochvakuum in Ampullen eingeschmolzen. Wir haben bei der Herstellung dieses Salzes keine Explosionen festgestellt (vgl. [48]). Das verwendete Chlorbenzol liess man drei Tage über Bariumoxid stehen und destillierte über eine 1,3 m lange Füllkörperkolonne. Verwendet wurde die Mittelfraktion.

97,4 mg ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol) Silbertetrafluoroborat löste man unter Feuchtigkeitsausschluss bei 42,1° in 15 ml Chlorbenzol und setzte 2,332 g (0,01 mol) 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butin-(1) (**10a**) zu. Die Lösung wurde sofort trübe. Man hielt 35 Min. bei der angegebenen Temperatur. Nach dieser Zeit war das Reaktionsgemisch grün-braun gefärbt. Nun wurde es in Äther aufgenommen und mit Wasser ausgeschüttelt. Das dabei ausfallende Silberacetylid wurde mit der wässr. Phase abgelassen und durch Zugabe von etwas Kaliumcyanid zerlegt. Die wässr. Phase wurde nun nochmals mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Phasen vereinigt und mit Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalz-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Benzol/Hexan 1:1 an 100 g Kieselgel chromatographiert. Die Fraktionen 1–46 enthielten 1,215 g (52,7%) 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butadien-(1,2) (**11a**). Die Fraktionen 47–54 (0,272 g) stellten ein Gemisch dar; die folgenden Fraktionen lieferten 0,644 g (27,6%) unverändertes Ausgangsmaterial (Smp. nach Umlösen aus Methanol: 128–129°). Zur Reinigung wurde der empfindliche, im DC. einheitliche Allenylester bei 50° in wenig Benzol gelöst, mit 2-Propanol versetzt und die Lösung langsam auf 0° abgekühlt. Das Kristallisat (1,046 g, 62%, bezogen auf verbrauchtes Ausgangsmaterial) schmolz nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 112–113,5°. Weitere Umkristallisationen aus Benzol/2-Propanol und Äthanol veränderten den Smp. nicht mehr. – IR.: 1990 (Allen), 1742 (Ester). NMR.: Siehe Tab. 10. MS. (70 eV): 233 ( $M^+$ , 39), 167 (15), 150 (100), 137 (3), 134 (2), 132 (9), 121 (9), 120 (8), 117 (4), 115 (4), 104 (27), 92 (8), 91 (5), 83 (14), 78 (7), 77 (6), 76 (24), 75 (13), 74 (8), 67 (36), 66 (63), 65 (47), 63 (12), 55 (8), 53 (5), 51 (29), 50 (31).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4$  (233,22) Ber. C 61,80 H 4,75 N 6,01% Gef. C 61,67 H 4,97 N 5,92%

Bei längerer Reaktionszeit oder beim Arbeiten bei höherer Temperatur entstand ein Allenylester, der nur sehr schwer zu reinigen war. Dasselbe traf zu, als man Silbertrifluoracetat (5 mol-%) als Katalysator in Chlorbenzol bei 95° verwendete. Mit Silbernitrat konnte in wasserfreiem Diäthylenglykol-dimethyläther oder in Dioxan bei 70° keine Umlagerung erreicht werden.

In einem *Kontrollversuch* wurde 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butadien-(1,2) (**11a**) unter denselben Bedingungen wie (**10a**) mit Silbertetrafluorborat in Chlorbenzol bei 42,1° umgesetzt. Nach 20, 50 und 180 Min. wurde das Reaktionsgemisch im DC. untersucht. Die Bildung von 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butin-(1) (**10a**) konnte in keinem Fall beobachtet werden. In geringer Menge entstand ein Nebenprodukt mit kleinem Rf-Wert. Die Hauptmenge war unveränderter Allenylester **11a**. Unter den gewählten Bedingungen liessen sich schon weniger als 5% des Propargylesters **10a** nachweisen.

3.1.2. 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-äthyl-pentadien-(1,2) (**11b**): Eine Lösung aus 97,4 mg ( $5 \cdot 10^{-5}$  mol) Silbertetrafluorborat in 15 ml Chlorbenzol erwärmte man mit 2,613 g (0,01 mol) 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-äthyl-pentin-(1) (**10b**) 50 Min. lang auf 37,2°. Nach der unter 3.1.1 beschriebenen Aufarbeitung wurde mit Benzol/Pentan 1:1 an 80 g Kieselgel chromatographiert. Zuerst wurden 2,09 g (80%) **11b** eluiert; hierauf folgte 0,126 g eines Gemisches aus Allenyl- und Propargyl-ester. **11b** schmolz nach Umlösen aus Äthanol und Propanol bei 84–85°; Ausbeute 1,761 g (67,5%). IR.: 1980 (Allen), 1739 (Ester). NMR.: Siehe Tab. 10.

$C_{14}H_{15}NO_4$  (261,27) Ber. C 64,36 H 5,79 N 5,36% Gef. C 64,36 H 5,89 N 5,17%

Längere Reaktionszeiten sowie höhere Temperaturen führten zu einem nur schwer zu reinigenden Allenylester. Eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Allenyl- und Propargyl-ester konnte nicht nachgewiesen werden (vgl. Kontrollversuch bei 3.1.1).

3.1.3. 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-2-cyclohexyliden-äthen (**11c**): Zu einer Lösung von 97,4 mg ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol) Silbertetrafluorborat in 15 ml Chlorbenzol, die auf 45,2° erwärmt worden war, setzte man 2,733 g (0,01 mol) 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-1-äthynyl-cyclohexan (**10c**) hinzu. Nach 1 Std. wurde die Reaktion unterbrochen und wie früher beschrieben aufgearbeitet. Das Rohprodukt chromatographierte man an 80 g Kieselgel mit Benzol/Pentan 1:1. Zuerst wurden 0,022 g eines braunen Öles, dann 1,68 g (61,5%) weitgehend reiner Allenylester eluiert. Nach einer Mischfraktion (0,083 g) folgten 0,803 g (29,4%) unverändertes Ausgangsmaterial (Smp. nach dem Umlösen aus Methanol: 66–67°). Der Allenylester schmolz nach Umlösen aus Äther und Cyclohexan bei 114–115°; Ausbeute 1,245 g (64,5%, bezogen auf verbrauchtes Ausgangsmaterial). IR.: 1984 (Allen), 1735 (Ester).

$C_{15}H_{15}NO_4$  (273,29) Ber. C 65,92 H 5,53 N 5,13% Gef. C 66,03 H 5,69 N 5,20%

Eine Rückumwandlung des Allenylesters ins Ausgangsmaterial konnte nicht festgestellt werden (vgl. 3.1.1).

3.1.4. 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-pentadien-(1,2) (**11i**): 2,47 g (0,01 mol) **10i** wurden in 10 ml Chlorbenzol gelöst und mit 10 ml einer 0,05M Silbertetrafluorboratlösung in Chlorbenzol versetzt und 35 Min. bei 42° gerührt. Angestrebt wurde eine ca. 50proz. Umsetzung. Das erhaltene Acetylen-/Allen-Gemisch wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Pentan 2:3 gereinigt. Ausbeute 40% **10i** und 38% Allenylester **11i**.

Der Allenylester wurde durch Kristallisation aus Benzol/2-Propanol gereinigt; Smp. 84°. IR.: 1980 (Allen), 1735 (Ester). NMR.: Siehe Tab. 10. MS. (70 eV; vgl. Fig. 14): 247 ( $M^+$ , 45), 232 (24), 150 (100), 134 (3), 120 (14), 105 (3), 104 (24), 92 (6), 77 (3), 76 (12), 75 (4), 53 (4), 51 (3), 50 (5); (14 eV): 247 (100), 232 (28), 217 (5), 150 (41), 134 (3), 120 (10).

Hochaufgelöste Pike im MS. von **11i**:

Gef.	Ber.	Summenformel	Gef.	Ber.	Summenformel
247,0847 ± 0,0012	247,0845	$C_{13}H_{13}NO_4$	97,0650 ± 0,0005	97,0653	$C_6H_9O$
232,0620 ± 0,0012	232,0610	$C_{12}H_{10}NO_4$	92,0260 ± 0,0005	92,0262	$C_6H_4O$
150,0188 ± 0,0007	150,0191	$C_7H_4NO_3$	81,0705 ± 0,0004	81,0704	$C_6H_8$
134,0249 ± 0,0007	134,0242	$C_7H_4NO_2$	80,0618 ± 0,0008	80,0626	$C_6H_8$
120,0458 ± 0,0012	120,0449	$C_7H_6NO$ (ca. 10%)	76,0319 ± 0,0008	76,0313	$C_6H_4$
120,0218 ± 0,0006	120,0211	$C_7H_4O_2$ (ca. 90%)	50,0158 ± 0,0005	50,0156	$C_4H_2$ (ca. 80%)
104,0264 ± 0,0005	104,0262	$C_7H_4O$	50,0117 ± 0,0010		(ca. 20%)

$C_{13}H_{13}NO_4$  (247,24) Ber. C 63,15 H 5,30% Gef. C 63,41 H 5,33%

3.1.5. *threo- und erythro-1-(p-Nitrobenzoyloxy)-2-(2'-methyl-cyclohexyliden)-äthen* (*threo- und erythro-11j*). – 3.1.5.1. *Umlagerung von threo-1-(p-Nitrobenzoyloxy)-1-äthynyl-2-methyl-cyclohexan* (*threo-10j*): 100 mg (0,35 mmol) des *p*-Nitrobenzoates wurden direkt mit 2 ml der 0,05 M  $\text{AgBF}_4$ -Lösung (0,1 mmol) bei 42° gerührt. Die Reaktion wurde im GC. verfolgt, wobei folgende relative Retentionszeiten beobachtet wurden: *erythro-10j* = 0,56, *threo-10j* = 0,57, *erythro-11j* = 0,90 und *threo-11j* = 1,00. Die Reaktion war nach 10 Std. beendet, wonach ein 1:1-Gemisch von *threo- und erythro-11j* vorlag (vgl. Fig. 1). Die Produkte waren identisch mit denen aus der Umlagerung von *erythro-10j*.

3.1.5.2. *Umlagerung von erythro-1-(p-Nitrobenzoyloxy)-1-äthynyl-2-methyl-cyclohexan* (*erythro-10j*): Die Umlagerung der *erythro*-Verbindung verläuft wesentlich rascher als die des *threo*-Isomeren. Der Ansatz betrug 100 mg *erythro-10j* (0,35 mmol), 0,01 mmol  $\text{AgBF}_4$  in 2,2 ml Chlorbenzol; Reaktionstemperatur 42°. Zu Beginn der Reaktion bildete sich nur *erythro-11j*. Nach etwa 10 Min. entstand auch *threo-11j* und nach 4 Std. war das Verhältnis von *erythro- und threo-11j* ungefähr 1:1. Zudem bildete sich in sehr geringer Menge auch *threo-10j* (vgl. Fig. 2).

Nach der üblichen Aufarbeitung wurden die Allene von den Propargylestern durch präp. DC an Kieselgel mit Hexan/Äther 9:1 getrennt. Eine Auftrennung der Allene gelang hingegen nicht. Die Allenverbindungen wandern rascher als die Acetylenverbindungen. Aus dem Versuch 3.1.5.2 konnte durch frühzeitiges Abbrechen der Reaktion ein *erythro-threo-11j*-Gemisch von 3:1 gewonnen werden. In den Daten zeigte dieses Gemisch keine signifikanten Unterschiede gegenüber einem 1:1-Gemisch. Zur Analyse wurde bei 80–100°/0,01 Torr im Kugelrohr destilliert. IR.: 1980 (Allen), 1735 (Ester). NMR.: Siehe Tab. 10. MS.: 287 ( $M^+$ , 29), 273 (7), 272 (96), 151 (11), 150 (100), 120 (17), 105 (6), 104 (30), 92 (9), 91 (6), 81 (7), 79 (6), 77 (8), 76 (16), 75 (5), 67 (6), 55 (7), 53 (5), 50 (6).

Hochaufgelöste Pike im MS. des *threo- und erythro-11j*-Gemisches 1:1 aus der Umlagerung von *erythro-10j*:

Gef.	Ber.	Summenformel	Gef.	Ber.	Summenformel
287,1145 ± 0,0014	287,1159	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_4$	121,0506 ± 0,0012	121,0501	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ (ca. 10%)
272,0910 ± 0,0014	272,0923	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_4$	121,0293 ± 0,0012	121,0290	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ (ca. 40%)
150,0186 ± 0,0008	150,0191	$\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3$	120,0945 ± 0,0006	120,0939	$\text{C}_9\text{H}_{12}$ (ca. 20%)
137,0968 ± 0,0007	137,0966	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}$	120,0458 ± 0,0012	120,0449	$\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}$ (ca. 30%)
134,0253 ± 0,0007	134,0242	$\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_2$	120,0219 ± 0,0012	120,0211	$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2$ (ca. 50%)
121,1021 ± 0,0006	121,1017	$\text{C}_9\text{H}_{13}$ (ca. 30%)	104,0269 ± 0,0010	104,0262	$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}$
121,0669 ± 0,0012	121,0653	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ (ca. 20%)			

3.2. *Umlagerung der 1,3,3-Trialkyl-3-(p-nitrobenzoyloxy)-propine-(1)*. – 3.2.1. *2-(p-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentadien-(2,3)* (**11d**): Man löste 4,945 g (0,02 mol) 4-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentin-(2) (**10d**) bei 95,9° in 30 ml 96proz. wässr. Dioxan und fügte hierauf 0,34 g ( $2 \cdot 10^{-3}$  mol) feinpulverisiertes Silbernitrat hinzu. Anschliessend wurde bei der angegebenen Temperatur 25 Min. gerührt. Man goss die Reaktionsmischung auf Eis, schüttelte mit Äther aus und wusch den Ätherauszug mit Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalz-Lösung. Nach dem Trocknen wurde bei 30° im Vakuum eingedampft und der Rückstand an 150 g Kieselgel mit Benzol/Pentan 7:3 chromatographiert. Zuerst wurden 1,449 g (29,4%) weitgehend reiner Allenylester eluiert; hierauf folgte eine grosse Mischfraktion (1,932 g) und anschliessend 1,097 g (22,1%) unverändertes Ausgangsmaterial (Smp. nach dem Umlösen aus Äthanol: 60–61°). Das erhaltene **11d** schmolz nach dem Umlösen aus Äthanol und Methanol bei 76,5–77,5°; Ausbeute

Tabelle 10. NMR.-Spektren einiger *p*-Nitrobenzoyloxy- und Acetoxyallene (60 oder 100 MHz, CCl<sub>4</sub>; Angaben in ppm; Kopplungen in Hz, in Klammern: Anzahl der Protonen)

Verbindung	Nr.	Aromatenregion	Vinylregion	Methylenregion	Methylregion
1-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)-3-methylbutadien-(1,2)	<b>11a</b>	schm. <i>m</i> ; 8,23 (4)	<i>sep</i> ; 7,35 (1) <i>J</i> = 2	-	<i>d</i> ; 1,89 (6), <i>J</i> = 2; 2 CH <sub>3</sub> an C(3)
1-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)-3-äthylpentadien-(1,2)	<b>11b</b>	schm. <i>m</i> ; 8,25 (4)	<i>qi</i> ; 7,58 (1) <i>J</i> = 2	<i>q</i> ; 2,17 (4); 2H an C(4) 2H an C(1')	<i>t</i> ; 1,10 (6), <i>J</i> = 7; 3H an C(5) CH <sub>3</sub> an C(1')
2-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)-4-methylpentadien-(2,3)	<b>11d</b>	schm. <i>m</i> ; 8,30 (4)	-	-	<i>s</i> ; 2,05 (3); 3H an C(1) <i>s</i> ; 1,85 (6); 3H an C(5) CH <sub>3</sub> an C(4)
2-Methyl-4-( <i>p</i> -nitrobenzoyloxy)-octadien-(2,3)	<b>11e</b>	schm. <i>m</i> ; 8,18 (4)	-	<i>m</i> ; 2,27 (2); 2H an C(5) <i>m</i> ; 1,40 (4); 2H an C(6) 2H an C(7)	<i>s</i> ; 1,84 (6); 3H an C(1) CH <sub>3</sub> an C(2) <i>t</i> ; 0,93 (3); 3H an C(8)
1-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)-butadien-(1,2)	<b>11g</b>	schm. <i>m</i> ; 8,31 (4)	<i>sex</i> -artiges <i>m</i> ; 7,57 (1); 1H an C(1) <i>qi</i> -artiges <i>m</i> ; 5,92 (1); 1H an C(3)	-	<i>q</i> ; 1,89 (3), <i>J</i> <sub>3,4</sub> = 7 <i>J</i> <sub>1,4</sub> = 2,5
1-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)-pentadien-(1,2)	<b>11h</b>	schm. <i>m</i> ; 8,22 (4)	<i>qi</i> ; 7,55 (1), <i>J</i> <sub>1,3</sub> = 6, <i>J</i> <sub>1,4</sub> = 2; 1H an C(1) <i>q</i> ; 5,95 (1), <i>J</i> <sub>1,3</sub> = 6, <i>J</i> <sub>3,4</sub> = 6; 1H an C(3)	<i>m</i> ; 2,15 (2); 2H an C(4)	<i>t</i> ; 1,12 (3), <i>J</i> = 7,5; 3H an C(5)

1-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-pentadien-(1,2) (CDCl <sub>3</sub> )	schm. <i>m</i> ; 8,32 (4)	<i>sex</i> ; 7,57 (1), <i>J</i> = 2	<i>q</i> -artiges <i>m</i> ; 2,17 (2); 2H an C(4)	<i>d</i> ; 1,90 (3); CH <sub>3</sub> an C(3) <i>t</i> ; 1,08 (3); 3H an C(5), <i>J</i> = 7,3
<i>threo</i> -1-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)-2-(2-methyl-cyclohexylen)-äthen <sup>a</sup> )	schm. <i>m</i> ; 8,24 (4)	<i>sex</i> -artiges <i>m</i> ; 7,52 (1), <i>J</i> = 2	<i>d</i> -artiges <i>m</i> ; 2,50 (1); H an C(6) <i>m</i> ; 2,35-1,0 (8); Cyclohexan	<i>d</i> ; 1,05 (3), <i>J</i> = 6,4; CH <sub>3</sub> an C(2)
<i>erythro</i> -1-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)-2-(2'-methyl-cyclohexylen)-äthen <sup>a</sup> )	schm. <i>m</i> ; 8,24 (4)	<i>sex</i> -artiges <i>m</i> ; 7,52 (1), <i>J</i> = 2	<i>d</i> -artiges <i>m</i> ; 2,50 (1); H an C(6) <i>m</i> ; 2,35-1,0 (8); Cyclohexan	<i>d</i> ; 1,07 (3), <i>J</i> = 6,4; CH <sub>3</sub> an C(2)
<i>threo</i> -1-Acetoxy-2-(2'-methyl-cyclohexylen)-äthen <sup>b</sup> )		<i>sex</i> -artiges <i>m</i> ; 7,26 (1), <i>J</i> = 1,6	<i>d</i> -artiges <i>m</i> ; 2,44 (1); H an C(6) <i>m</i> ; 2,3-0,8 (8); Cyclohexan	<i>s</i> ; 2,06 (3); OCOCH <sub>3</sub> <i>d</i> ; 1,01 (3), <i>J</i> = 6,2; CH <sub>3</sub> an C(2)
<i>erythro</i> -1-Acetoxy-2-(2'-methyl-cyclohexylen)-äthen <sup>b</sup> )		<i>sex</i> -artiges <i>m</i> ; 7,26 (1), <i>J</i> = 1,6	<i>d</i> -artiges <i>m</i> ; 2,44 (1); H an C(6) <i>m</i> ; 2,3-0,8 (8); Cyclohexan	<i>s</i> ; 2,08 (3); OCOCH <sub>3</sub> <i>d</i> ; 1,02 (3), <i>J</i> = 6,2; CH <sub>3</sub> an C(2)

<sup>a</sup>) Aus dem Mischspektrum von *threo*- und *erythro*-**11j** bestimmt.

<sup>b</sup>) Aus dem Mischspektrum von *threo*- und *erythro*-**11k** bestimmt.

1,214 g (52,7% G<sup>13</sup>)). Durch Chromatographie der Mischfraktion liessen sich weitere Mengen an Allenylester gewinnen. IR.: 1996 (Allen), 1742 (Ester). NMR.: Siehe Tab. 10.

$C_{13}H_{13}NO_4$  (247,24) Ber. C 63,15 H 5,30 N 5,67% Gef. C 63,37 H 5,28 N 5,64%

*Nachweis der Gleichgewichtseinstellung zwischen 4-(p-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentin-(2) (10d) und 2-(p-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentadien-(2,3) (11d):* 49,5 mg des Propargylesters löste man in 0,3 ml 96proz. Dioxan, das auf 95,6° erwärmt worden war, und setzte 3,4 mg Silbernitrat zu. Nach 35 Min. bei 95,6° wurde das Reaktionsgemisch mit Benzol/Hexan 1:1 verdünnt und über 1 g Kieselgel filtriert. Die Säule wurde quantitativ nachgewaschen, das Eluat im Vakuum eingedampft und im Hochvakuum mehrere Std. bei 20° getrocknet. Das Produkt wurde in 5proz.  $CCl_4$ -Lösung infrarot-spektroskopisch unter Anwendung der Basislinien-Methode und Verwendung der Allenbande analysiert. Die notwendige Eichkurve ist nachstehend angeführt (Fig. 16).

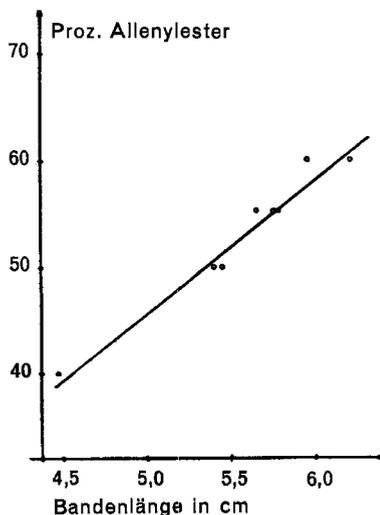


Fig. 16. Eichkurve für die infrarot-spektroskopische Bestimmung der Gleichgewichtslage zwischen 4-(p-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentin-(2) (10d) und 2-(p-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentadien-(2,3) (11d)

Das Gleichgewichtsgemisch in 96proz. Dioxan bei 95,6° besteht aus  $54,8 \pm 2\%$  Propargyl- und  $45,2 \pm 2\%$  Allenyl-ester. Der gleiche Versuch mit dem Allenylester **11d** als Ausgangsmaterial lieferte nach 35 Min. ein Gemisch aus  $52,0 \pm 2\%$  Propargyl- und  $48,0 \pm 2\%$  Allenyl-ester. Im Durchschnitt fanden wir  $53,4\%$  Propargyl- und  $46,6\%$  Allenyl-ester. Es sei noch erwähnt, dass sich der Allenylester, selbst nach 12stdg. Kontakt, mit Kieselgel nicht in den Acetylenester zurückumwandelt.

3.2.2. 2-Methyl-4-(p-nitrobenzoyloxy)-octadien-(2,3) (**11e**): 11,57 g (0,04 mol) 2-(p-Nitrobenzoyloxy)-2-methyl-octin-(3) (**10e**) wurden mit 1,36 g ( $8 \cdot 10^{-3}$  mol) Silbernitrat in 50 ml 96proz. Dioxan bei 75,0° während 90 Min. unter Rühren umgesetzt. Ein Teil des Silbernitrats blieb ungelöst. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 3.2.1. beschrieben. Das aus dem Allenyl- und Propargyl-ester bestehende Reaktionsgemisch wurde zunächst zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle (4,148 g) stellten unverändertes Ausgangsmaterial dar. Die beiden Mutterlaugen wurden vereinigt, im Vakuum eingedampft und der Rückstand an 300 g Kieselgel mit Benzol/Cyclohexan 6,5:3,5 chromatographiert. Aus der Säule wurden zunächst 0,270 g reiner Allenylester, dann 3,525 g eines Gemisches aus Allenyl- und Propargyl-ester und schliesslich 2,564 g einer überwiegend aus Ausgangsmaterial bestehenden Fraktion eluiert. Die mittlere Fraktion wurde erneut an 150 g Kieselgel mit Benzol/Cyclohexan 7:3 chromatographiert, wobei man 0,852 g reinen Allenylester, 1,456 g eines Gemisches und 0,449 g unverändertes Ausgangsmaterial isolierte. Die im wesentlichen aus Ausgangsmaterial bestehenden Fraktionen wurden zusammen mit dem ursprünglich aus Äthanol kristallisierten Produkt aus Äthanol umkristallisiert, wobei man 4,630 g Ausgangsmaterial vom Smp. 59–60° erhielt. – Das erhaltene **11e** stellt

<sup>13</sup>) Die mit G bezeichneten Ausbeuten beziehen sich auf das eingestellte Gleichgewicht.

ein viskoses hellgelbes Öl dar, das zur Analyse mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet wurde. Es lässt sich nicht ohne Zersetzung im Hochvakuum destillieren. Ausbeute: 1,122 g (20,1% G<sup>18</sup>).  $n_D^{20} = 1,5370$ . IR. (Film): 1996 (Allen), 1733 (Ester). NMR.: Siehe Tab. 10.

$C_{16}H_{19}NO_4$  (289,32) Ber. C 66,42 H 6,62 N 4,84% Gef. C 66,09 H 6,56 N 4,78%

Zur Bestimmung der Lage des Gleichgewichts wurde, wie im präparativen Versuch beschrieben, vorgegangen, wobei man 3,3 Std. in 96proz. Dioxan bei 75,0° reagieren liess. Im Gleichgewicht wurden, ausgehend vom Propargylester, 47,5 ± 1,5% Allenylester, ausgehend vom Allenylester, 49,0 ± 1,5% Allenylester gefunden, im Mittel somit 48,3% Allenyl- und 51,7% Propargyl-ester.

Orientierende Versuche haben ergeben, dass die Reaktion auch mit Silbertetrafluoroborat in Chlorbenzol bei Temperaturen von 10–30° ausgeführt werden kann. Mit diesem Katalysator wurde aber stets Abspaltung von *p*-Nitrobenzoesäure beobachtet. Günstiger erwies sich der AgBF<sub>4</sub>-Benzolkomplex; die Gleichgewichtseinstellung wurde hier bei Temperaturen von 10–20° in 2–3 Std. erreicht, ohne dass grössere Mengen *p*-Nitrobenzoesäure abgespalten wurden. Auch Silbertrifluoracetat ist als Katalysator in Chlorbenzol bei 44° wirksam; jedoch tritt bei höherer Temperatur mit diesem Katalysator Isomerisierung des Allenylesters ein (siehe exp. Teil, Abschnitt 4).

3.2.3. 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-1-äthyl-2-cyclohexylden-äthen (**11f**): 3,013 g (0,01 mol) 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-1-(1'-butinyl)-cyclohexan (**10f**) und 0,170 g (10<sup>-3</sup> mol) Silbernitrat rührte man 30 Min. lang in 15 ml 96proz. Dioxan bei 95,5°. Das erhaltene Rohprodukt wurde mit Benzol/Pentan 3:2 an 150 g Kieselgel chromatographiert, wobei man 0,805 g (26,7%) Allenylester, 0,660 g eines Gemisches aus Propargyl- und Allenyl-ester und 1,44 g (47,8%) unverändertes Ausgangsmaterial (Smp. nach Umlösen aus Methanol: 50–52° bzw. 60–62°) erhielt. Das erhaltene **11f** schmolz nach zweimaligem Umlösen aus Methanol bei 66–67°; Ausbeute 0,521 g (43,8% G<sup>13</sup>). IR.: 1984 (Allen), 1736 (Ester).

$C_{17}H_{19}NO_4$  (301,33) Ber. C 67,76 H 6,36 N 4,65% Gef. C 67,84 H 6,34 N 4,78%

Ausgehend vom Propargylester wurden in 96proz. Dioxan bei 95,5° im Gleichgewicht 59,5 ± 1,5%, ausgehend vom Allenylester 61,5 ± 1,5% Propargylester gefunden; im Mittel 60,5% Propargylester und 39,5% Allenylester. Die Analyse erfolgte in diesem Beispiel anhand der Acetylenbande bei 2257 cm<sup>-1</sup>, wozu wiederum eine Eichkurve aufgenommen wurde.

3.3. Umlagerung der 3-Alkyl-3-(*p*-nitrobenzoyloxy)-propine-(1). – 3.3.1. 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-butadien-(1,2) (**11g**): Der als Katalysator verwendete AgBF<sub>4</sub>-Benzolkomplex wurde nach einer Vorschrift von Meerwein *et al.* [12] hergestellt. Zur Gewinnung des festen AgBF<sub>4</sub>-Benzolkomplexes wurde die filtrierte benzolische Lösung des Silbertetrafluoroborats bei 0° stehengelassen und das Kristallisat bei 60° unter Feuchtigkeitsausschluss im Vakuum getrocknet.

Man löste 0,821 g (3 · 10<sup>-3</sup> mol) des AgBF<sub>4</sub>-Benzolkomplexes in 45 ml Chlorbenzol, erwärmte die Lösung auf 95,8° und gab 6,576 g (0,03 mol) 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-butin-(1) (**10g**) hinzu. Nach 15 Min. Rühren goss man auf Eis, schüttelte mit Äther aus und wusch die ätherische Phase mit Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und gesättigter Kochsalzlösung. Die organische Phase wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand dreimal an der 30fachen Menge Kieselgel mit Benzol/Hexan 3:2 chromatographiert. Man erhielt schliesslich 3,093 g (46,9%) 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-butadien-(1,2) (**11g**), 2,047 g (31,2%) unverändertes Ausgangsmaterial [Smp. nach Umkristallisieren aus Äthanol: 66–67°) und 0,178 g eines Gemisches aus beiden Substanzen. Der Allenylester schmolz nach zweimaligem Umlösen aus Methanol bei 77–78°; Ausbeute 2,520 g (63,6% G<sup>13</sup>). IR.: 2008, 1984 (Allen), 1742 (Ester). NMR.: Siehe Tab. 10. MS. (70 eV): 219 (M<sup>+</sup>, 36), 150 (100), 134 (4), 121 (3), 120 (17), 105 (5), 104 (40), 92 (14), 77 (4), 76 (29), 75 (10), 74 (4), 69 (3), 53 (6), 52 (4), 51 (6), 50 (17); (14 eV): 219 (83), 150 (100), 120 (18), 104 (15), 92 (8).

$C_{11}H_9NO_4$  (219,19) Ber. C 60,27 H 4,14 N 6,39% Gef. C 60,39 H 4,30 N 6,41%

Auch diese Umlagerung ist eine Gleichgewichtsreaktion. Die Analyse erfolgte anhand der Acetylenbande (3333 cm<sup>-1</sup>) unter Heranziehung einer Eichkurve. Ausgehend vom Propargylester wurden im Gleichgewicht 39,3 ± 1%, ausgehend vom Allenylester 40,1 ± 1%, im Mittel 39,7%, Propargylester neben 60,3% Allenylester gefunden. Die Angaben beziehen sich auf Chlorbenzol als Lösungsmittel und eine Temperatur von 95,8°.

3.3.2. 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-pentadien-(1,2) (**11h**): 0,547 g (2 · 10<sup>-3</sup> mol) des AgBF<sub>4</sub>-Benzolkomplexes wurde in 30 ml Chlorbenzol mit 4,664 g (0,02 mol) 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-pentin-(1)

(**10h**) während 30 Min. unter Rühren bei 96,3° umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 3.3.1 beschrieben. Durch Chromatographie an 120 g Kieselgel mit Benzol/Pentan 1:1 wurden zuerst 2,100 g (45,1%) des Allenylesters, hierauf 0,431 g eines Gemisches aus Allenyl- und Propargyl-ester, und schliesslich 1,434 g (30,8%) unverändertes Ausgangsmaterial (Smp. nach Umlösen aus Äthanol und Pentan: 51–52°) eluiert. **11h** wurde aus Benzol/Pentan bei –20° umkristallisiert: Smp. 43–44°; Ausbeute: 1,33 g (43,5% G<sup>18</sup>). IR.: 1980 (Allen), 1733 (Ester). NMR.: Siehe Tab. 10.

$C_{12}H_{11}NO_4$  (233,22) Ber. C 61,80 H 4,75 N 6,01% Gef. C 62,00 H 4,92 N 5,94%

Die Bestimmung der Gleichgewichtslage wurde in diesem Fall an der Acetylenbande (3333  $cm^{-1}$ ) mit Hilfe einer Eichkurve durchgeführt. Ausgehend vom Propargylester wurden  $34,3 \pm 1\%$ , ausgehend vom Allenylester  $34,5 \pm 1\%$  Propargylester (im Mittel 34,4% Propargyl- neben 65,6% Allenyl-ester) gefunden (Chlorbenzol, 96,3°).

3.4. *threo*- und *erythro*-1-Acetoxy-2-(2'-methyl-cyclohexyliden)-äthen (*threo*- und *erythro*-**11k**). – 3.4.1. *Umlagerung von threo*-1-Acetoxy-1-äthynyl-2-methyl-cyclohexan (*threo*-**10k**): 100 mg (0,55 mmol) des Acetylesters wurden mit 0,4 ml der 0,05 M  $AgBF_4$ -Lösung (0,02 mmol) bei 42° in 2,4 ml Chlorbenzol geführt. Die Reaktion wurde im GC. verfolgt. Es ergaben sich folgende relative Retentionszeiten: *erythro*-**10k** = 0,37, *threo*-**10k** = 0,39, *erythro*-**11k** = 0,90 und *threo*-**11k** = 1,00. Nach 5 Std. war die Umlagerung praktisch beendet (vgl. Fig. 3). Nach der üblichen Aufarbeitung wurden die Allene von den Propargylestern durch präp. DC. an Kieselgel mit Hexan/Äther 9:1 abgetrennt und im Kugelrohr destilliert. IR.: 1980 (Allen), 1750 (Ester). NMR.: Siehe 3.4.2 und Tab. 10.

3.4.2. *Umlagerung von erythro*-1-Acetoxy-1-äthynyl-2-methyl-cyclohexan (*erythro*-**10k**): 100 mg (0,55 mmol) des Acetylesters wurden mit 0,05 ml der 0,05 M  $AgBF_4$ -Lösung (0,0025 mmol) in 2 ml Chlorbenzol bei 42° umgelagert. Da diese Reaktion viel rascher verläuft als die des *threo*-Isomeren, konnte mit viel weniger Katalysatorlösung gearbeitet werden. Nach 6 Min. Reaktionsdauer trat im GC. der Pik von *erythro*-**11k** auf, nach 30 Min. auch der von *threo*-**11k**. Nach 2 $\frac{1}{2}$  Std. bildete sich in geringer Menge *threo*-**10k**. Nach 4 Std. war das Verhältnis von *erythro*- und *threo*-**11k** ungefähr 1:1 (vgl. Fig. 4). Nach 5 Std. Reaktionsdauer wurden die Allene wie bei 3.4.1 abgetrennt. Die Umlagerung wurde wiederholt, und durch frühzeitiges Abbrechen der Reaktion ein Allengemisch *erythro*-/*threo*-**11k** von 3:1 isoliert. Dieses 3:1-Gemisch zeigt keine signifikanten Unterschiede gegenüber dem 1:1-Gemisch in den spektroskopischen Daten. IR.: 1980 (Allen), 1750 (Ester). NMR.: Die 3 Allengemische (1:1-Gemisch aus *threo*-**10k** und 1:1- bzw. 3:1-Gemisch aus *erythro*-**10k** erhalten) unterscheiden sich nur in der Höhe der 2 Singulette bei 2,08 bzw. 2,06 ppm. Die Höhe der 2 Signale entspricht dem Verhältnis von *threo*- und *erythro*-**11k** im Gemisch (vgl. Tab. 10).

#### 4. Darstellung der Dienolester

4.1. *Umlagerung der 3,3-Dialkyl-3-(p-nitrobenzoyloxy)-propine*-(1). – 1-(p-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butadien-(1,3) (**12a**): 2,332 g (0,01 mol) 3-(p-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butin-(1) (**10a**) und 0,221 g ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol) Silbertrifluoracetat löste man bei 95,2° in 15 ml Chlorbenzol, das 0,114 g ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol) Trifluoressigsäure enthält. Aus der anfänglich klaren Lösung begann nach 5 Min. die Ausscheidung eines kristallinen Niederschlages. Nach 1 Std. war die Reaktion beendet, und das braun gefärbte Reaktionsgemisch enthielt kein Ausgangsmaterial mehr, was durch IR. und DC. nachgewiesen wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen, in Äther aufgenommen und mit Wasser, Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalz-Lösung gewaschen. Das Rohprodukt (2,207 g) wurde an 120 g Kieselgel mit Benzol/Hexan 1:1 chromatographiert. Zuerst wurden 7,5 mg eines braunen Öles, dann 1,618 g (69,5%) **12a**, welches ein *cis*/*trans*-Isomerengemisch vom Smp. 75–105° darstellt, eluiert. Nach Kristallisation aus Benzol/Hexan schmolz es von 103–111°. Durch weitere Kristallisation aus Benzol, Aceton/Äther und Methanol erhielt man das eine Isomere in reinem Zustand, Smp. 110,5–111,5°; Ausbeute: 0,458 g (20%). UV.:  $\lambda_{max}$  231 (4,37), Schultern 256 (4,17), 286 (3,97). IR.: 1745 (Ester), 1661 (konj. Dien), 889 (Vinyliden).

$C_{12}H_{11}NO_4$  (233,22) Ber. C 61,80 H 4,75 N 6,01% Gef. C 61,79 H 4,97 N 6,11%

Zur Gewinnung des analysenreinen *cis*/*trans*-Isomerengemisches wurde die erste Mutterlauge eingedampft und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert; Ausbeute: 0,482 g (21%); Smp.

89–103°. UV.:  $\lambda_{\max}$  231 (4,36), Schultern 256 (4,17), 285 (3,95). IR.: 1745 (Ester), 1658 (konj. Dien), 888 (Vinyliden).

$C_{12}H_{11}NO_4$  (233,22) Ber. C 61,80 H 4,75 N 6,01% Gef. C 61,86 H 4,77 N 6,16%

4.2. Umlagerung der 1,3,3-Trialkyl-3-(p-nitrobenzoyloxy)-propine-(1). - 4.2.1. 2-Methyl-4-(p-nitrobenzoyloxy)-pentadien-(1,3) (12d) und 2-(p-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentadien-(1,3) (13d): 4,945 g (0,02 mol) 4-(p-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentien-(2) (10d) und 0,442 g ( $2 \cdot 10^{-3}$  mol) Silbertrifluoracetat löste man bei 95,2° in 30 ml Chlorbenzol, das 0,114 g ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol) Trifluoressigsäure enthielt. Nach 50 Min. Reaktionsdauer war die anfänglich klare Lösung braun und trüb und enthielt kein Ausgangsmaterial mehr (DC., IR.). Es wurde nun auf Eis gegossen und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das erhaltene Rohprodukt wurde an 200 g Kieselgel mit Benzol/Pentan 1:1 chromatographiert. Eine vollständige Trennung der beiden Reaktionsprodukte, nämlich 12d und 13d, war durch Chromatographie nicht möglich. Die rascher wandernde Fraktion (0,949 g) enthielt überwiegend den erstgenannten, die langsamer wandernde Fraktion (1,120 g) überwiegend den letztgenannten Dienolester. Ferner erhielt man 2,155 g einer Mischfraktion (ca. 1:1).

Durch wiederholtes Umkristallisieren der ersten Fraktion aus Methanol, Äthanol und Benzol/Hexan erhielt man schliesslich 0,161 g des reinen 2-Methyl-4-(p-nitrobenzoyloxy)-pentadiens-(1,3) (12d) vom Smp. 75–76°. UV.:  $\lambda_{\max}$  229 (4,34), Schultern 255 (4,18), ca. 298 (3,47). IR.: 1742 (Ester), 1678 (konj. Dien), 890 (Vinyliden). NMR.: Siehe Tab. 11.

$C_{13}H_{13}NO_4$  (247,24) Ber. C 63,15 H 5,30 N 5,67% Gef. C 63,27 H 5,28 N 5,84%

Durch häufiges Umkristallisieren der letzten Fraktion des Chromatogramms aus Methanol gewann man 0,136 g 2-(p-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentadien-(1,3) (13d) vom Smp. 62,5–63,5°. UV.:  $\lambda_{\max}$  235 (4,28), Schultern 254 (4,17), 298 (3,45). IR.: 1739 (Ester), 1661 (breit; konj. Dien); in (CS<sub>2</sub>): 789 (enolische Vinyliden-Gruppe?). NMR.: Siehe Tab. 11.

$C_{13}H_{13}NO_4$  (247,24) Ber. C 63,15 H 5,30 N 5,67% Gef. C 63,22 H 5,30 N 5,67%

Die Umwandlung des Propargylesters in die beiden Dienolester erfolgt auch ohne Zusatz von Trifluoressigsäure, doch ist dann die Umwandlung bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen erst nach 3 Std. beendet.

4.2.2. 2-Methyl-4-(p-nitrobenzoyloxy)-octadien-(1,3) (12e) und 2-Methyl-4-(p-nitrobenzoyloxy)-octadien-(2,4) (13e): 2,893 g (0,01 mol) 2-(p-Nitrobenzoyloxy)-2-methyl-octin-(3) (10e) wurden mit 0,221 g ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol) Silbertrifluoracetat in 25 ml Chlorbenzol bei 95,2° unter Rühren umgesetzt. Nach 4 Std. war die Lösung dunkelbraun und trüb; das eingesetzte Ausgangsmaterial war nach dieser Zeit verbraucht<sup>14)</sup>. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt, das nach DC.-Abschätzung zu ca.  $\frac{2}{3}$  aus 12e und zu ca.  $\frac{1}{3}$  aus 13e bestand, mit Benzol/Hexan 1:1 an 180 g Kieselgel chromatographiert. Zuerst wurden 0,03 g eines gelben Öls, dann 1,152 g (39,8%) 12e, hierauf 1,044 g einer Mischfraktion und schliesslich 0,389 g (13,5%) 13e eluiert.

Das 2-Methyl-4-(p-nitrobenzoyloxy)-octadien-(1,3) (12e), ein im DC. einheitliches gelbes Öl, wurde zur Analyse zwei Tage im Hochvakuum bei 20° getrocknet. Die Verbindung ist im Hochvakuum nicht ohne Zersetzung destillierbar;  $n_D^{20} = 1,5457$ . UV.:  $\lambda_{\max}$  231 (4,34), Schultern 255 (4,18), 296 (3,48). IR.: 1736 (Ester), 1675 (konj. Dien), 896 (Vinyliden). NMR.: Siehe Tab. 11.

$C_{16}H_{19}NO_4$  (289,32) Ber. C 66,42 H 6,62 N 4,84% Gef. C 66,18 H 6,71 N 4,98%

Das 2-Methyl-4-(p-nitrobenzoyloxy)-octadien-(2,4) (13e), eine schlecht kristallisierende Substanz, wurde zur Analyse zwei Tage im Hochvakuum bei 20° getrocknet;  $n_D^{20} = 1,5438$ . UV.:  $\lambda_{\max}$  237 (4,33), Schultern 257 (4,17), 295 (3,47). IR.: 1734 (Ester), 1665 (breit, konj. Dien). NMR.: Siehe Tab. 11.

$C_{16}H_{19}NO_4$  (289,32) Ber. C 66,42 H 6,62 N 4,84% Gef. C 66,42 H 6,81 N 4,89%

Bei diesem Produkt handelt es sich um ein Gemisch von cis/trans-Isomeren. Nach einmaliger Umkristallisation aus Pentan bei –15° schmolz es unscharf von ca. 25–43°. Nach weiteren zwei

<sup>14)</sup> Weil der Propargylester 10e im DC. praktisch denselben Rf-Wert besitzt wie eines der Umlagerungsprodukte, wurde eine Probe des Reaktionsgemisches im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit 2 ml Methanol und 10 mg Kaliumcarbonat versetzt und 10 Min. auf 50° erwärmt. Die dünn-schichtchromatographische Analyse (Kieselgel, Benzol/2,5% Aceton, Sprühmittel alkalische Permanganatlösung) zeigte, dass in diesem Reaktionsgemisch weder 10e noch freigesetztes 2-Methyl-octin-(3)-ol-(2) vorhanden war.

Umkristallisationen aus Pentan und fünf aus Methanol erhielt man schliesslich 39 mg des *einen* Isomeren in reinem Zustand; Smp. 51–52°. IR.: 1739 (Ester), 1669 (breit, konj. Dien).

$C_{16}H_{19}NO_4$  (289,32) Ber. C 66,42 H 6,62 N 4,84% Gef. C 66,65 H 6,88 N 4,89%

In einem Kontrollversuch wurde gezeigt, dass sich das 2-Methyl-4-(*p*-nitrobenzoyloxy)-octadien-(1,3) (**12e**) unter den in 4.2.2 genannten Versuchsbedingungen (gleiche Temperatur und gleiche Konzentrationen) nur sehr langsam in das Isomere **13e** umlagert. Nach 3stdg. Reaktionsdauer konnte überhaupt noch keine Umlagerung beobachtet werden. Nach Zugabe von weiteren 10 mol-% Silbertrifluoracetat und weiteren 6 Std. Erhitzen waren ca. 60% 2-Methyl-4-(*p*-nitrobenzoyloxy)-octadien-(2,4) (**13e**) neben wenigen Prozenten eines unbekanntes Nebenproduktes entstanden. Dagegen lieferte **13e** unter den gleichen Bedingungen nur sehr wenig des 1,3-Octadien-Derivates.

4.2.3. 1-(1'-Cyclohexenyl)-2-(*p*-nitrobenzoyloxy)-buten-(1) (**12f**): 3,013 g (0,01 mol) 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-1-(1'-butinyl)-cyclohexan (**10f**) wurden mit 0,221 g ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol) Silbertrifluoracetat in 15 ml Chlorbenzol bei 95,5° umgesetzt. Nach 5 Std. war die Reaktion beendet (Kontrolle durch DC. und IR.). Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt mit Benzol/Hexan 2:2 über 60 g Kieselgel filtriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand (2,86 g) aus Äthanol und Methanol umkristallisiert. Man erhielt 1,449 g (48,2%) **12f**; Smp. 94–95°. UV.:  $\lambda_{max}$  236 (4,39); Schultern 244 (4,33), 296 (3,42); IR.: 1742 (Ester), 1675 (scharf, konj. Dien). NMR.: Siehe Tab. 11.

$C_{17}H_{19}NO_4$  (301,33) Ber. C 67,76 H 6,36 N 4,65% Gef. C 67,75 H 6,44 N 4,65%

Der Rückstand aus der eingedampften Mutterlauge gab ein IR., das dem der reinen Verbindung **12f** zwar ähnlich, aber von diesem doch deutlich verschieden war. Das NMR. zeigte ein Methyl-Signal der Äthylgruppe, dessen Intensität nur 68–70% der erwarteten betrug. Daraus kann geschlossen werden, dass die Mutterlauge neben dem Dienolester **12f** noch den *isomeren* Dienolester **13f** enthielt. Die Annahme wird dadurch gestützt, dass im NMR. der reinen Verbindung **12f** das Vinylproton der Cyclohexenylgruppe als ein bei 5,65 zentriertes *m* und das Vinylproton der Seitenkette als ein breites, bei 5,46 zentriertes *s* mit allylischer Aufspaltung erscheint. Im Spektrum des Rückstandes der Mutterlauge erscheint ein breites Signal bei 5,62 (Absorption des Protons an C(2') in **12f** und des Protons an C(1) in **13f** und ein weiteres, das von ca. 5,0–5,4 reicht. Die im Vergleich zur reinen Verbindung **12f** ganz andere Signalstruktur könnte dadurch zustande kommen, dass sich die Absorptionen des Vinylprotons an C(1) der Verbindung **12f** und des Protons an C(3) der isomeren Verbindung **13f** überlagern. Im Einklang mit dieser Annahme werden im Spektrum des Mutterlauge Rückstandes von 1,3 bis 1,9 6,3 Protonen und von 1,9 bis 2,8 5,5 Protonen gefunden. Die entsprechenden Regionen enthalten bei der reinen Verbindung **12f** die Signale für 4 bzw. 6 Protonen. In der Verbindung **13f** sollten an diesen Stellen 9 bzw. 4 Protonen vorhanden sein, wenn man die chemische Verschiebung der allylischen Methylgruppe der chemischen Verschiebung von nicht-allylischen Methylprotonen gleichsetzt.

## 5. Experimente mit $^{14}C$ -markierten Verbindungen

Zur Messung der Radioaktivitäten wurden die Präparate im Hochvakuum getrocknet. Ein Teil der Präparate wurde in Form von «unendlich dicken» Direktplatten (31 mg/cm<sup>2</sup>) unter einem Geiger-Müller-Zählrohr ausgezählt (Methode A). Von jeder Substanz wurden zwei Platten hergestellt. Die hohen Aktivitäten wurden mit einem Standard-Fehler von  $\pm 0,5\%$ , die niedrigen mit einem solchen von 2,5–5% ausgezählt. – Ein anderer Teil der Messungen wurde mit dem Tri-Carb-Flüssigkeits-Scintillations-Spektrometer Modell 314 E (Packard Instrument Co., La Grange, Ill., USA) bei 1100 Volt und der Diskriminatoreinstellung 10–50 (roter Scaler) ausgeführt (Methode B). Die Substanzen wurden dabei nach der Methode von Kaberer & Rutschmann [49] zu CO<sub>2</sub> oxydiert und zur Zählung gebracht. Reproduzierbarkeit der Zählmethode 1–1,5%; Zähl-ausbeute 39%.

5.1. *p*-Nitrobenzoesäure-[carboxy- $^{14}C$ ]: Aus 197,6 mg radioaktivem Bariumcarbonat (1,5 mCi) wurde nach der Azid-Methode [50] Kaliumcyanid-[ $^{14}C$ ] hergestellt, das nach Verdünnen mit 130 mg Kaliumcyanid aus schwefelsaurer Lösung in 6 ml eisgekühlte 1N Natronlauge destilliert wurde. Die Menge des Destillates betrug 20 ml.

Zur Bereitung des radioaktiven Kupfer(I)cyanids hielt man sich im wesentlichen an die Vorschrift der Literatur [51]. Zu einer auf 60° erwärmten Lösung von 697 mg Kupfersulfat, 196 mg

Tabelle 11. NMR.-Spektren einiger *p*-Nitrobenzoyloxy-butadiene (60 MHz, CCl<sub>4</sub>; Angaben in ppm, Kopplungen in Hz; im Klammern: Anzahl der Protonen)

Verbindung	Nr.	Aromaten- region	Vinylregion	Methylenregion	Methylregion
4-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)-2-methyl- pentadien-(1,3)	<b>12d</b>	schm. <i>m</i> ; 8,27 (4)	<i>m</i> ; br. <i>d</i> ; 5,62 (1); 1 H an C(3); 4,87 (2); 2 H an C(1)	-	br. <i>s</i> ; 2,06 (3); 3 H an C(5) br. <i>s</i> ; 1,80 (3); CH <sub>3</sub> an C(2)
2-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)-4-methyl- pentadien-(1,3)	<b>13d</b>	schm. <i>m</i> ; 8,29 (4)	<i>m</i> ; br. <i>d</i> ; 5,68 (1); 1 H an C(3) (5,00 (1)) (4,88 (1)); 2 H an C(1)		br. <i>s</i> ; 1,87 (6); 3 H an C(5) CH <sub>3</sub> an C(4)
4-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)-2-methyl- octadien-(1,3)	<b>12e</b>	schm. <i>m</i> ; 8,19 (4)	<i>s</i> ; <i>d</i> ; 5,58 (1); 1 H an C(3) 4,83 (2); 2 H an C(1)	<i>t</i> ; 2,39 (2); 2 H an C(5) <i>s</i> ; <i>m</i> ; 1,47 (4); 2 H an C(6) <i>d</i> ; 2 H an C(7)	1,80 (3); CH <sub>3</sub> an C(2) 0,95 (3); 3 H an C(8)
4-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)-2-methyl- octadien-(2,4)	<b>13e</b>	schm. <i>m</i> ; 8,18 (4)	br. <i>s</i> ; br. <i>s</i> ; 5,68 (1) 5,57 (1); 1 H an C(3)	<i>m</i> ; 1,9 (2); 2 H an C(6) <i>s</i> ; <i>m</i> ; 1,4 (2); 2 H an C(7) <i>m</i> ; 5,18 (1), <i>J</i> = 7; 5,10 (1); 1 H an C(5)	1,74 (6); 3 H an C(1) CH <sub>3</sub> an C(2) 0,87 (3); 3 H an C(8)
2-( <i>p</i> -Nitrobenzoyloxy)-1-(1'-cyclo- hexenyl)-buten-(1)	<b>12f</b>	schm. <i>m</i> ; 8,26 (4)	<i>m</i> ; schm. <i>m</i> ; 5,47 (1); 1 H an C(1)	<i>q</i> ; 2,37 (2), <i>J</i> = 7,6; 2 H an C(3) <i>m</i> ; 2,08 (4); 2 H an C(3') 2 H an C(6') <i>m</i> ; 1,50 (4); 2 H an C(4') 2 H an C(5')	1,10 (3); <i>J</i> = 7,5, 3 H an C(4)

Natriumhydrogensulfid, 3 ml 1N Schwefelsäure in 3,2 ml Wasser liess man unter Rühren die erwähnte alkalische Natriumcyanidlösung tropfen. Nach 10 Min. bei 60° wurde abfiltriert, mit heissem Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und der Rückstand im Hochvakuum bei 80° getrocknet; Ausbeute: 222 mg Kupfer(I)cyanid-[<sup>14</sup>C].

6,60 g *p*-Nitroanilin wurden in salzsaurer Lösung bei –5° diazotiert. Die eiskalte Diazoniumsalzlösung wurde mit Calciumcarbonat auf pH ~ 4 abgepuffert und filtriert. Nun bereitete man eine Lösung aus 545 mg Kaliumcyanid und 250 mg Kupfer(I)cyanid -[<sup>14</sup>C] in 20 ml Wasser. Dieser Lösung setzte man 1,09 g Natriumhydrogencarbonat und 15 ml Benzol zu, erwärmte auf 30–35° und liess dann innerhalb von 10 Min. unter Rühren (Vibromischer) die auf –5° gehaltene Diazoniumsalzlösung zutropfen. Nach weiteren 10 Min. war die Reaktion beendet. Es wurde mit Benzol verdünnt, die wässr. Phase abgetrennt und die Benzolphase mit 2N Natronlauge, 2N Salzsäure und schliesslich mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach Trocknen und Entfernen des Benzols wurde das erhaltene *p*-Nitrobenzonitril-[<sup>14</sup>C] im Kugelrohr bei 65–75°/4 · 10<sup>-3</sup> Torr sublimiert. Das Sublimat (1,28 g) wurde aus Methylenchlorid/Petroläther und Äther/Hexan umkristallisiert; Smp. 149,5–150°. Das Nitril wurde anschliessend durch Erhitzen mit 10proz. Kalilauge verseift. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde die *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C] aus Äther/Hexan umkristallisiert; Ausbeute: 1,21 g, Smp. 239–240°.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub> (167,12) Ber. C 50,31 H 3,02 N 8,38% Gef. C 50,31 H 3,32 N 8,37%

Zur Messung der Aktivität wurden 3,000 mg bzw. 3,013 mg der *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C] mit inaktiver Säure auf 703,74 mg bzw. 699,86 mg verdünnt. Die Präparate gaben nach der Methode A 4834 ± 24 bzw. 4876 ± 24 Impulse pro Min. (ipm). Unter Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors erhält man eine «molare» Aktivität von 1,895 · 10<sup>8</sup> bzw. 1,893 · 10<sup>8</sup> ipm (im Mittel 1,894 · 10<sup>8</sup> ipm). Nach der Methode B ergaben die beiden Präparate für die unverdünnte *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C] eine «molare» Aktivität von 6,054 · 10<sup>7</sup> bzw. 5,994 · 10<sup>7</sup>, im Durchschnitt 6,024 · 10<sup>7</sup> ipm/mmol.

5.2. Umlagerung von 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butin-(1) (**10a**) in Gegenwart von *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C]: Man löste 40,04 mg (2,39 · 10<sup>-4</sup> mol) *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C] und 6,076 g (2,61 · 10<sup>-2</sup> mol) **10a** bei 35,6° in 74,2 ml Chlorbenzol. Hierzu gab man eine Lösung von 202,4 mg Silbertetrafluorborat (1,04 · 10<sup>-3</sup> mol) in 5,80 ml Chlorbenzol und liess 65 Min. bei der angegebenen Temperatur reagieren. Durch Titration (siehe exp. Teil 8.1.1) wurde festgestellt, dass noch 43,4% des Ausgangsmaterials vorhanden waren. Die warme Lösung wurde über eine vorgewärmte Nutsche filtriert. Der Rückstand (190 mg), der nicht näher untersucht wurde, enthielt neben dem Silberacetylid der eingesetzten Acetylenverbindung die während der Reaktion ausgefallene *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C]. Das Filtrat wurde nach Zugabe von Alkohol im Vakuum stark eingeeengt. Den Rückstand löste man in Äther/Methylenchlorid und extrahierte daraus mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung die *p*-Nitrobenzoesäure-[<sup>14</sup>C]. Nach der üblichen Aufarbeitung des Natriumhydrogencarbonat-Auszuges erhielt man 107 mg Säure, die durch Sublimation im Hochvakuum und durch Kristallisation aus Äther/Pentan und Äthanol/Wasser gereinigt wurde; Smp. 238–239°. Die Verbindung gab entsprechende Analysenresultate und zeigte eine «molare» Aktivität von 2,264 · 10<sup>7</sup> ipm (Methode A). Unter der Annahme, dass keine diskriminierenden Faktoren auftreten – was sicher nur in erster Näherung der Fall ist – ergibt sich aus der Aktivität der isolierten *p*-Nitrobenzoesäure, dass aus den eingesetzten 2,61 · 10<sup>-2</sup> mol **10a** 1,77 · 10<sup>-3</sup> mol (6,76%) *p*-Nitrobenzoesäure abgespalten worden sind.

Die ursprüngliche Äther/Methylenchlorid-Phase dampfte man im Vakuum ein, löste den Rückstand in Äthanol und fällte durch Zugabe von 5proz. alkoholischer Silbernitratlösung das 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butin-(1) (**10a**) als Silbersalz aus, wobei der pH-Wert durch Zusatz von 0,1N alkoholischer Natronlauge stets auf 5–6 gehalten wurde. Nach 10 Min. wurde das Silbersalz abgesaugt und mit Äthanol und Methylenchlorid gewaschen. Es wurde anschliessend bis zur vollständigen Zersetzung mit einer konz. wässr. Kaliumcyanidlösung und einem Gemisch aus Äther/Methylenchlorid geschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser und gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und nach dem Trocknen eingedampft. Der Rückstand (2,254 g) wurde an Kieselgel mit Benzol/Pentan 4:1 chromatographiert, und das zurückerhaltene **10a** bis zur konstanten Aktivität aus Methylenchlorid, Äther/Pentan und Methanol umkristallisiert. Das Präparat schmolz bei 127–128° und gab korrekte Analysen; «molare» Aktivität: 1,682 · 10<sup>4</sup> ipm (Methode A). Aus diesem Wert folgt, dass ein Aktivitätsaustausch zwischen den am Schluss der Reaktion vorhandenen 1,14 · 10<sup>-2</sup> mol Propargylester und den ein-

gesetzten  $2,39 \cdot 10^{-4}$  mol *p*-Nitrobenzoesäure- $^{14}\text{C}$  zu 0,43% stattgefunden hat. Berechnet man den Austausch auf die am Ende der Reaktion gelösten 107 mg *p*-Nitrobenzoesäure- $^{14}\text{C}$  der «molaren» Aktivität  $2,26 \cdot 10^7$  ipm, so findet man 1,39%.

Die nach dem Abfiltrieren des Silbersalzes des 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butins-(1) (**10a**) erhaltene Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther/Methylenchlorid gelöst, diese Lösung mit Wasser, Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalz-Lösung gewaschen und nach dem Trocknen eingedampft. Das erhaltene rohe 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butadien-(1,2) (**11a**) (3,069 g) wurde an Kieselgel mit Benzol/Pentan 4:1 chromatographiert und bis zur konstanten Aktivität aus Methanol und Methylenchlorid umkristallisiert. Das Präparat schmolz bei 111,5–112,5° und gab korrekte Analysen; «molare» Aktivität  $7,698 \cdot 10^8$  ipm (Methode A). Die Berechnung des Aktivitätsaustausches von **11a** mit der zugesetzten bzw. am Ende der Reaktion gelösten *p*-Nitrobenzoesäure- $^{14}\text{C}$  ergibt 0,25% bzw. 0,82%.

In einem *analogen Versuch*, der bis zu einem Umsatz von 55,2% geführt worden war, wurde das Reaktionsgemisch mit Äthanol versetzt, wobei alle *p*-Nitrobenzoesäure- $^{14}\text{C}$  in Lösung ging. Die hellgelb gefärbte Lösung wurde vom vorhandenen Niederschlag befreit und das Filtrat, wie oben angegeben, aufgearbeitet. Man isolierte 169,4 mg *p*-Nitrobenzoesäure- $^{14}\text{C}$ , von denen 125,3 mg (2,89%) aus dem 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butin-(1) (**10a**) stammten. Nach Reinigung zeigte die isolierte *p*-Nitrobenzoesäure- $^{14}\text{C}$  eine «molare» Aktivität von  $4,962 \cdot 10^7$  ipm (Methode A). – Das zurückisolierte **10a** zeigte eine «molare» Aktivität von  $1,511 \cdot 10^4$  ipm (Methode A), was 0,36% bzw. 0,38% Austausch mit der zugesetzten bzw. zurückisolierten *p*-Nitrobenzoesäure- $^{14}\text{C}$  entspricht. – Das erhaltene 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butadien-(1,2) (**11a**) zeigte eine «molare» Aktivität von  $6,861 \cdot 10^8$  ipm, was einem Austausch von 0,20% bzw. 0,21% entspricht.

In einem *letzten Experiment* dieser Reihe wurde Silbertrifluoracetat als Katalysator verwendet. Reaktionsbedingungen:  $2,61 \cdot 10^{-2}$  mol 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butin-(1) (**10a**),  $4,27 \cdot 10^{-4}$  mol *p*-Nitrobenzoesäure- $^{14}\text{C}$ ,  $1,55 \cdot 10^{-3}$  mol Silbertrifluoracetat, 80 ml Chlorbenzol, 98,2°, Reaktionszeit 31 Min., Umsatz 46,5%. Die Aufarbeitung erfolgte unter Zugabe von Äthanol. Zurückisolierte *p*-Nitrobenzoesäure- $^{14}\text{C}$   $7,295 \cdot 10^{-4}$  mol., «molare» Aktivität  $1,961 \cdot 10^7$  ipm (Methode A), was einer Abspaltung von 14,1% *p*-Nitrobenzoesäure aus dem Propargylester **10a** entspricht. – Das zurückisolierte Ausgangsmaterial ( $1,17 \cdot 10^{-2}$  mol) zeigte eine «molare» Aktivität von  $1,088 \cdot 10^4$  ipm, was einem Austausch von 0,19% bzw. 1,12% entspricht. – Die «molare» Aktivität des isolierten 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butadiens-(1,2) **11a** ( $9,96 \cdot 10^{-3}$  mol) beträgt  $5,154 \cdot 10^4$  ipm, was einem Austausch von 0,80% bzw. 4,64% entspricht. Wahrscheinlich enthielt das **11a** noch eine geringe Menge radioaktives 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butadien-(1,3) (**12a**), dessen Bildung auch die Diskrepanz zwischen der tatsächlich gefundenen Menge (122 mg) und der aus der Aktivität berechneten Menge (689 mg) *p*-Nitrobenzoesäure erklären würde.

5.3. *Kreuzversuch mit 3-(p-Nitrobenzoyloxy-[carboxy- $^{14}\text{C}$ ])-pentin-(1) (10h) und inaktivem 3-(p-Nitrobenzoyloxy)-butin-(1) (10g)*: Das  $^{14}\text{C}$ -markierte **10h** wurde, wie im exp. Teil unter 2 beschrieben, nach dem Verfahren von *Brewster & Ciotti* [10] aus *p*-Nitrobenzoesäure- $^{14}\text{C}$  hergestellt und sorgfältig gereinigt; Aktivität:  $1,590 \cdot 10^6$  ipm/mmol (Methode B). – 4,664 g (0,02 mol) radioaktives **10h** und 4,384 g (0,02 mol) inaktives **10g** wurden vermischt und zu einer Lösung von 1,094 g ( $4 \cdot 10^{-3}$  mol)  $\text{AgBF}_4$ -Benzolkomplex in 60 ml Chlorbenzol bei 75,2° gegeben. Man liess 35 Min. unter Rühren reagieren und arbeitete, wie unter 3.1.1 beschrieben, auf. Das Rohprodukt wurde an 200 g Kieselgel mit Benzol/Pentan 3:2 chromatographiert, wobei man eine Anreicherung von 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-butadien-(1,2) (**11g**) (2,2 g) in der 2. Fraktion erhielt. Das Rohprodukt wurde 17mal aus Methanol umkristallisiert. Es zeigte danach den Smp. 77,5–78,5°, eine korrekte Analyse und eine Aktivität von  $8,77 \cdot 10^2$  ipm/mmol (Methode B). Die Aktivität war noch nicht konstant; aus Materialmangel konnte aber das Präparat nicht weiter gereinigt werden. Auf Grund der angegebenen Aktivität errechnet sich als obere Grenze ein Austausch von 0,11%. Im DC. wurde gezeigt, dass sich beide Propargylester praktisch mit gleicher Geschwindigkeit umlagern.

5.4. *Untersuchungen über die Bildungsweise der Dienolester.* – 5.4.1. *Vollständige Umlagerung des 4-(p-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentins-(2) (10d) mit Silbertrifluoracetat in Gegenwart von p-Nitrobenzoesäure-[carboxy- $^{14}\text{C}$ ]*: 2,472 g (0,01 mol) **10d** und 11,12 mg ( $6,65 \cdot 10^{-5}$  mol) *p*-Nitrobenzoesäure- $^{14}\text{C}$  der «molaren» Aktivität  $1,681 \cdot 10^8$  ipm (Methode A) wurden in 15 ml Chlorbenzol bei 95,7° gelöst, hierauf 220,9 mg ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol) Silbertrifluoracetat zugesetzt und 3 Std. bei der

angegebenen Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde, wie unter 3.2.1 beschrieben, aufgearbeitet und das Rohprodukt an 150 g Kieselgel mit Benzol/Pentan 3:2 chromatographiert, wobei man 4 Fraktionen mit praktisch derselben spez. Aktivität erhielt. Alle 4 Fraktionen wurden vereinigt (2,123 g; 86%) und aus Methanol umkristallisiert, wobei als Kristallisat ein Gemisch aus 2-Methyl-4-(*p*-nitrobenzoyloxy)-pentadien-(1,3) (**12d**) und 2-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentadien-(1,3) (**13d**) gleicher Aktivität anfiel; «molare» Aktivität des Dienolester-Gemisches:  $6,182 \cdot 10^6$  ipm (Methode A). Der Aktivitätsaustausch beträgt 55,6%, bezogen auf eingesetzte *p*-Nitrobenzoesäure-[ $^{14}\text{C}$ ] und eingesetzten Propargylester **10d**. Das isolierte Gemisch der Dienolester **12d** und **13d** enthielt 47,5% der eingesetzten Aktivität.

5.4.2. *Unvollständige Umlagerung des 4-(p-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentins-(2) (10d) mit Silbertrifluoracetat in Gegenwart von p-Nitrobenzoesäure-[carboxy- $^{14}\text{C}$ ]:* 3,709 g (0,015 mol) **10d**, 16,68 mg ( $9,98 \cdot 10^{-5}$  mol) *p*-Nitrobenzoesäure-[ $^{14}\text{C}$ ] der Aktivität  $6,024 \cdot 10^7$  ipm/mmol und 331,4 mg ( $1,5 \cdot 10^{-3}$  mol) Silbertrifluoracetat in 22,5 ml Chlorbenzol wurden bei 95,9° 30 Min. lang umgesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt an 150 g Kieselgel mit Benzol/Pentan 1:1 chromatographiert. Man fing 5 Fraktionen auf, von denen die erste (1,230 g; 33,2%) aus 2-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentadien-(2,3) (**11d**) und 2-Methyl-4-(*p*-nitrobenzoyloxy)-pentadien-(1,3) (**12d**) bestand. Die zweite Fraktion (0,939 g; 25,4%) enthielt ausser den beiden genannten Verbindungen noch 2-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentadien-(1,3) (**13d**). Die dritte Fraktion (0,172 g; 4,6%) stellte praktisch reines **13d** dar. Die vierte Fraktion (0,573 g; 15,4%) enthielt neben **13d** unverändertes Ausgangsmaterial. Die letzte Fraktion (0,550 g; 14,8%) war reines Ausgangsmaterial. Gesamtausbeute aller isolierten Produkte: 93,4%.

Aus der ersten Fraktion erhielt man durch Umlösen aus Äthanol und Benzol/Hexan 2-Methyl-4-(*p*-nitrobenzoyloxy)-pentadien-(1,3) (**12d**) vom Smp. 75–76° und einer Aktivität von  $2,99 \cdot 10^5$  ipm/mmol (Methode B). Aus der dritten Fraktion liess sich durch wiederholtes Umkristallisieren aus Methanol und Äthanol 2-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentadien-(1,3) (**13d**) vom Smp. 62,5–63,5° und einer Aktivität von  $2,918 \cdot 10^5$  ipm/mmol (Methode B) gewinnen. Die Schlussfraktion lieferte nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol und Benzol/Hexan unverändertes Ausgangsmaterial vom Smp. 59,5–60,5° und der konstanten Aktivität von  $1,352 \cdot 10^4$  ipm/mmol (Methode B).

Von der eingesetzten Aktivität wurden im 2-Methyl-4-(*p*-nitrobenzoyloxy)-pentadien-(1,3) (**12d**) 24,5%, im 2-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentadien-(1,3) (**13d**) 23,9% und im 4-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentien-(2) (**10d**) 0,5% (insgesamt 48,9%) wiedergefunden. Mit 0,550 g Ausgangsmaterial steht 0,479 g 2-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentadien-(2,3) (**11d**) im Gleichgewicht (vgl. 3.2.1). Für die Berechnung des theoretischen Austausches bei den Dienolestern sind daher  $9,98 \cdot 10^{-3}$  mmol radioaktive und 10,8 mmol inaktive *p*-Nitrobenzoesäure, insgesamt also 10,9 mmol *p*-Nitrobenzoesäure einzusetzen. Danach beträgt der Austausch bei **12d** 54,2%, bei **13d** 52,9%; das zurückerhaltene **10d** zeigt einen Austausch von 3,4%, bezogen auf eingesetzten Propargylester **10d** und eingesetzte *p*-Nitrobenzoesäure-[ $^{14}\text{C}$ ].

5.4.3. *Aktivitätsaufnahme der Dienolester 2-Methyl-4-(p-nitrobenzoyloxy)-pentadien-(1,3) (12d) und 2-(p-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentadien-(1,3) (13d) durch Umesterung mit p-Nitrobenzoesäure-[carboxy- $^{14}\text{C}$ ] in Gegenwart von Silbertrifluoracetat:* 1,236 g ( $5 \cdot 10^{-3}$  mol) eines Gemisches der Dienolester **12d** und **13d**, das nach 4.2.1 bereitet und durch Chromatographie von Begleitsubstanzen befreit worden war, löste man zusammen mit 5,512 mg ( $3,29 \cdot 10^{-5}$  mol) *p*-Nitrobenzoesäure-[ $^{14}\text{C}$ ] der «molaren» Aktivität  $1,681 \cdot 10^8$  ipm (Methode A) in 7,5 ml Chlorbenzol. Man erwärmte die Lösung auf 95,7°, setzte 110,5 mg ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol) Silbertrifluoracetat zu und rührte 3 Std. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Gemisch der beiden Dienolester **12d** und **13d** in guter Ausbeute zurückerhalten und durch zweimalige Chromatographie an Kieselgel und Kristallisation aus Methanol gereinigt. Die Aktivität wurde durch diese Operationen nicht verändert; gefundene «molare» Aktivität  $1,570 \cdot 10^5$  ipm (Methode A). Daraus berechnet sich ein Aktivitätsaustausch von 14,3%. Man isolierte ferner 39,3 mg *p*-Nitrobenzoesäure zurück.

Das DC. des Reaktionsgemisches zeigte neben den Flecken der Dienolester **12d** und **13d** noch einen Fleck geringer Intensität mit kleinem Rf-Wert, bei dem es sich um ein (oder mehrere) Anlagerungsprodukt(e) von *p*-Nitrobenzoesäure an die Dienolester **12d** und **13d** handeln könnte.

In diesem Zusammenhang wurden noch folgende Kontrollversuche ausgeführt: 49,4 mg ( $2 \cdot 10^{-4}$  mol) 2-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentadien-(2,3) (**11d**) in 0,6 ml Chlorbenzol erhitze man das eine Mal (a) mit 3,34 mg ( $2 \cdot 10^{-5}$  mol) *p*-Nitrobenzoesäure, das andere Mal (b) mit 2,28 mg ( $2 \cdot 10^{-5}$  mol) Trifluoressigsäure auf 95,2°. Die Reaktionen wurden im DC. verfolgt.

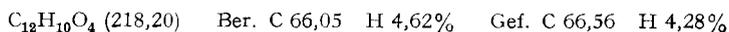
Beim *Versuch a* entstand nach 2 Std. in einer Ausbeute von 5–10% ein langsam wanderndes Produkt, bei dem es sich um ein Anlagerungsprodukt von *p*-Nitrobenzoesäure an den eingesetzten Allenylester **11d** handeln könnte. Der Rest war unverändertes Ausgangsmaterial (IR.-Evidenz). Nach 22 Std. liessen sich im DC. des Reaktionsgemisches ungefähr 30% des Dienolesters **13d** nachweisen; dagegen konnte der Dienolester **12d** auf diese Weise nicht nachgewiesen werden, da er den gleichen Rf-Wert wie der Allenylester **11d** besitzt. Das IR. zeigte eindeutig, dass das Reaktionsgemisch aus dem Allenylester **11d** und den beiden Dienolestern **12d** und **13d** bestand.

Beim *Versuch b* wurde schon nach 3 Min. neben dem kleinen Fleck des angenommenen Additionsproduktes der Fleck des Dienolesters **13d** beobachtet. Das DC.-Bild änderte sich nach 2stdg. Erhitzen praktisch nicht; nur die Reaktionslösung verfärbte sich stärker, und es trat Abspaltung von etwas *p*-Nitrobenzoesäure ein. Nach 80 Min. wurde ein Teil der Reaktionslösung aufgearbeitet. Man isolierte dabei das Dienolestergemisch (IR.- und UV.-Evidenz) in 74% Ausbeute.

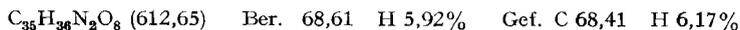
In analoger Weise wurde das 4-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-2-methyl-pentin-(2) (**10d**) mit *p*-Nitrobenzoesäure bzw. Trifluoressigsäure behandelt. Im Falle der *p*-Nitrobenzoesäure konnte nach 2 Std. keine Reaktion festgestellt werden (DC., IR.). Nach gleicher Reaktionsdauer beobachtete man im Versuch mit Trifluoressigsäure Abspaltung von *p*-Nitrobenzoesäure. Das DC. zeigte neben unverändertem Ausgangsmaterial (IR.) in geringer Menge ein Nebenprodukt mit kleinem Rf-Wert an.

## 6. Synthese und Umlagerung von (+)-3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-butin-(1) ((+)-**10g**)

6.1. (+)-Butin-(3)-ol-(2): Zunächst wurde nach einer von McGrew & Adams [43] für die Herstellung des Hydrogenphthalats von Pentin-(1)-ol-(3) angegebenen Vorschrift das Hydrogenphthalat des Butin-(3)-ols-(2) bereitet. Das in 74% Ausbeute erhaltene Hydrogenphthalat schmolz nach Umlösen aus Benzol bei 96–98°.

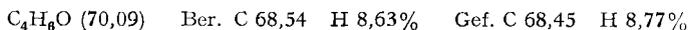


283,7 g (1,30 mol) des Esters und 513 g (1,30 mol) Brucin wurden in 2 l Aceton bei 45° gelöst. Es trat sofort ein Niederschlag auf, der abgesaugt und noch viermal aus Aceton bei 45° umgefällt wurde. Die vereinigten Mutterlaugen wurden im Vakuum eingedampft und der Rückstand bei 45° in 2 l Methanol gelöst. Beim Abkühlen erhielt man schöne Kristalle des Brucinsalzes, die noch 10mal aus Methanol umkristallisiert wurden; Ausbeute 130 g (32,7%); Smp. 103–105°.



90 g dieses Salzes wurden fein zerrieben und unter Rühren in eine Mischung aus 200 ml Chloroform und 200 ml Wasser eingetragen. Hierauf setzte man so lange 0,25 N Salzsäure zu, bis ein pH  $\sim$  3 erreicht war. Sodann wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase auf pH  $\sim$  2 gebracht und noch zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge wurden vereinigt. Ein Zehntel der Chloroformphase wurde zur völligen Entfernung des Brucins dreimal mit 0,5 N Salzsäure ausgeschüttelt und danach das Hydrogenphthalat mit 0,5 N wässr. Ammoniak extrahiert. Der ammoniakalische Auszug wurde mehrmals mit Äther gewaschen, dann mit verdünnter Salzsäure auf pH  $\sim$  3 gebracht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformextrakt wurde über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand im Hochvakuum vom restlichen Lösungsmittel befreit. Smp. 40–47,5°; Ausbeute 2,72 g (85%);  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +20,1^\circ \pm 0,2^\circ$  ( $c = 10,0$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

Der Rest der ursprünglichen Chloroformlösung wurde nach dem Trocknen über Natriumsulfat im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit 150 ml 2 N Natronlauge einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das (+)-Butin-(3)-ol-(2) überdestillierte. Das Destillat wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt, mit Äther extrahiert und der Ätherauszug getrocknet. Man destillierte den Äther über eine Kolonne ab und fraktionierte das (+)-Butin-(3)-ol-(2) bei 107–108°/730 Torr; Ausbeute 6,0 g (65%);  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4257$ ;  $d_{25}^{25} = 0,891$ ;  $\alpha_{\text{D}}^{26} = +41,69^\circ$  ( $l = 1$  dm, in Substanz);  $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = +46,8^\circ$  ( $l = 1$  dm, in Substanz).



6.2. (+)-3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-butin-(1) ((+)-**10g**) und dessen Umlagerung: Das (+)-Butin-(3)-ol-(2) (mit  $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = +46,8^\circ$ ) wurde mit *p*-Nitrobenzoylchlorid, wie im exp. Teil unter 2 beschrieben, verestert. Ein Teil des Rohproduktes wurde bei 90°/0,02 Torr im Kugelrohr destilliert. Das

Produkt zeigte  $[\alpha]_D^{25.7} = +13,8^\circ \pm 0,2^\circ$  ( $c = 10,0$ ;  $\text{CHCl}_3$ ). Die Gesamtmenge wurde je zweimal aus Äthanol und Methanol umkristallisiert und schmolz bei 80–81°; Ausbeute an **10g** 73,7%;  $[\alpha]_D^{23.6} = 13,8^\circ \pm 0,2^\circ$  ( $c = 10,0$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_4$  (219,19) Ber. C 60,27 H 4,14 N 6,39% Gef. C 60,36 H 4,19 N 6,46%

Zu einer auf 75,2° erwärmten Lösung von 0,410 g ( $1,5 \cdot 10^{-3}$  mol) des  $\text{AgBF}_4$ -Benzolkomplexes in 22,5 ml Chlorbenzol gab man 3,288 g (0,015 mol) des optisch aktiven 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-butins-(1) ((+)-**10g**) und rührte 30 Min. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 3.1.1 beschrieben. Das Rohprodukt wurde an 120 g Kieselgel mit Benzol/Pentan 3:2 chromatographiert. Man isolierte aus dem Chromatogramm 1,214 g (36,9%) 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-butadien-(1,2) (**11g**), das nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 75–78° schmolz. Dieses Allenyl-*p*-nitrobenzoat war optisch inaktiv:  $[\alpha]_D^{25} = +0,04^\circ \pm 0,1^\circ$  ( $c = 10,0$ ;  $\text{CHCl}_3$ );  $[\alpha]_D^{24} = -0,04^\circ \pm 0,01^\circ$  ( $c = 10,0$ ; Aceton);  $[\alpha]_D^{24} = +0,01^\circ \pm 0,1^\circ$  ( $c = 10,0$ ; Benzol);  $[\alpha]_{430-600}^{25} = 0^\circ$  ( $c = 0,886$ ; Dioxan).

Nach Abtrennung einer Mischfraktion (0,634 g) folgten 1,104 g (33,6%) (+)-**10g**, das nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 64–72° schmolz und ein  $[\alpha]_D^{25} = +10,05^\circ \pm 0,1^\circ$  ( $c = 10,0$ ;  $\text{CHCl}_3$ ) zeigte, d. h. zu 27,8% racemisiert war.

### 7. Synthese und Umlagerung von (+)-3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-pentin-(1)-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ] ((+)-**10i**-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ]) und von *threo*- und *erythro*-1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-1-äthynyl-2-methyl-cyclohexan-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ] (*threo*- und *erythro*-**10j**-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ])

7.1. *p*-Nitrobenzoylchlorid-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ]: Zur Markierung wurde Wasser mit 13 Atom-%  $^{18}\text{O}$  und 15–20 Atom-% D verwendet. Die Herstellung des Säurechlorids erfolgte nach Goering & Doi [52]. Ausbeute an markiertem Säurechlorid 70%; Smp. 72°; Sdp. 106°/0,1 Torr. NMR. (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,30 (s).

$\text{C}_7\text{H}_4\text{ClNO}_3$  (185,57) Ber. C 45,37 H 2,18 Cl 19,12% Gef. C 45,29 H 2,00 Cl 18,95%

*p*-Nitrobenzoesäure. MS. (70 eV): 167 ( $M^+$ , 100), 150 (4), 137 (21), 121 (52), 109 (10), 104 (8), 103 (7), 93 (7), 92 (7), 81 (9), 76 (17), 75 (22), 74 (14), 65 (83), 51 (19), 50 (27); (14 eV): 167 (100), 137 (20), 121 (15), 109 (5).

*p*-Nitrobenzoylchlorid-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ]. MS. (70 eV): 187 ( $M^+$ , 1), 185 ( $M^+$ , 2), 150 (100), 120 (3), 111 (3), 105 (3), 104 (32), 103 (4), 92 (10), 76 (27), 75 (23), 74 (12), 73 (3), 65 (4), 64 (4), 63 (4), 51 (4), 50 (26). Isotopengehalt s. Tab. 8.

*p*-Nitrobenzoesäure-methylester. MS. (70 eV, vgl. Fig. 15): 181 ( $M^+$ , 20), 164 (9), 150 (100), 134 (6), 133 (3), 120 (12), 119 (4), 105 (4), 104 (35), 103 (10), 92 (17), 77 (9), 76 (38), 75 (29), 74 (16), 73 (3), 65 (5), 64 (6), 63 (6), 53 (3), 51 (6), 50 (37).

7.2. (+)-3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-pentin-(1)-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ] ((+)-**10i**-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ]). – (+)-3-Methyl-pentin-(1)-ol-(3) wurde nach Angaben der Literatur [47] bereitet und durch fraktionierte Destillation gereinigt; Sdp. 120–121°/720 Torr;  $[\alpha]_D^{22} = +2,11^\circ$  (Literaturwert:  $[\alpha]_D^{21} = +2,22^\circ$ ). NMR. (60 MHz): 2,71 (s; OH), 2,73 (s; H an C(1)), 1,8–1,0 (*q* mit Feinstr.; 2H an C(4)), 1,25 (s;  $\text{CH}_3$  an C(3)), 0,54 (*t*,  $J = 7,5$  Hz; 3H an C(5)). MS. (70 eV): 97 ( $M^+$ , 1,3), 83 (28), 69 (100), 55 (7), 53 (7), 51 (5), 50 (4), 43 (39); (14 eV): 97 (3), 83 (33), 69 (100), 55 (8), 43 (22).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$  (98,14) Ber. C 73,43 H 10,27% Gef. C 73,41 H 10,21%

Die Veresterung mit *p*-Nitrobenzoylchlorid-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ] zu (+)-**10i**-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ] erfolgte in Gegenwart von Pyridin (vgl. 2.1); Smp. 77–78° (aus Hexan);  $[\alpha]_D^{30} = +12,54^\circ$  ( $c = 0,05$ , Äthanol) (Literaturwert:  $+12,8^\circ$  [47]). Isotopenbestimmung: Siehe Tab. 9 (vgl. auch MS. unter 2.1).

7.3. *threo*- und *erythro*-1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-1-äthynyl-2-methyl-cyclohexan-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ] (*threo*- und *erythro*-**10j**-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ]): Die Herstellung erfolgte gemäss [9]. Isotopenbestimmung: Siehe Tab. 9 (vgl. auch MS. unter 2.5).

7.4. Umlagerung von (+)-3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-pentin-(1)-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ] ((+)-**10i**-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ]) zu 1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-pentadien-(1,2)-[alkoxy- $^{18}\text{O}$ ] (**11i**-[alkoxy- $^{18}\text{O}$ ]): 0,50 g (+)-**10i**-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ], 2 ml Katalysatorlösung, 13 ml Chlorbenzol, Reaktionszeit 40 Min. (Bedingungen genau nach 3.1.4). Nach Chromatographie isolierte man 200 mg (+)-**10i**-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ] mit unveränderter Isotopenverteilung (siehe Tab. 9) und  $[\alpha]_D^{20} = +12,72^\circ$  ( $c = 0,05$ , Äthanol),

sowie 180 mg ( $\pm$ )-**11i**-[alkoxy- $^{18}\text{O}$ ]; Isotopenverteilung: Siehe Tab. 9;  $[\alpha]_{365-578}^{20} = 0,00^\circ$  ( $c = 0,06$ , Äthanol). – Das Experiment wurde wiederholt und lieferte die gleichen Resultate.

7.5. Umlagerung von *threo*- und *erythro*-1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-1-äthynyl-2-methylcyclohexan-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ] (*threo*- und *erythro*-**10j**-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ]) zu *threo*- und *erythro*-1-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-2-(2'-methyl-cyclohexyliden)-äthen-[alkoxy- $^{18}\text{O}$ ] (*threo*- und *erythro*-**11j**-[alkoxy- $^{18}\text{O}$ ]). Die Umlagerung von *threo*- und *erythro*-**10j**-[carbonyl- $^{18}\text{O}$ ] erfolgte nach 3.1.5. Es wurden drei Ansätze ausgeführt:

7.5.1.: 300 mg *threo*-Verbindung, 6 ml Katalysatorlösung, Reaktionszeit 2 Std. Die Aufarbeitung ergab nach präp. DC. ein Allengemisch, das aus 50,7% *threo*- und 49,3% *erythro*-**11j**-[alkoxy- $^{18}\text{O}$ ] bestand. Isotopenverteilung: Siehe Tab. 8.

7.5.2.: 300 mg *erythro*-Verbindung, 0,6 ml Katalysatorlösung, 6 ml Chlorbenzol, Reaktionsdauer 30 Min. Durch präp. DC. wurde zunächst unverändertes Ausgangsmaterial (Smp.  $119^\circ$ , aus Hexan) sowie ein Gemisch aus 24,4% *threo*- und 75,6% *erythro*-**11j**-[alkoxy- $^{18}\text{O}$ ] isoliert. Isotopenverteilung: Siehe Tab. 9.

7.5.3.: Ansatz wie unter 7.5.2. Reaktionsdauer 5 Std. Zusammensetzung des Allengemisches 51,4% *threo*- und 48,6% *erythro*-**11j**-[alkoxy- $^{18}\text{O}$ ]. Isotopenverteilung: Siehe Tab. 9.

## 8. Kinetische Untersuchungen

8.1. Umlagerung von 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butin-(1) (**10a**). Zur Zeit der Ausführung dieser Messungen musste eine titrimetrische Methode verwendet werden. Eine gas-chromatographische Analyse der Reaktionsgemische war seinerzeit noch nicht möglich.

Ausführung der kinetischen Messungen: Alle Geräte, die mit dem Lösungsmittel bzw. den Lösungen in Berührung kamen, wurden im Hochvakuum bei gleichzeitigem Erwärmen getrocknet. Das als Lösungsmittel verwendete Chlorbenzol wurde unter Benutzung einer 1,3 m langen Füllkörperkolonne über Phosphorpentoxid destilliert. Verwendet wurde die Mittelfraktion, die man unter Feuchtigkeitsausschluss aufbewahrte. – Alle folgenden Volumenangaben für Chlorbenzol, Standardlösung des Katalysators und abpipettierte Proben beziehen sich auf  $35,6 \pm 0,1^\circ$ .

Standardlösung des Katalysators: 11,5 g Silbertetrafluoroborat wurden in 300 ml Chlorbenzol gelöst, die Lösung über eine Nutsche filtriert und unter Feuchtigkeitsausschluss aufbewahrt. Der Gehalt dieser Lösung an Silbertetrafluoroborat wurde vor jeder Messreihe titrimetrisch bestimmt (siehe 8.1.2). Es zeigte sich, dass im Laufe von 2 Monaten der Gehalt an Silbertetrafluoroborat pro 1 ml Lösung von 35,2 mg auf 34,4 mg abnahm.

Das Reaktionsgefäß, das in einem Thermostaten eingebaut war, wurde mit einem Glasrührer und mit einem Tubus a versehen (vgl. Fig. 17), der mit einer kleinen Fritte ausgestattet war. Mit dieser Vorrichtung war es möglich, dem Reaktionsgefäß filtrierte Proben zu entnehmen, die für die Bestimmung der Katalysatorkonzentration benötigt wurden.

Andererseits wurde durch diesen Tubus Stickstoff in das Reaktionsgefäß geleitet. Der Rührer war mit einer Gummimembran abgedichtet, durch welche mittels einer Injektionsnadel unfiltrierte Proben aus dem Reaktionsgefäß entnommen werden konnten.

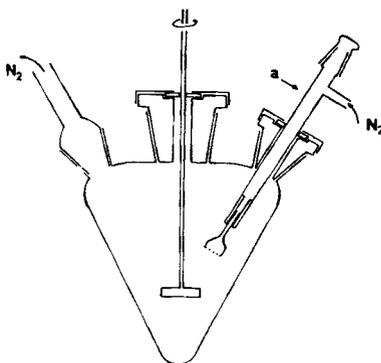


Fig. 17. Reaktionsgefäß

Die Anfangskonzentration an Propargylester **10a** und an Katalysator in den Versuchen Nr. 1–10 sind in Tab. 3 zusammengestellt. Im folgenden wird die Durchführung des Versuches Nr. 2 (8.1.3) ausführlich beschrieben: 6,076 g 3-(*p*-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butin-(1) (**10a**) (0,26 mol) wurden in das Reaktionsgefäß gebracht und in 74,5 ml Chlorbenzol unter Rühren gelöst. Man wartete 30 Min. bis sich das Temperaturgleichgewicht eingestellt hatte und die Luft im Reaktionsgefäß durch Stickstoff verdrängt war. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von 5,50 ml Katalysatorlösung (190,9 mg Silbertetrafluorborat; 3,77 mol-%) gestartet. Nach 11,5; 24; 40,5; 52; 62, 84; 101; 116 und 145 Min. Reaktionsdauer wurden aus dem Reaktionsgefäß durch die Rührerdichtung hindurch unfiltrierte 2-ml-Proben entnommen, deren Gehalt an **10a** bestimmt wurde (siehe 8.1.1). Nach 2; 6; 15; 27; 33; 49,5; 60; 82; 92; 109; 159 und 172 Min. Reaktionsdauer wurden über den Tubus a mit einer Pipette filtrierte 2-ml-Proben entnommen, deren Gehalt an Silbertetrafluorborat bestimmt wurde (siehe 8.1.2). Die Messwerte dieses Versuches sind unter 8.1.3, Versuch Nr. 2, wiedergegeben.

Für die Berechnung des Reaktionsvolumens diente die nachstehende Gleichung:

$$V_L = (G_A + V_C \cdot d_C) / d_L;$$

es bedeuten:  $V_L$  Volumen der Reaktionslösung;  $G_A$  Gewicht Propargylester **10a**;  $V_C$  Volumen Chlorbenzol;  $d_C^0 = 1,1058$  Dichte des Chlorbenzols,  $d_L^0 = 1,106$  Dichte der Propargylesterlösung (3,038 g **10a** in 80 ml Chlorbenzol),  $d_L^0 = 1,109$  Dichte der Propargylesterlösung (6,076 g **10a** in 80 ml Chlorbenzol).

Aus diesen Daten ergibt sich bei den Versuchen mit 3,038 g bzw. 6,076 g Propargylester **10a** und insgesamt 80 ml Chlorbenzol (Summe aus reinem Chlorbenzol + Katalysatorlösung) ein Reaktionsvolumen von 82,7 ml bzw. 85,2 ml.

8.1.1. *Titration des 3-(p-Nitrobenzoyloxy)-3-methyl-butins-(1) (10a)*: Dem Reaktionsgefäß wurden in den Versuchen Nr. 1–12 (siehe 8.1.3) bei einer Anfangskonzentration an Propargylester **10a** von 0,305 bzw. 0,158 mol/l 1-ml- bzw. 2-ml-Proben entnommen. Diese Proben wurden in 45 ml 95proz. Äthanol aufgenommen und mit 12,5 ml Wasser und 5 Tropfen Mischindikatorlösung (0,05 g Methylenblau, 0,1 g Methylrot in 100 ml Äthanol) versetzt. Man leitete durch das geschlossene Titrationsgefäß 10 Min. lang CO<sub>2</sub>-freien Stickstoff und bestimmte in der Vortitration die während der Umlagerung durch eine Nebenreaktion aus dem Propargylester abgespaltene *p*-Nitrobenzoesäure und die durch die Fällung des Silbersalzes des Propargylesters im Reaktionswie Titrationsgefäß gebildete Säure mit 0,05 N Natronlauge. Man titrierte bis pH = 7,3–7,4 (Umschlag des Indikators: rot-grün). Dann fügte man 5 ml 10proz. Silbernitratlösung hinzu. Nach kurzer Zeit fiel das Silbersalz des Propargylesters gelartig aus. Dabei entstand eine dem **10a** äquivalente Menge Säure, die mit 0,05 N Natronlauge potentiometrisch titriert wurde (Haupttitration). Der Äquivalenzpunkt wurde in der üblichen Weise graphisch ermittelt. – Nach dem angegebenen Verfahren lassen sich 20–120 mg **10a** in ~70 ml Lösung mit einer Genauigkeit von ±1% bestimmen. Bei der Titration des reinen **10a** entfällt die Vortitration auf pH = 7,3–7,4. Da die Proben für die Bestimmung des Propargylesters noch gelöstes Silbertetrafluorborat enthielten, wurde in der Vortitration eine dem Silber äquivalente Menge **10a** mittitriert. Dadurch fällt das Titrationsergebnis des Propargylesters zu niedrig aus und bedarf einer Korrektur um das Silberäquivalent, das durch Titration (siehe 8.1.2) bestimmt wird. In den Versuchen Nr. 1–10 (8.1.3) sind sowohl die in diesem Sinne korrigierten als auch die nicht korrigierten Propargylesterkonzentrationen angegeben.

8.1.2. *Titration des Silbertetrafluorborats*: Die Silberbestimmung ist im wesentlichen nach Angaben der Literatur [53] durchgeführt worden. 0,2 ml der Standardlösung des Katalysators oder 2 ml der filtrierten Reaktionslösung wurden mit wenigen Tropfen einer 24proz. Natriumthiosulfatlösung und soviel Äthanol versetzt, dass beim Umrühren eine klare Lösung entstand. Nun gab man noch soviel Natriumthiosulfatlösung hinzu, dass insgesamt 10 ml dieser Lösung zugesetzt waren. Dann setzte man 5 ml 0,4proz. Gelatinelösung zu und machte mit 25 ml 8proz. Natronlauge alkalisch. Das Silber wurde potentiometrisch mit einer 0,01 N Thioacetamidlösung titriert, die mit Kaliumhydrogenphthalat und Trinatriumphosphat auf pH = 5 abgepuffert und mit Thymol stabilisiert war. Zur Potentialmessung wurde eine Kalomel-Elektrode mit einer Silbersulfid-Elektrode kombiniert. Der Äquivalenzpunkt wurde in der üblichen Weise graphisch bestimmt.

## 8.1.3. Messdaten

Versuch Nr. 7 (vgl. Fig. 6): 9,114 g Propargylester **10a** (0,0391 mol); 4,13 ml Katalysatorlösung, entsprechend 0,143 g Silbertetrafluorborat ( $0,735 \cdot 10^{-3}$  mol); 115,9 ml Chlorbenzol; Reaktionsvolumen 127,9 ml; Anfangskonzentration **10a** 0,306 mol/l; Anfangskonzentration Silbertetrafluorborat  $5,75 \cdot 10^{-3}$  mol/l; Reaktionstemperatur 35,6°.

Zeit Min.	Silbertitration (AgBF <sub>4</sub> ) mol/l · 10 <sup>-3</sup>		Vortitration Äquiv. Säure mol/l · 10 <sup>-3</sup>		Haupttitration Propargylester <b>10a</b> mol/l · 10 <sup>-3</sup>		Zeit		Silbertitration (AgBF <sub>4</sub> ) mol/l · 10 <sup>-3</sup>		Vortitration Äquiv. Säure mol/l · 10 <sup>-3</sup>		Haupttitration Propargylester <b>10a</b> mol/l · 10 <sup>-3</sup>		
	unkorr.	korr.	unkorr.	korr.	Min.		unkorr.	korr.	unkorr.	korr.	unkorr.	korr.	unkorr.	korr.	
14	-		7,0		273,5		278,3				15,7		160,3		162,8
15	4,37		-		-		-				-		-		-
20	4,42		-		-		-				19,9		142,2		144,5
23,5	-		8,0		253,6		257,9				-		-		-
30,5	4,04		-		-		-				19,6		122,3		124,5
37	-		9,9		242,6		246,5				-		-		-
42	3,94		-		-		-				-		-		-
49	-		11,2		224,8		228,4				20,6		110,6		112,6
52	3,53		-		-		-				-		-		-
62,5	3,46		-		-		-				19,9		97,5		99,4
67	-		12,8		196,8		200,0				-		-		-
72	3,09		-		-		-				-		-		-
84,5	2,88		-		-		-				23,1		85,3		87,0
89	-		14,7		179,7		182,5				-		-		-
95,5	2,88		-		-		-				14,9		80,0		81,7
100	2,78		-		-		-				-		-		-

*Versuch Nr. 2:* 6,076 g Propargylester **10a** (0,0261 mol); 5,5 ml Katalysatorlösung, entsprechend 0,191 g Silbertetrafluorborat ( $0,980 \cdot 10^{-3}$  mol) 74,5 ml Chlorbenzol; Reaktionsvolumen 85,2 ml; Anfangskonzentration **10a** 0,306 mol/l; Anfangskonzentration Silbertetrafluorborat  $11,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l; Reaktionstemperatur 35,6°.

Zeit Min.	Silbertitration (AgBF <sub>4</sub> )		Vortitration Äquiv. Säure		Haupttitration Propargylester <b>10a</b>		Zeit		Vortitration Äquiv. Säure		Haupttitration Propargylester <b>10a</b>		
	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Min.	unkorr.	korr.	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	unkorr.	korr.
4	9,39	-	-	-	-	-	69	-	5,93	-	-	unkorr.	-
6	-	15,9	-	-	271,0	281,0	72	-	-	25,1	110,1	-	115,9
9	8,94	-	-	-	-	-	82	-	5,69	-	-	-	-
16,5	8,16	-	-	-	-	-	87,5	-	-	25,6	93,7	-	99,3
18	-	17,4	-	-	229,2	237,2	94,5	-	5,33	-	-	-	-
27	6,78	-	-	-	-	-	102	-	-	28,3	73,1	-	78,5
29	-	20,4	-	-	197,9	205,2	105,5	-	5,37	-	-	-	-
35	6,91	-	-	-	-	-	120	-	5,35	-	-	-	-
41	-	22,6	-	-	166,1	172,8	123	-	-	30,8	56,7	-	62,0
45	6,53	-	-	-	-	-	134,5	-	5,31	-	-	-	-
56	6,29	-	-	-	-	-	146	-	-	31,8	40,3	-	45,5
58	-	25,4	-	-	135,2	141,4	149	-	5,26	-	-	-	-

*Versuch Nr. 3* (vgl. Fig. 6): 6,076 g Propargylester **10a** (0,0261 mol); 5,5 ml Katalysatorlösung, entsprechend 0,191 g Silbertetrafluorborat ( $0,980 \cdot 10^{-3}$  mol); 74,5 ml Chlorbenzol; Reaktionsvolumen 85,2 ml; Anfangskonzentration **10a** 0,306 mol/l; Anfangskonzentration Silbertetrafluorborat  $11,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l; Reaktionstemperatur 35,6°.

Zeit Min.	Silbertitration (AgBF <sub>4</sub> )		Vortitration Äquiv. Säure		Haupttitration Propargylester <b>10a</b>		Zeit		Vortitration Äquiv. Säure		Haupttitration Propargylester <b>10a</b>		
	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Min.	unkorr.	korr.	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	unkorr.	korr.
2	9,46	-	-	-	-	-	62	-	-	22,9	127,3	-	133,3
6	9,19	-	-	-	-	-	82	-	5,75	-	-	-	-
11,5	-	15,9	-	-	255,6	263,9	84	-	-	24,9	97,5	-	103,2
15	7,67	-	-	-	-	-	92	-	5,37	-	-	-	-
24	-	18,9	-	-	210,8	218,1	101	-	-	25,4	78,3	-	84,0
27	6,89	-	-	-	-	-	109	-	5,53	-	-	-	-
33	7,25	-	-	-	-	-	116	-	-	21,1	63,4	-	69,0
40,5	-	21,9	-	-	171,5	178,0	129	-	5,53	-	-	-	-
49,5	6,47	-	-	-	-	-	145	-	-	20,6	39,0	-	44,4
52	-	22,9	-	-	147,0	153,2	153	-	5,26	-	-	-	-
60	6,22	-	-	-	-	-	172	-	5,26	-	-	-	-

Versuch Nr. 4 (vgl. Fig. 6): 6,076 g Propargylester **10a** (0,0261 mol); 8,25 ml Katalysatorlösung, entsprechend 0,286 g Silbertetrafluorborat ( $1,47 \cdot 10^{-3}$  mol); 71,75 ml Chlorbenzol; Reaktionsvolumen 85,2 ml; Anfangskonzentration **10a** 0,306 mol/l; Anfangskonzentration Silber-tetrafluorborat  $17,3 \cdot 10^{-3}$  mol/l; Reaktionstemperatur 35,6°.

Zeit Min.	Silbertitration (AgBF <sub>4</sub> ) mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Vortitration Äquiv. Säure mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Haupttitration Propargylester <b>10a</b> mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Zeit Min.	Silbertitration (AgBF <sub>4</sub> ) mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Vortitration Äquiv. Säure mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Haupttitration Propargylester <b>10a</b> mol/l · 10 <sup>-3</sup>
	unkorr.				unkorr.		
3	12,46	-	-	57	8,34	-	-
4,5	-	22,0	267,5	60	-	39,0	91,5
8,5	12,99	-	-	65	8,16	-	-
18	11,71	-	-	67	-	41,3	76,3
19	-	31,5	201,0	73,5	6,73	-	-
25	-	31,3	179,3	77	-	41,5	66,0
31	10,41	-	-	82,5	8,09	-	-
34,5	-	34,0	149,5	87	-	43,5	53,0
39	9,56	-	-	95	6,35	-	-
47,5	9,10	-	-	102	-	48,0	35,5
53	-	36,8	102,8	106	7,80	-	-

Versuch Nr. 5: 6,076 g Propargylester **10a** (0,0261 mol); 8,25 ml Katalysatorlösung, entsprechend 0,286 g Silbertetrafluorborat ( $1,47 \cdot 10^{-3}$  mol); 71,75 ml Chlorbenzol; Reaktionsvolumen 85,2 ml; Anfangskonzentration **10a** 0,306 mol/l; Anfangskonzentration Silber-tetrafluorborat  $17,3 \cdot 10^{-3}$  mol/l; Reaktionstemperatur 35,6°.

Zeit Min.	Silbertitration (AgBF <sub>4</sub> ) mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Vortitration Äquiv. Säure mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Haupttitration Propargylester <b>10a</b> mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Zeit Min.	Silbertitration (AgBF <sub>4</sub> ) mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Vortitration Äquiv. Säure mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Haupttitration Propargylester <b>10a</b> mol/l · 10 <sup>-3</sup>
	unkorr.				unkorr.		
4	12,80	-	-	55,5	-	36,3	91,3
9	-	23,8	243,3	64	8,74	-	-
7	12,43	-	-	65	-	37,5	77,5
16,5	10,82	-	-	73,5	8,19	-	-
20	-	29,5	197,0	75	-	40,5	59,5
28	10,38	-	207,6	83,5	8,67	-	-
29,5	-	31,5	160,0	85,5	-	41,8	48,8
39	9,39	-	-	96	8,67	-	-
41	-	35,5	130,0	102	-	43,3	33,0
46,5	-	35,0	113,8	109,5	7,68	-	-
49,5	9,10	-	-	-	-	-	-

Versuch Nr. 6: 3,038 g Propargylester **10a** (0,0130 mol); 2,75 ml Katalysatorlösung, entsprechend 0,096 g Silbertetrafluorborat ( $0,493 \cdot 10^{-3}$  mol); 77,25 ml Chlorbenzol; Reaktionsvolumen 82,7 ml; Anfangskonzentration **10a** 0,158 mol/l; Anfangskonzentration Silbertetrafluorborat  $5,96 \cdot 10^{-3}$  mol/l; Reaktionstemperatur 35,6°.

Zeit	Silbertitration		Vortitration		Haupttitration		Zeit		
	(AgBF <sub>4</sub> ) mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Äquiv. Säure mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Äquiv. Säure mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Propargylester <b>10a</b> mol/l · 10 <sup>-3</sup>	unkorr.	korr.			
2,5	4,22	-	-	-	-	-	-	87	75,9
11,5	-	8,20	-	138,2	142,2	-	-	99	-
16	4,06	-	-	-	-	-	-	105,5	65,9
22	-	10,3	-	126,2	130,3	-	-	128	-
26	3,88	-	-	-	-	-	-	135	52,9
37	-	10,9	-	110,4	113,8	-	-	154	-
42	3,46	-	-	-	-	-	-	170	41,0
55	-	12,4	-	94,0	97,1	-	-	187	-
59	3,22	-	-	-	-	-	-	200	32,6
70	-	13,2	-	83,3	86,1	-	-	220	-
80	2,85	-	-	-	-	-	-	256	-

Versuch Nr. 7: 4,177 g Propargylester **10a** (0,0179 mol); 3,78 ml Katalysatorlösung, entsprechend 0,132 g Silbertetrafluorborat ( $0,676 \cdot 10^{-3}$  mol); 106,2 ml Chlorbenzol; Reaktionsvolumen 113,7 ml; Anfangskonzentration **10a** 0,158 mol/l; Anfangskonzentration Silbertetrafluorborat  $5,94 \cdot 10^{-3}$  mol/l; Reaktionstemperatur 35,6°.

Zeit	Silbertitration		Vortitration		Haupttitration		Zeit		
	(AgBF <sub>4</sub> ) mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Äquiv. Säure mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Äquiv. Säure mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Propargylester <b>10a</b> mol/l · 10 <sup>-3</sup>	unkorr.	korr.			
8	4,46	-	-	-	-	-	-	90	-
10	-	7,3	-	136,9	141,5	-	-	106	-
21	3,85	-	-	-	-	-	-	107	62,5
29	-	10,2	-	115,8	119,5	-	-	125	-
32	3,65	-	-	-	-	-	-	126	57,8
43	3,40	-	-	-	-	-	-	144	-
45	-	12,1	-	100,8	104,2	-	-	146	50,3
57	3,26	-	-	-	-	-	-	164	-
59	-	12,9	-	91,2	94,4	-	-	168	43,5
74	2,77	-	-	-	-	-	-	181	-
75	-	13,9	-	79,6	82,2	-	-	183	38,7

*Versuch Nr. 8:* 4,177 g Propargylester **10a** (0,0179 mol); 7,56 ml Katalysatorlösung, entsprechend 0,263 Silbertetrafluorborat ( $1,35 \cdot 10^{-3}$  mol); 102,4 ml Chlorbenzol; Reaktionsvolumen 113,7 ml; Anfangskonzentration **10a** 0,158 mol/l; Anfangskonzentration Silbertetrafluorborat  $11,9 \cdot 10^{-3}$  mol/l; Reaktionstemperatur 35,6°.

Zeit Min.	Silbertitration (AgBF <sub>4</sub> ) mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Vortitration Äquiv. Säure mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Haupttitration Propargylester <b>10a</b> mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Zeit		Silbertitration (AgBF <sub>4</sub> ) mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Vortitration Äquiv. Säure mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Haupttitration Propargylester <b>10a</b> mol/l · 10 <sup>-3</sup>
				Min.				unkorr. korr.
4	8,94	-	-	69		6,07	-	unkorr. -
6	-	14,9	131,5	71,5		-	22,4	36,3
12	8,90	-	-	80		6,42	-	-
18,5	-	18,3	101,4	83		-	22,5	26,7
22	7,77	-	-	90		6,60	-	-
32	7,55	-	-	92		-	21,9	21,4
35	-	21,1	73,3	106		6,02	-	-
43	5,98	-	-	124		6,38	-	-
45	-	21,6	59,2	140		6,40	-	-
55	6,74	-	-	159		6,36	-	-
57	-	21,6	47,7				-	-

*Versuch Nr. 9:* 4,177 g Propargylester **10a** (0,0179 mol); 7,56 ml Katalysatorlösung, entsprechend 0,263 Silbertetrafluorborat ( $1,35 \cdot 10^{-3}$  mol); 102,4 ml Chlorbenzol; Reaktionsvolumen 113,7 ml; Anfangskonzentration **10a** 0,158 mol/l; Anfangskonzentration Silbertetrafluorborat  $11,9 \cdot 10^{-3}$  mol/l; Reaktionstemperatur 35,6°.

Zeit Min.	Silbertitration (AgBF <sub>4</sub> ) mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Vortitration Äquiv. Säure mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Haupttitration Propargylester <b>10a</b> mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Zeit		Silbertitration (AgBF <sub>4</sub> ) mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Vortitration Äquiv. Säure mol/l · 10 <sup>-3</sup>	Haupttitration Propargylester <b>10a</b> mol/l · 10 <sup>-3</sup>
				Min.				unkorr. korr.
3	9,41	-	-	62		-	22,2	41,8
9	9,21	-	-	68,5		6,34	-	-
12	-	17,5	115,6	71		-	20,1	36,4
12,5	8,22	-	-	80,5		6,72	-	-
24	7,84	-	-	86		-	21,9	24,9
25	-	19,5	88,6	94		6,09	-	-
34	6,76	-	-	96		-	21,9	19,9
36,5	-	21,1	69,4	108		4,94	-	-
45	7,14	-	-	128		6,25	-	-
47,5	-	22,1	56,7	155		6,58	-	-
60	7,08	-	-	180		6,16	-	-

*Versuch Nr. 10:* 1,518 g Propargylester **10a** ( $6,51 \cdot 10^{-3}$  mol); 4,13 ml Katalysatorlösung, entsprechend 0,123 g Silbertetrafluorborat ( $0,634 \cdot 10^{-3}$  mol); 35,9 ml Chlorbenzol; Reaktionsvolumen 41,4 ml; Anfangskonzentration **10a** 0,158 mol/l; Anfangskonzentration Silbertetrafluorborat  $15,3 \cdot 10^{-3}$  mol/l; Reaktionstemperatur 35,4°.

Zeit Min.	Silbertitration (AgBF <sub>4</sub> ) mol/l · 10 <sup>-3</sup>		Vortitration Äquiv. Säure mol/l · 10 <sup>-3</sup>		Haupttitration Propargylester <b>10a</b> mol/l · 10 <sup>-3</sup>		Zeit Min.	Silbertitration (AgBF <sub>4</sub> ) mol/l · 10 <sup>-3</sup>		Vortitration Äquiv. Säure mol/l · 10 <sup>-3</sup>		Haupttitration Propargylester <b>10a</b> mol/l · 10 <sup>-3</sup>	
	unkorr.	korr.	unkorr.	korr.	unkorr.	korr.		unkorr.	korr.	unkorr.	korr.	unkorr.	korr.
3,5	9,76	-	-	-	-	-	46,5	-	-	28,3	-	48,5	64,2
6,5	-	21,0	119,0	128,5	-	-	59,5	5,49	-	-	-	-	-
10	-	23,3	111,0	119,7	-	-	61	-	-	27,8	-	43,8	49,0
14	5,56	-	-	-	-	-	74	4,61	-	-	-	-	-
26	-	32,5	79,3	86,2	-	-	76	-	-	30,4	-	33,1	37,8
28	6,51	-	-	-	-	-	90	4,36	-	-	-	-	-
44	6,29	-	-	-	-	-							

*Versuch Nr. 11* (vgl. Fig. 8): 6,076 g Propargylester **10a** ( $26,1 \cdot 10^{-3}$  mol); 0,228 g Silbertrifluoracetat ( $1,03 \cdot 10^{-3}$  mol); 80 ml Chlorbenzol; Reaktionsvolumen 85,2 ml; Anfangskonzentration **10a** 0,306 mol/l; Anfangskonzentration Silbertrifluoracetat  $12,1 \cdot 10^{-3}$  mol/l; Reaktionstemperatur 98,2°.

Zeit Min.	Silbertitration (AgOCCF <sub>3</sub> ) mol/l · 10 <sup>-3</sup>		Vortitration Äquiv. Säure mol/l · 10 <sup>-3</sup>		Haupttitration Propargylester <b>10a</b> mol/l · 10 <sup>-3</sup>		Zeit Min.	Silbertitration (AgOCCF <sub>3</sub> ) mol/l · 10 <sup>-3</sup>		Vortitration Äquiv. Säure mol/l · 10 <sup>-3</sup>		Haupttitration Propargylester <b>10a</b> mol/l · 10 <sup>-3</sup>	
	unkorr.	korr.	unkorr.	korr.	unkorr.	korr.		unkorr.	korr.	unkorr.	korr.	unkorr.	korr.
5,5	11,9	-	-	-	-	-	53,5	-	-	17,3	-	188,3	-
7	-	15,5	254,0	-	-	-	65	11,8	-	-	-	-	-
20	-	17,0	226,5	-	-	-	67,5	-	-	17,5	-	173,0	-
24	11,7	-	-	-	-	-	90	-	-	16,5	-	152,0	-
37,5	-	17,3	209,8	-	-	-	122	-	-	18,3	-	131,8	-
40	11,8	-	-	-	-	-	124	12,0	-	-	-	-	-
52	11,8	-	-	-	-	-							

Versuch Nr. 12 (vgl. Fig. 8): 6,076 g Propargylester **10a** ( $26,1 \cdot 10^{-3}$  mol); 0,228 g Silbertrifluoracetat ( $1,03 \cdot 10^{-3}$  mol); 0,118 g Trifluoressigsäure ( $1,04 \cdot 10^{-3}$  mol); 80 ml Chlorbenzol; Reaktionsvolumen 85,2 ml; Anfangskonzentration **10a** 0,306 mol/l; Anfangskonzentration Silbertrifluoracetat  $12,1 \cdot 10^{-3}$  mol/l; Reaktionskonzentration **10a** 0,306 mol/l; Reaktionskonzentration Silbertrifluoracetat  $12,1 \cdot 10^{-3}$  mol/l; Reaktionstemperatur 98,2°.

Zeit Min.	Silbertitration (AgOCCF <sub>3</sub> )		Vortitration Äquiv. Säure		Haupttitration Propargylester <b>10a</b>		Zeit Min.	Silbertitration (AgOCCF <sub>3</sub> )		Vortitration Äquiv. Säure		Haupttitration Propargylester <b>10a</b>	
	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>		mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>	mol/l · 10 <sup>-3</sup>
5,5	11,6	-	-	-	-	-	49	11,1	-	-	-	-	-
8,5	-	36,5	-	-	190,5	-	56,5	-	37,0	-	-	98,0	-
11,5	11,8	-	-	-	-	-	62	11,0	-	-	-	-	-
16,5	-	40,0	-	-	167,0	-	63,5	-	35,5	-	-	79,0	-
23	11,5	-	-	-	-	-	78	-	35,0	-	-	62,3	-
29	-	31,0	-	-	138,0	-	82,5	11,2	-	-	-	-	-
37	-	36,0	-	-	127,0	-	92	-	35,0	-	-	45,5	-
40	11,4	-	-	-	-	-	94,5	11,7	-	-	-	-	-
45,5	-	36,3	-	-	107,8	-	107,5	-	33,3	-	-	36,8	-

8.2. Umlagerung von threo- und erythro-1-(p-Nitrobenzoyloxy)- und threo- und erythro-1-Acetoxy-1-äthyl-2-methyl-cyclohexan (threo- und erythro-**10j** und threo- und erythro-**10k**). Die Umlagerungen wurden in einem 5-ml-Kölbchen mit Silicongummi-Verschluss unter magnetischer Rührung ausgeführt. Nach bestimmten Zeiten wurden Proben von 0,025 ml entnommen, diese zu 1 ml Pentan gegeben und die Lösung mit Kaliumcyanidlösung geschüttelt. Anschließend wurde die Pentanphase mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet, eingeengt und gas-chromatographisch analysiert.

Die in den folgenden Tabellen angeführten Werte stellen Mittel aus 5 Einspritzungen dar. Ein Standard wurde nicht verwendet; die Summe aller Pike wurde gleich 100% gesetzt. Umlagerungen in Chlorbenzol bei  $42,0 \pm 0,2^\circ$ ; Katalysatorlösung: 0,05M AgBF<sub>4</sub> in Chlorbenzol.

Versuch Nr. 1 (vgl. Fig. 1): 100 mg *threo*-**10J** (0,35 mmol) in 2 ml Chlorbenzol; 0,2 ml Katalysatorlösung entsprechend 1,95 mg Silbertetrafluoroborat (0,01 mmol).

Zeit (Std.)	<i>erythro</i> - <b>10J</b> (%)	<i>erythro</i> - <b>11J</b> (%)	<i>threo</i> - <b>11J</b> (%)	<i>threo</i> - <b>10J</b> (%)	Zeit (Std.)	<i>erythro</i> - <b>10J</b> (%)	<i>erythro</i> - <b>11J</b> (%)	<i>threo</i> - <b>11J</b> (%)	<i>threo</i> - <b>10J</b> (%)
0	-	-	-	100,0	7	-	16,5	21,2	62,4
0,5	-	1,3	4,7	93,7	10	-	20,0	24,7	55,3
1	-	3,3	7,4	89,4	17,5	-	25,9	31,9	44,3
1,5	-	4,4	8,4	87,1	30	-	30,2	36,5	33,4
2	-	6,2	10,6	83,2	51,5	0,1	34,2	40,7	25,1
2,5	-	7,5	12,7	79,7	167,5	0,5	38,7	45,0	15,9
3	-	9,4	15,0	75,8	289,5	0,6	45,0	51,0	3,5
4	-	11,3	16,2	72,7	308,5 <sup>a)</sup>	1,84 ± 0,18	47,5 ± 1,2	48,2 ± 1,1	2,45 ± 0,2
5	-	12,5	18,6	68,8					

a) Nach 289,5 Std. wurde 1 ml Katalysatorlösung zugesetzt; Mittelwerte aus 8 Einspritzungen. Genauigkeit mit 99% Vertrauenswahrscheinlichkeit.

Versuch Nr. 2 (vgl. Fig. 2): 100 mg *erythro*-**10J** (0,35 mmol) in 2 ml Chlorbenzol; 0,2 ml Katalysatorlösung entsprechend 1,95 mg Silbertetrafluoroborat (0,01 mmol).

Zeit (Std.)	<i>erythro</i> - <b>10J</b> (%)	<i>erythro</i> - <b>11J</b> (%)	<i>threo</i> - <b>11J</b> (%)	<i>threo</i> - <b>10J</b> (%)	Zeit (Std.)	<i>erythro</i> - <b>10J</b> (%)	<i>erythro</i> - <b>11J</b> (%)	<i>threo</i> - <b>11J</b> (%)	<i>threo</i> - <b>10J</b> (%)
0	100	-	-	-	3,5	7,3	46,1	45,0	0,7
0,5	55,6	29,9	12,5	-	4,0	5,8	47,1	46,2	0,8
1,0	36,7	38,0	23,3	0,3	5,0	3,2	46,6	49,5	1,0
1,5	25,1	43,3	30,6	0,3	20	1,3	48,0	49,6	1,0
2,0	18,3	45,1	35,0	0,6	145	1,1	48,9	48,9	1,1
2,5	15,3	45,4	39,0	0,5	173 <sup>a)</sup>	1,45 ± 0,30	48,3 ± 2,2	48,3 ± 1,9	1,96 ± 0,13
3,0	9,5	46,5	43,8	0,6					

a) Nach 145 Std. wurde 1 ml Katalysatorlösung zugesetzt; Mittelwerte aus 8 Einspritzungen. Genauigkeit mit 99% Vertrauenswahrscheinlichkeit.

*Versuch Nr. 3. Isomerisierung der p-Nitrobenzoyloxy-allene*: In einem gesonderten Versuch mit 300 mg *erythro-10j* in 6 ml Chlorbenzol und 0,6 ml Katalysatorlösung wurde nach 30 Min. Reaktionszeit das Allengemisch isoliert (vgl. 3.1.5.2). Das Verhältnis *threo-erythro-11j* betrug 1:2,4. 113 mg dieses Gemisches in 2 ml Chlorbenzol wurden mit 0,2 ml Katalysatorlösung isomerisiert (42,0°). Zusammensetzung nach 6 Min.: *threo-11j* 51,4%, *erythro-11j* 48,6% (Verhältnis 1:1,06); nach 180 Min.: *threo-11j* 50,9%, *erythro-11j* 47,7% (Verhältnis 1:1,07), *threo-10j* 0,66% und *erythro-10j* 0,75%.

*Versuch Nr. 4* (vgl. Fig. 3): 100 mg *threo-10k* (0,55 mmol) in 2 ml Chlorbenzol; 0,4 ml Katalysatorlösung entsprechend 3,92 mg Silbertetrafluoroborat (0,02 mmol).

Zeit (Std.)	<i>erythro-10k</i> (%)	<i>erythro-11k</i> (%)	<i>threo-11k</i> (%)	<i>threo-10k</i> (%)	Zeit (Std.)		<i>erythro-10k</i> (%)	<i>erythro-11k</i> (%)	<i>threo-11k</i> (%)	<i>threo-10k</i> (%)
					<i>erythro-10k</i> (%)	<i>erythro-11k</i> (%)				
0	-	-	-	100,0	2	0,9	36,3	40,8	22,1	
0,5	-	12,6	15,5	71,8	3	1,1	40,0	44,2	14,8	
1	-	22,0	26,2	51,7	4	1,4	43,0	47,4	8,2	
1,5	0,8	32,5	37,6	29,1	5	1,4	43,7	50,4	4,4	

*Versuch Nr. 5* (vgl. Fig. 4): 100 mg *erythro-10k* (0,55 mmol) in 2 ml Chlorbenzol; 0,05 ml Katalysatorlösung entsprechend 0,487 mg Silbertetrafluoroborat (0,0025 mmol).

Zeit (Std.)	<i>erythro-10k</i> (%)	<i>erythro-11k</i> (%)	<i>threo-11k</i> (%)	<i>threo-10k</i> (%)	Zeit (Std.)		<i>erythro-10k</i> (%)	<i>erythro-11k</i> (%)	<i>threo-11k</i> (%)	<i>threo-10k</i> (%)
					<i>erythro-10k</i> (%)	<i>erythro-11k</i> (%)				
0	100,0	-	-	-	1,5	39,5	42,1	16,8	-	
0,1	93,1	4,9	-	-	2	25,1	45,5	27,7	-	
0,2	87,1	10,4	-	-	2,5	15,4	46,0	36,8	0,7	
0,3	85,6	12,1	-	-	3	9,6	46,7	42,4	0,9	
0,5	74,0	20,9	3,2	-	4	2,3	48,2	48,3	1,0	
1	59,5	34,8	8,8	-	5	1,3	48,3	49,3	1,2	

Versuch Nr. 6. Isomerisierung der Acetoxy-allene (vgl. Fig. 5): 500 mg erythro-**10k** (2,78 mmol) in 10 ml Chlorbenzol und 0,25 ml Katalysatorlösung (0,0125 mmol) liess man eine Stunde reagieren. 37,5 mg des aus der Umlagerung isolierten Allengemisches in 1 ml Chlorbenzol liess man mit 0,007 ml (0,00035 mmol) Katalysatorlösung bei 42° reagieren. Die Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Zeit ist nachstehend angeführt.

Zeit (Std.)	erythro- <b>11k</b> (%)	threo- <b>11k</b> (%)	Zeit (Std.)	erythro- <b>11k</b> (%)	threo- <b>11k</b> (%)
0	80,0	20,0	0,5	65,9	34,1
0,1	73,0	27,0	0,75	63,1	36,9
0,2	69,9	30,1	1	62,3	37,7
0,3	68,2	31,8	1,5	59,8	40,2
0,4	67,1	32,9	2	59,4	40,6

8.3. Umlagerung von 4-(p-Nitrobenzoyloxy)-4-methyl-pentin-(2) (**10d**): Die Umlagerungen wurden in einem geschlossenen Teflongefäss in einem thermostatisierten Wasserbad unter magnetischer Rührung ausgeführt. Die Analysenproben (85  $\mu$ l) wurden mit einer Gas-Chromatographie-Spritze durch eine am Reaktionsgefäss angebrachte Silikongummi-Dichtung entnommen, zu einem gleichen Volumen einer gesätt. Natriumcyanidlösung in 98proz. Aceton gegeben und gaschromatographisch analysiert. Voruntersuchungen mit Dioctylketon als Standard zeigten, dass die Summe von Edukt und Produkt während der Reaktionsdauer konstant blieb. Deshalb wurde für die kinetischen Messungen auf die Zugabe des Standards verzichtet. Die Kurvenpunkte (siehe Fig. 10) stellen Mittelwerte aus je 5 gas-chromatographischen Auswertungen dar. Die verwendeten AgBF<sub>4</sub>-Konzentrationen erhielt man durch Verdünnung einer 0,01 M Stammlösung. Die Temperatur des Wasserbades wurde mit einem Mettler Digital-Thermometer FP2 kontrolliert ( $\pm 0,1^\circ$  Temperaturkonstanz). Das Reaktionsvolumen betrug jeweils 10,0 ml. Die Silber(I)-Ionenkonzentration wurde in Vorversuchen durch Flammenabsorptionsspektroskopie mit einem Unicam Atomabsorptionsspektrometer SP 90A bestimmt und während der üblichen Reaktionsdauer als konstant befunden. Die Anfangskonzentrationen sind in Tab. 5 (theor. Teil) aufgeführt und drei Messreihen bei 20, 30 und 40° in Fig. 10 (theor. Teil) graphisch dargestellt. Die Bestimmungen von  $k_1 + k_{-1}$  erfolgte graphisch; das Verhältnis  $k_1/k_{-1}$  erhielt man aus den Gleichgewichtskonzentrationen.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) W. Kimel, J. D. Surmatis, J. Weber, G. O. Chase, N. W. Sax & A. Ofner, J. org. Chemistry 22, 1611 (1957); W. Kimel & N. W. Sax, U.S. Pat. 2661 368, 1. Dez. 1953; b) R. N. Lacey, J. chem. Soc. 1954, 827. c) J. R. Naves, C.r. hebd. Séances Acad. Sci. 240, 1437 (1955); P. Teisseire, Recherches 5, 3 (1955); J. Cologne & J. Varagnat, Bull. Soc. chim. France 1961, 1220.
- [2] S. A. Vartanyan & Sh. O. Babanyan, Russian chem. Rev. 36, 670 (1967).
- [3] P. D. Landor & S. R. Landor, J. chem. Soc. 1956, 1015.
- [4] G. Saucy, R. Marbet, H. Lindlar & O. Isler, Helv. 42, 1945 (1959).
- [5] W. R. Benn, J. org. Chemistry 33, 3113 (1968).
- [6] V. T. Ramakrishnan, K. V. Narayanan & S. Swaminathan, Chemistry & Ind. 1967, 2082.
- [7] M. Apparu & R. Glénat, C.r. hebd. Séances Acad. Sci. 265 (C), 400 (1967).
- [8] M. Apparu & R. Glénat, Bull. Soc. chim. France 1968, 1106.
- [9] E. A. Braude, D. W. Turner & E. S. Waighl, J. chem. Soc. 1958, 2399.
- [10] J. H. Brewster & C. J. Ciotti, J. Amer. chem. Soc. 77, 6214 (1955).
- [11] M. J. Batuev, A. A. Akhrem, A. D. Matveeva, A. V. Kamernitskii & J. N. Nazarov, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 120, 779 (1958); cf. Chem. Abstr. 52, 19977d (1958).
- [12] H. Meerwein, V. Hederich & K. Wunderlich, Arch. Pharm. 291, 541 (1958).
- [13] E. B. Whipple, J. H. Goldstein & L. Mandell, J. chem. Physics 30, 1109 (1959); M. Karplus, ibid. 33, 1842 (1962); E. B. Whipple, J. H. Goldstein & W. E. Stewart, J. Amer. chem. Soc. 81, 4761 (1959).

- [14] L. A. Paquette, Accounts chem. Res. 4, 280 (1971).
- [15] L. J. Andrews & R. M. Keefer, J. Amer. chem. Soc. 72, 3113 (1950).
- [16] L. A. Paquette, S. E. Wilson & R. P. Henzel, J. Amer. chem. Soc. 93, 1288 (1971).
- [17] W. A. Muhs & F. T. Weiss, J. Amer. chem. Soc. 84, 4697 (1962); R. J. Cvetanović, F. J. Duncan, W. E. Falkoner & R. S. Irvin, *ibid.* 87, 1827 (1965).
- [18] a) G. Gawalek, «Einschlussverbindungen», S. 99, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969; b) C. D. M. Beverwijk, G. J. M. van der Kerk, A. J. Leusink & J. G. Noltes, Organometallic chem. Rev. A 5, 215 (1970); c) L. D. Pettit & D. S. Barnes, Fortschr. chem. Forsch. 28, 85 (1972).
- [19] W. S. Dorsey & H. J. Lucas, J. Amer. chem. Soc. 78, 1665 (1956); G. K. Helmkamp, F. L. Carter & H. J. Lucas, *ibid.* 79, 1306 (1957); A. E. Comyns & H. J. Lucas, *ibid.* 79, 4341 (1957).
- [20] T. L. Jacobs, Vortrag in Zürich, Juni 1963.
- [21] T. L. Jacobs & D. M. Fenton, J. org. Chemistry 30, 1808 (1965); T. L. Jacobs, C. Hall, D. A. Babbe & P. Prempee, *ibid.* 32, 2283 (1967).
- [22] F. R. Hartley, Angew. Chem. 84, 657 (1972).
- [23] G. R. Davis, W. Hewertson, R. H. B. Mais & P. G. Owston, Chem. Commun. 1967, 423; J. O. Glanville, J. M. Stewart & S. O. Grim, Organometallic chem. Rev. 7, 9 (1967).
- [24] T. Kashiwagi, N. Yasuoki, N. Kasai & M. Kukudo, Chem. Commun. 1969, 317; P. Racanelli, G. Pantini, A. Immirzi, G. Allegra & L. Porri, *ibid.* 1969, 361.
- [25] E. S. Lewis, J. T. Hill & E. R. Newman, J. Amer. chem. Soc. 90, 662 (1968); E. S. Lewis & J. T. Hill, *ibid.* 91, 7458 (1969).
- [26] U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 56, 75 (1973); M. Schmid, H.-J. Hansen & H. Schmid, *ibid.* 56, 105 (1973).
- [27] L. Cassar, P. E. Eaton & J. Halpern, J. Amer. chem. Soc. 92, 6366 (1970).
- [28] L. A. Paquette & J. C. Stowell, J. Amer. chem. Soc. 92, 2584 (1970); *idem*, *ibid.* 93, 2459 (1971); L. A. Paquette, R. S. Beckley & T. McCreadie, Tetrahedron Letters 1971, 775; H. H. Wesiberg & H. Ona, Chem. Commun. 1971, 248.
- [29] P. G. Gassman & T. Makai, J. Amer. chem. Soc. 94, 5497 (1972).
- [30] W. Merk & R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 89, 4788 (1967); vgl. auch J. Wrusters, I. Breuer & R. Pettit, *ibid.* 92, 7499 (1970).
- [31] a) R. Pettit, H. Sugahara, J. Wrusters & W. Merk, Discuss. Faraday Soc. 47, 71 (1969); b) F. D. Mango, Advances in Catalysis 20, 291 (1969); F. D. Mango & J. H. Schachtschneider, in G. N. Schranzlers «Transition Metals in Homogeneous Catalysis», S. 223, M. Dekker, Inc., New York 1971.
- [32] A. Allerhand & H. S. Gutowsky, J. Amer. chem. Soc. 87, 4092 (1965); vgl. auch R. M. Moriarty, C.-L. Yeh, E.-L. Yeh & K. C. Ramey, *ibid.* 94, 9229 (1972).
- [33] J. S. McKechnie & I. C. Paul, J. chem. Soc. (B) 1968, 1445.
- [34] P. M. Henry, Chem. Commun. 1971, 328; J. Amer. chem. Soc. 94, 5200 (1972).
- [35] C. D. Hurd & W. D. McPhee, J. Amer. chem. Soc. 71, 398 (1949); G. F. Hennion, J. J. Sheehan & D. E. Maloney, *ibid.* 72, 3542 (1950).
- [36] T. A. Favorskaya, Ž. obšč. Chim. 10, 461 (1940); cf. Chem. Abstr. 34, 7845 (1940); D. R. Taylor, Chem. Reviews 67, 317 (1967).
- [37] R. B. Duffield & M. Calvin, J. Amer. chem. Soc. 68, 557 (1946).
- [38] H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D. H. Williams, «Mass Spectrometry of Organic Compounds», Holden-Day, Inc., San Francisco 1967, und darin zitierte Literatur.
- [39] K. Grob, Helv. 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
- [40] A. L. Henne & K. W. Greenlee, J. Amer. chem. Soc. 67, 484 (1945); T. A. Favorskaya & J. A. Favorskaya, Ž. obšč. Chim. 10, 455 (1940); cf. Chem. Zbl. 1940, II 1567.
- [41] C. D. Hurd & F. L. Cohen, J. Amer. chem. Soc. 53, 1073 (1931); A. J. Zakharova, Ž. obšč. Chim. 17, 686 (1947); cf. Chem. Abstr. 42, 1871 (1948).
- [42] J. P. Daneky, D. B. Kilian & J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. 58, 611 (1936), K. N. Campbell & J. O'Conner, *ibid.* 61, 2898 (1939); K. N. Campbell & L. T. Eby, *ibid.* 63, 2684 (1941); H. Normant & T. Cwigny, Bull. Soc. chim. France 1957, 1447.
- [43] C. F. McGrew & R. Adams, J. Amer. chem. Soc. 59, 1497 (1937); vgl. auch E. H. R. Jones, J. D. Loder & M. C. Whiting, Proc. chem. Soc. 1960, 180.
- [44] D. N. Robertson, J. org. Chemistry 25, 931 (1960).

- [45] G. F. Hennion & S. O. Barrett, J. Amer. chem. Soc. 79, 2146 (1947).  
 [46] W. Orshnik & G. Karmas, Chem. Abstr. 53, 4219 (1959); U.S. Pat. 2843621 (1958).  
 [47] J. R. Hickman & J. Kenyon, J. chem. Soc. 1955, 2051.  
 [48] D. M. Lemal & A. J. Fry, Tetrahedron Letters 1961, 775.  
 [49] F. Kalbever & J. Rutschmann, Helv. 44, 1956 (1961).  
 [50] F. L. Sixma, H. Hendriks, K. Helle, U. Hollstein & R. van Ling, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 73, 166 (1954).  
 [51] H. J. Barber, J. chem. Soc. 1943, 79.  
 [52] H. L. Goering & J. T. Doi, J. Amer. chem. Soc. 82, 5850 (1960).  
 [53] E. E. Gansell, Analytic. Chemistry 31, 1366 (1959).

## 86. Die Addition von Nucleophilen an Alkinderivate mit Push-pull-Gruppen<sup>1)</sup>

von **Andreas Niederhauser, Alfred Frey<sup>2)</sup>** und **Markus Neuenschwander**

Institut für Organische Chemie der Universität, 3000 Bern 9, Erlachstrasse 9a

(30. I. 73)

*Summary.* The preparative aspects of the addition of nucleophiles to alkyne-derivatives having both push- and pull-groups (**1**) are discussed: The addition of primary and secondary amines as well of aliphatic alcohols to the alkyne-derivatives **1** in most cases predominantly yields the *Michael*-adducts **2–10**. The importance of a side-reaction consisting in an addition of amines to C(2) of the alkyne-derivatives **1** increases in the series **1c**  $\ll$  **1b** < **1a** and is controlled by stereoelectronic effects. The spectroscopic properties of the compounds **2–10** are given.

**Einleitung.** – Alkinderivate mit Elektronendonator- (Push-) und Elektronenakzeptorgruppen (Pull-gruppen) des Typs **1** sind aus den entsprechenden Alkenen durch Bromierung und Eliminierung von HBr mit guten Ausbeuten zugänglich [2]<sup>3)</sup>. Ihre Reaktionsbereitschaft gegenüber Cycloadditionspartnern, Elektrophilen und Nucleophilen ist gleichermaßen ausgeprägt [5]. So erhält man mit BF<sub>3</sub>/Phenol [3] bzw. HBF<sub>4</sub> [6] über Cyclobuten-cyaninsalze Push-pull-Cyclobutadiene, die sich ihrerseits durch eine hohe Reaktivität auszeichnen [7] und u.a. zu Cyclooctatetraenen dimerisieren [6]. Die Addition von Halogenwasserstoffsäuren und Essigsäure führt zu *Michael*-Addukten, die sich sehr leicht zu 3-Halogen- bzw. 3-Acetoxy-acrylsäure-dimethylamiden (R=H) bzw. den entsprechend substituierten Crotonsäureamiden (R=CH<sub>3</sub>) umlagern lassen [1] [8] [9]. Im Zusammenhang mit dieser überraschend leicht eintretenden Folgereaktion haben wir auch die Umsetzung von Nucleophilen mit den Alkinderivaten **1** untersucht, wobei Angaben über die präparative Anwendungsbreite, den sterischen Verlauf sowie den Mechanismus [10] der Addition interessierten.

**Michael-Addition von Aminen und Alkoholen.** – Die Alkinderivate **1a, b, c** reagieren mit Aminen und Alkoholen meist überwiegend im Sinne einer *Michael*-Addition, wobei beim Einsatz konzentrierter Lösungen der Edukte bei Aminen

<sup>1)</sup> 4. Mitt. über substituierte Aminoacrylderivate. 3. Mitt. siehe [1].

<sup>2)</sup> Lizentiatsarbeit, Bern (1972).

<sup>3)</sup> Spätere Synthesen, vgl. [3] [4].