

**196. Säurekatalysierte Dienon-Phenol-Umlagerungen von  
6-Propargyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-onen;  
ladungskontrollierte, aromatische [1s, 2s]- und  
[3s, 4s]-sigmatropische Reaktionen<sup>1)</sup>**

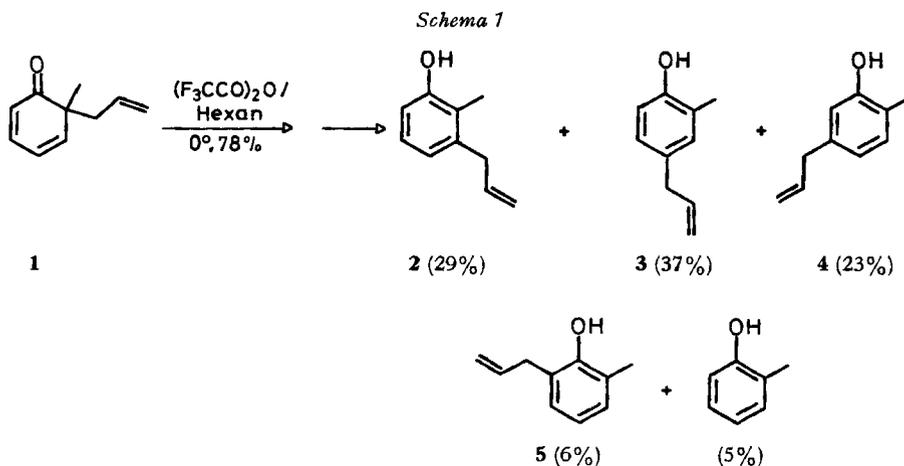
von **Ulrich Widmer<sup>2)</sup>**, **Hans-Jürgen Hansen<sup>3)</sup>** und **Hans Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(1. VI. 73)

*Summary.* The acid catalysed dienone-phenol rearrangement of methyl substituted *o*-propargyl-cyclohexadienones (scheme 3) was investigated. The rearrangements were carried out in acetic anhydride containing about 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> sulfuric acid. Under these conditions acetoxy benzenium ions are formed as intermediates. These then undergo charge-controlled [3s,4s]- and [1s,2s]-sigmatropic rearrangements. Thus, the [3s,4s]-process leads to the formation of the corresponding allenyl-phenol acetates (**19**, **21**, **23**, **25**, **28**, **30**) whereas the [1s,2s]-process yields propargyl-phenol acetates (**20**, **22**, **24**, **26**, **29**), respectively (*cf.* scheme 4).

**1. Einleitung.** – Wie wir kürzlich berichteten, gehen 6-Allyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-one in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid Dienon-Phenol-Umlagerungen ein, in deren Verlauf ladungskontrollierte und ladungsinduzierte sigmatropische Reaktionen auftreten [1]. So ergibt die Einwirkung von Trifluoressigsäureanhydrid in Hexan bei 0° auf 6-Allyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**1**) nach Hydrolyse die im Schema 1 angegebenen Phenole. Die Hauptprodukte, nämlich 3-Allyl- (**2**), 4-Allyl- (**3**) und 5-Allyl-2-methylphenol (**4**) werden dabei durch eine ladungskontrollierte [1s,2s]-, durch eine ladungsinduzierte [3s,3s]- bzw. durch eine ladungskon-

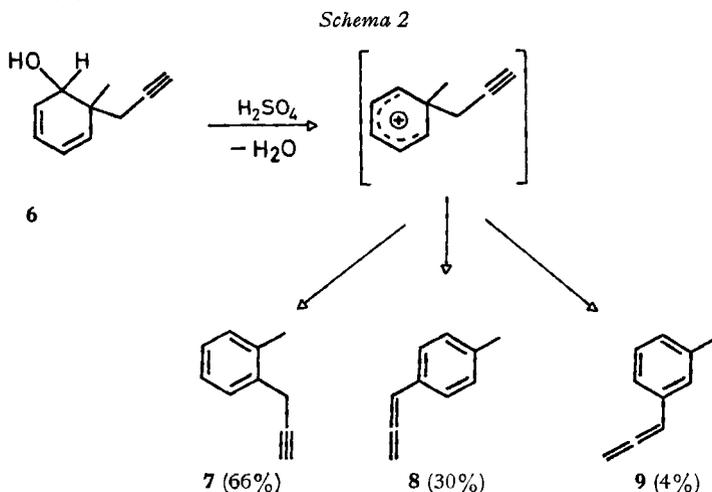


<sup>1)</sup> Teil der geplanten Dissertation von U. Widmer, Universität Zürich.

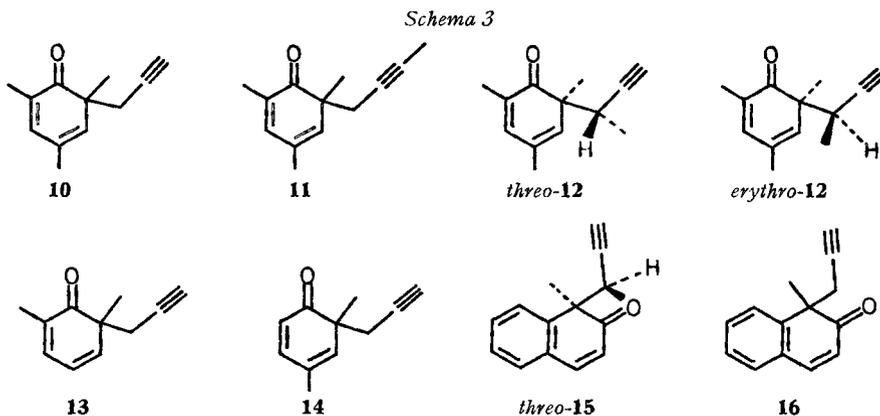
<sup>2)</sup> Stipendiat des Fonds für Doktoranden auf dem Gebiet der Chemie.

<sup>3)</sup> Neue Adresse: Institut de chimie organique, Faculté des sciences, CH-1700 Fribourg.

trollierte [3s, 4s]-sigmatropische Umlagerung im trifluoracetylierten *o*-Dienon **1**<sup>4)</sup> gebildet. Andererseits beobachteten wir die aufgeführten Reaktionstypen auch bei der säurekatalysierten Dienol-Benzol-Umlagerung von 6-Allyl- bzw. 6-Propargyl-6-methyl-cyclohexadienolen [2] [3], die über die entsprechenden Benzeniumionen verläuft. Umlagerung von 6-Propargyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-ol (**6**) in methanolischer Schwefelsäure liefert dabei durch eine ladungskontrollierte [1s, 2s]- und [3s, 4s]-Reaktion 2-Propargyl-toluol (**7**) bzw. 4-Allelyl-toluol (**8**). In untergeordnetem Masse erhält man auch das Produkt einer ladungsinduzierten [3s, 3s]-Umlagerung, nämlich 3-Allelyltoluol (**9**) (vgl. Schema 2).

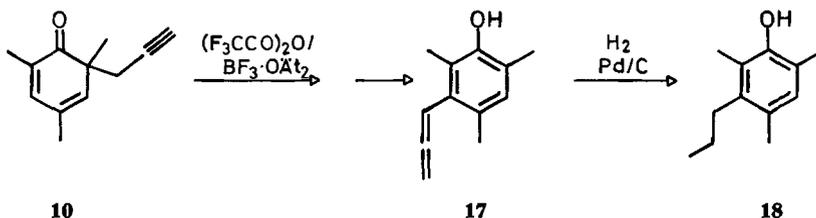


Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten untersuchten wir nun die säurekatalysierte Umlagerung der in Schema 3 aufgeführten Propargyl-*o*-dienone **10–16** (vgl. [1]). Ihre Synthese wurde z. T. schon früher beschrieben [3] [4] (vgl. auch [5]). Die Herstellung der noch unbekanntenen Propargyl-*o*-dienone **13** und **14** ist im exp. Teil angegeben. Sie zeigten die erwarteten spektralen und analytischen Daten.



<sup>4)</sup> 6,6-Disubstituierte Cyclohexa-2,4-dienone werden im folgenden kurz *o*-Dienone genannt.

**2. Resultate.** – Während bei Allyl-*o*-dienonen vom Typ **1** mit Trifluoressigsäureanhydrid in Hexan bei 0° die Dienon-Phenol-Umlagerung innerhalb von 0,5–6 Std. nahezu quantitativ verlief [1] (vgl. Schema 1), wurde das *o*-Dienon **10** in reinem Trifluoressigsäureanhydrid bei 20–25° und 45 stdg. Reaktionsdauer praktisch nicht verändert. Wurden dem Reaktionsgemisch jedoch in Bezug auf **10** etwa 0,5 Mol.-Äqu. Bortrifluorid-ätherat zugesetzt, so war die Umlagerung nach 2 Std. beendet. Nach hydrolysierender Aufarbeitung liessen sich durch Sublimation 67% 3-Allenyl-mesitol (**17**) als einziges Reaktionsprodukt isolieren<sup>5)</sup>. Um die Struktur des Umlagerungsproduktes eindeutig abzuklären, wurde die Verbindung in Äthanol in Gegenwart von Pd/C hydriert. Man erhielt 3-Propyl-mesitol (**18**) als farblose Kristalle (Smp. 79,2–



79,4°). **18** war identisch (Misch-Smp., GC.-Analyse, IR.-Spektrum) mit einem authentischen Vergleichspräparat, welches durch Hydrierung von 3-Allyl-mesitol erhalten worden war (vgl. [4]).

In der Folge erwies es sich als günstiger, die in Schema 3 aufgeführten Propargyl-*o*-dienone bei 0° mit Essigsäureanhydrid, das etwa 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> 98proz. Schwefelsäure enthält, umzulagern und die Reaktionsprodukte direkt als Phenylacetate durch präparative Dünnschichtchromatographie (DC.) zu isolieren. In Tabelle 1 sind die Resultate der Umlagerungen der *o*-Dienone **10**, **11** sowie von *threo*- und *erythro*-**12**<sup>6)</sup> zusammengestellt. Beim Vereinigen der *o*-Dienone mit Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure trat mit Ausnahme von *threo*-**12** eine intensive Gelbfärbung auf, die nach wenigen Sekunden verblasste. Nach ca. 30 Sekunden war kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar. Bei der Umlagerung von *threo*-**12** war das Ausgangsmaterial nach 5 Min. mittels DC. nicht mehr erkennbar.

Die Bildung der 3-Allenyl- und 3-Propargyl-mesityl-acetate **19**, **21** und **23** bzw. **20**, **22** und **24** lässt sich am besten durch ladungskontrollierte aromatische [3s, 4s]- und [1s, 2s]-sigmatropische Umlagerungen im Acetoxy-benzeniumion a erklären, das durch O-Acetylierung der *o*-Dienone gebildet wird (Schema 4) (vgl. [1]).

Bei der Umlagerung von **10** beträgt das Verhältnis der Allenylverbindung **19**/Propargylverbindung **20** (= [3s, 4s]/[1s, 2s]) = 1,36, was in guter Übereinstimmung mit dem Wert von 1,60 für das Verhältnis [3s, 4s]/[1s, 2s] bei der Dienol-Benzol-Umlagerung<sup>7)</sup> des entsprechendem *o*-Dienols steht [3]. Erwartungsgemäss findet man bei der

<sup>5)</sup> Bei der Sublimation des Reaktionsgemisches zur Isolierung von **17** erhielt man einen Rückstand, der möglicherweise aus der Polymerisation von 3-Propargyl-mesitol resultierte.

<sup>6)</sup> *Erythro* soll dasjenige diastereomere *o*-Dienon genannt werden, bei dem in einer *Newman*-Projektion entlang der C(6)/C(1')-Bindung die Substituenten gleicher Priorität an C(6) und C(1') (bei ihrer Einstufung nach Sequenzregel [6]) hintereinanderstehen (vgl. [3]).

<sup>7)</sup> Die Werte für die Dienol-Benzol-Umlagerungen wurden statistisch korrigiert.

Tabelle 1. Dienon-Phenol-Umlagerung der Propargyl-o-dienone 10–12 in Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure bei 0°

o-Dienon	Gesamtausbeute <sup>a)</sup> (%)	Allenylverbindung <sup>b)</sup> (%)	Propargylverbindung <sup>b)</sup> (%)	Spaltungsprodukt (%)
R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =H (10)	77	57	42	<1 <sup>c)</sup>
R <sup>1</sup> =H, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> (11)	67	26,5	70,5	1 <sup>d)</sup>
R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =H ( <i>threo</i> -12)	63	4	75,5	20
R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =H ( <i>erythro</i> -12)	75	81	16,5	2

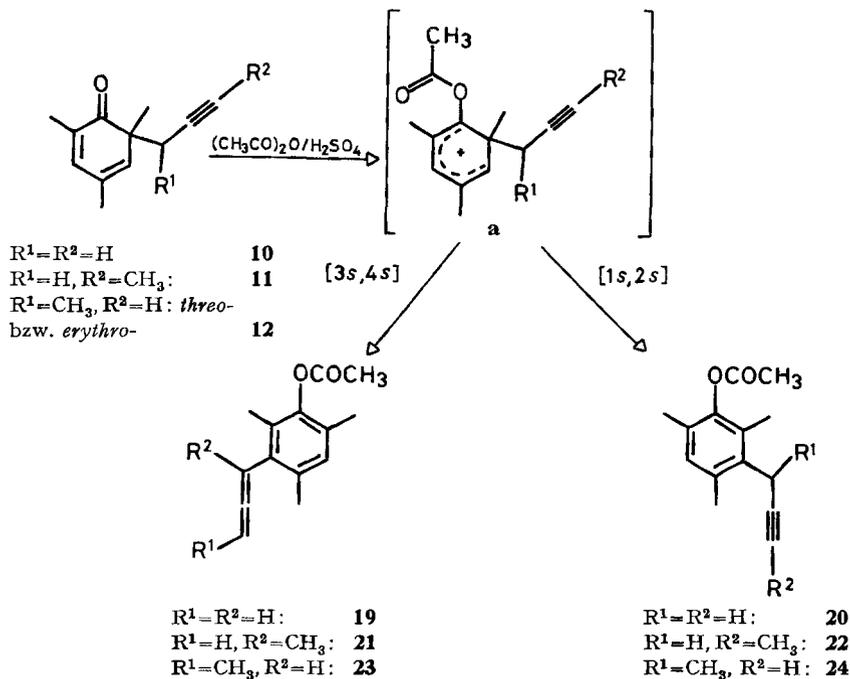
a) Destilliertes Produkt.

b) Die relative Zusammensetzung des Produktgemisches wurde vor der Destillation gas-chromatographisch bestimmt.

c) Eine weitere Verbindung (< 1%) wurde nicht identifiziert.

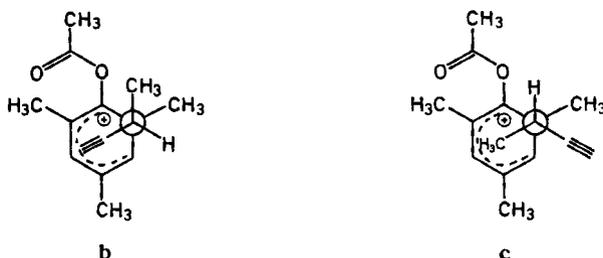
d) Ein weiteres Produkt (2%) wurde nicht identifiziert.

Schema 4



Umlagerung von **11** aufgrund der sterischen Wechselwirkung der 3'-Methylgruppe mit den Methylgruppen an C(2) und C(4) weniger [3s,4s]-Umlagerungsprodukt **21** im Vergleich zum [1s,2s]-Produkt **22** ( $21/22 = 0,38$ ). Bei der Umlagerung des entsprechenden *o*-Dienols beträgt dieser Wert 0,39 [3].

Bei der Umlagerung von *threo*- und *erythro*-**12** fällt der Unterschied in der Bildung der Allenylverbindung **23** durch [3s,4s]- und der Propargylverbindung **24** durch [1s,2s]-Umlagerung ins Auge. Bei der [3s,4s]-Umlagerung von *threo*-**12** erfordert die Einstellung des Übergangszustandes die Ausbildung einer Konformation **b**, in der die Methylgruppe an C(1') zwischen der vermutlich planar angeordneten Acetoxygruppe und der Methylgruppe an C(6) zu stehen kommt. Für die [1s,2s]-Umlagerung hingegen ist die Ausbildung einer in sterischer Hinsicht spezifischen Übergangszustandgeometrie nicht notwendig; die günstigste Konformation dürfte **c** darstellen. Das Verhältnis [3s,4s]/[1s,2s] beträgt 0,053, entsprechend einem  $\Delta\Delta G^\ddagger$  ( $0^\circ$ ) von +1,6 kcal/mol (+6,7 kJ/mol).

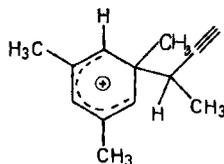


Auch für die [1s,2s]-Umlagerung des *erythro*-*o*-Dienons **12** ist keine hohe Spezifität der Übergangszustandgeometrie erforderlich. Die günstigste Konformation ist vermutlich **e**. Die Konformation für die [3s,4s]-Umlagerung ist **d**, in der die sterischen Verhältnisse in der Region C(1')/C(6) offensichtlich günstiger sind, als in der entsprechenden Region des Übergangszustandes **b**.



Es ist somit zu erwarten, dass die starke Diskriminierung der [3s,4s]-Umlagerung dahinfällt. Tatsächlich ist die [1s,2s]-Umlagerung trotz der entropischen Begünstigung fünfmal langsamer als die [3s,4s]-Umlagerung, was einem  $\Delta\Delta G^\ddagger$  ( $0^\circ$ ) von -0,9 kcal/mol (-3,8 kJ/mol) entspricht. Damit manifestiert sich einmal mehr, dass, wenn andere Faktoren vergleichbar sind, sigmatropische Umlagerungen umso rascher ablaufen, je höher die Ordnung ist. Das gilt auch für *threo*- und *erythro*-6-(1'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethylcyclohexa-2,4-dien-1-ol, die mit Säure über das gemein-

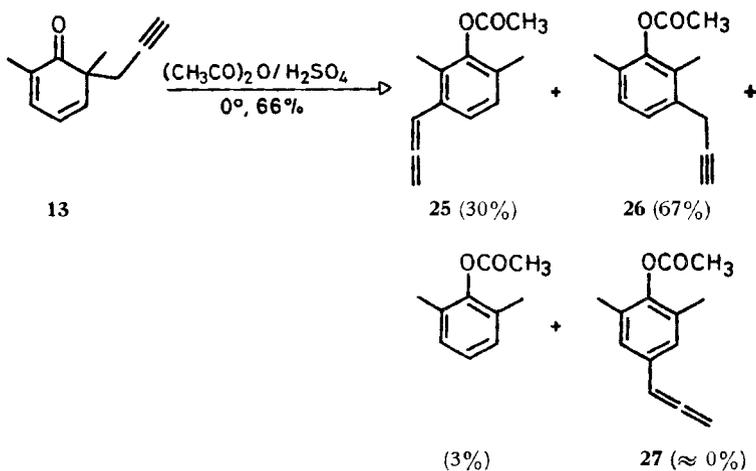
same Benzeniumion **f** [3s, 4s]/[1s, 2s]-Umlagerung im Verhältnis von 10,6:1 erleiden. Dies entspricht einem  $\Delta\Delta G^\ddagger$  (0°) von  $-1,3$  kcal/mol ( $-5,4$  kJ/mol) [3].



Nach den qualitativen Beobachtungen wird *erythro*-**12** rascher in die acetylierten Phenole umgelagert als *threo*-**12**. Nur bei der *erythro*-Verbindung wurde nach Zugabe des Reagens eine intermediäre Gelbfärbung beobachtet, die wir dem O-acetylierten *o*-Dienon zuschreiben (vgl. die in [1] zitierte Literatur). Die unterschiedliche Umlagerungsgeschwindigkeit kann somit auf der verschiedenen Lage des O-Acetylierungsgleichgewichtes beruhen. Ein weiterer Faktor mag auch die aus sterischen Gründen weitgehend unterdrückte, gegenüber der [1s, 2s]-Umlagerung aber raschere [3s, 4s]-Umlagerung in *threo*-**12** sein.

Es sei erwähnt, dass im Falle von 3-Propargyl- (**20**) sowie 3-(3'-Methylallenyl)-2,4,6-trimethylphenylacetat (**23**) unter den Umlagerungsbedingungen während 1/4 Std. keine Isomerisierung zur entsprechenden Allenyl- bzw. Propargylverbindung **19** bzw. **22** nachgewiesen werden konnte.

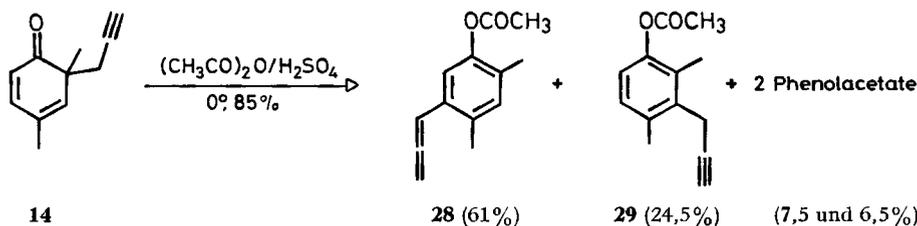
Um abzuklären, ob unter den Reaktionsbedingungen in den Acetoxybenzeniumionen vom Typ **a** (Schema 4) auch ladungsinduzierte [3s, 3s]-Umlagerungen eintreten können, wurde 6-Propargyl-2,6-dimethylcyclohexa-2,4-dien-1-on (**13**) mit Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure umgelagert. Nach *ca.* 30 Sek. war kein Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen. Man erhielt in 66% Ausbeute ein Reaktionsgemisch, das laut gas-chromatographischer Analyse zu 30% aus dem Allenylphenylacetat **25**, zu 67% aus dem Propargylphenylacetat **26** und zu 3% aus dem Acetat des 2,6-Dimethylphenols bestand. Das Produkt einer ladungsinduzierten [3s, 3s]-Umlagerung, näm-



lich 4-Allenyl-2,6-dimethylphenylacetat (**27**) konnte nicht entdeckt werden. Die Bildung von **25** und **26** lässt sich wiederum durch [3s, 4s]- bzw. [1s, 2s]-Umlagerung in den entsprechenden Acyloxybenzeniumionen erklären.

Die Struktur von **25** und **26** ergibt sich aus ihren NMR.-Spektren. Beide Verbindungen weisen im Aromatenbereich ein AB-System mit einer Kopplung von 7,8 bzw. 7,6 Hz auf.

Weniger einheitlich verläuft die Umlagerung von 6-Propargyl-4,6-dimethylcyclohexa-2,4-dien-1-on (**14**) mit Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure bei 0°. Nach ca. 30 Sek. Reaktionsdauer konnten im Reaktionsgemisch gas-chromatographisch vier Acetate in Mengen von 61%, 24,5%, 7,5% und 6,5% nachgewiesen werden. Das in grösster Menge entstandene Produkt konnte durch präparative DC. weitgehend rein erhalten werden. Es zeigte im NMR.-Spektrum in Tetrachloräthylen im Aromatenbereich zwei Singulette und die typischen Signale für eine Allenylseitenkette (vgl. exp. Teil), was nur mit der Struktur **28** vereinbar ist. Das in zweitgrösster Menge



entstandene Produkt konnte bis zu etwa 60% angereichert werden. Aufgrund seines NMR.-Spektrums muss ihm die Struktur **29** zukommen, denn es zeigte im Aromatenbereich ein AB-System mit einer AB-Kopplung von 8,6 Hz sowie die charakteristischen Signale der Propargylseitenkette (vgl. exp. Teil). Daneben waren die Signale einer zweiten Verbindung mit einer Propargylseitenkette sowie einer weiteren Verbindung mit einer Allenylseitenkette, die verschieden von **28** war, zu erkennen<sup>8)</sup>.

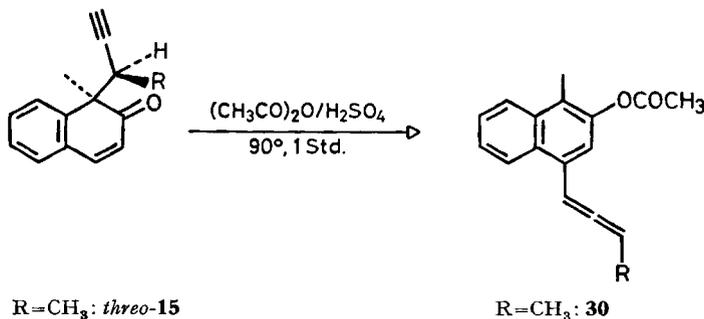
Man erkennt, dass im Falle des *o*-Dienons **14** die [3s, 4s]-Umlagerung gegenüber der [1s, 2s]-Umlagerung stärker begünstigt ( $[\text{3s, 4s}]/[\text{1s, 2s}] = 2,5$ ) ist als bei der Umlagerung des *o*-Dienons **10** (1,36), was auf sterische Faktoren zurückgeführt werden kann (Fehlen der Methylgruppe an C(2) im *o*-Dienon **14**).

Bei der Umlagerung des Allyl-*o*-Dienons **1** mit Trifluoressigsäureanhydrid konkurriert die [3s, 3s]-Umlagerung effektiv mit der [1s, 2s]- und [3s, 4s]-Umlagerung (vgl. Schema 1). Allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, dass Trifluoressigsäure gebildet wird, die ausschliesslich die ladungsinduzierte [3s, 3s]-Umlagerung katalysiert [1]. Der in Schema 1 angegebene Wert für die [3s, 3s]-Umlagerung stellt somit eine obere Grenze für diesen Umlagerungsmodus in reinem Trifluoressigsäureanhydrid dar. Der Allylrest ist aus sterischen Gründen besser für die Ausbildung eines sechsgliedrigen Übergangszustandes geeignet als der Propargyl- bzw. Allenylrest. Tatsächlich werden rein thermisch Allyl-phenyläther und sein *p*-Methoxy- und *p*-Chlor-derivat bei 190° um den Faktor 2,9 bzw. 3,6 und 3,7 rascher umgelagert [7] als die entsprechenden Propargyläther [8]. Zudem ist die Konzentration von Protonensäuren, die eine ladungs-

<sup>8)</sup> Die Strukturen der beiden Verbindungen konnten nicht ermittelt werden; möglicherweise handelt es sich um die Acetate des 2-Propargyl- bzw. 2-Allenyl-4,6-dimethylphenols.

induzierte Umlagerung einleiten könnten, in dem von uns verwendeten System gering (Essigsäure ist keine Umlagerungskatalysator).

Ein System, in welchem nur eine [3s,4s]-Umlagerung eintritt, stellt das *o*-Dienon *threo*-**15**<sup>9)</sup> dar (vgl. hierzu [4] [9]), das allerdings wesentlich reaktionsträger als die bisher besprochenen *o*-Dienone **10–14** reagiert. Nach 1-stdg. Erhitzen von *threo*-**15** in Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure auf 90° konnte als einziges Reaktionsprodukt das Allenyl-naphthylacetat **30** isoliert werden. Seine Struktur ergibt sich aus dem NMR.-



Spektrum: Dieses zeigt im Aromatenbereich das charakteristische Aufspaltungsmuster eines 1,4-disubstituierten 2-Naphthols [4] [9] sowie die Signale eines 3'-Methylallenylrestes [3] (vgl. exp. Teil).

1-Propargyl-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydro-naphthalin (**16**) wurde mit Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure (0,5–1<sup>0</sup>/<sub>100</sub>) im Temperaturbereich von 0–90° während 1 Std. in nicht definierte, höher molekulare Produkte umgewandelt. Es ist möglich, dass das erwartete [3s,4s]-Umlagerungsprodukt 4-Allenyl-1-methyl-2-naphthylacetat (**30**, R = H) unter den Umlagerungsbedingungen nicht stabil ist.

Wir danken Herrn Dr. H. Heimgartner für die Überlassung von Substanzproben. Ferner danken wir Herrn Prof. W. von Philipsborn für seine Hilfe bei der Aufnahme der NMR.-Spektren, Herrn Prof. M. Hesse und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. K. Grob für Ratschläge bei gas-chromatographischen Problemen und Herrn H. Frohofer für Analysen und IR.-Spektren. Der eine von uns (U. W.) dankt dem Stipendienfonds zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiet der Chemie für ein Stipendium. Die vorliegende Arbeit wurde wiederum in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Bzgl. Smp., NMR., IR.- und Massen-Spektren, sowie analytische Gas-Chromatographie (GC.) an Glaskapillarkolonnen nach Grob [10] (RT = Retentionszeit), Abdampfoperationen und Lösungsmittelreinigung vgl. [1]. – Analytische Dünnschichtchromatogramme (DC.) erfolgten an Fertigfolien Polygram Sil N-HR/UV<sub>254</sub> bzw. Polygram Alox N/UV<sub>254</sub> (Macherey-Nagel); Sprühreagenzien siehe [1]. – Präparative DC. (präp. DC.) an Kieselgel PF<sub>254+366</sub> (Merck) bzw. an PSC-Fertigplatten beladen mit Aluminiumoxid F-254 (Typ T; Merck). – Präp. Chromatographie an Kieselgel 0,05–0,2 mm (Merck). Die flüssigen *o*-Dienone wurden, um Dimerisierungen zu vermeiden, in stark verdünnten Hexanlösungen (1:30) bei –20° aufbewahrt.

**1. Herstellung der *o*-Dienone.** – 1.1. 6-Propargyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**10**). Dieses *o*-Dienon stand in GC.-reiner Form zur Verfügung [3].

<sup>9)</sup> *threo*-**15** enthält noch etwas 8% seines *erythro*-Isomeren.

1.2. *6-Propargyl-2,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on* (**13**). 30,5 g (0,25 mol) 2,6-Dimethylphenol wurden als Natriumsalz (hergestellt unter Verwendung von Natriumhydriddispersion) in 600 ml absolutem Benzol nach *Curtin et al* [11] (vgl. [1]) mit 69 ml (0,93 mol) Propargylbromid bei 46–47° während 44 Std. umgesetzt. Man entfernte phenolische Bestandteile durch Extraktion mit *Claisenlauge*, wusch mit Wasser und chromatographierte den Rückstand der Benzolphase an Kieselgel (Pentan/Äther 4:1), um Spuren von entstandenen Propargyläthern sowie dimerisiertem **13** abzutrennen. Man erhielt 8,15 g (20,1% bezogen auf eingesetztes 2,6-Dimethylphenol) **13** als hellgelbes Öl, welches noch etwa 7% des Dimeren enthielt<sup>10)</sup>. Für die Umlagerungen sowie zur Aufnahme der Spektren wurde das rohe **13** jeweils in Mengen <100 mg durch präp. DC. an Kieselgel (Pentan/Äther 7:1) gereinigt und bei 40–45°/0,02 Torr destilliert. Das so erhaltene **13** zeigte im GC. <1% Nebenprodukte. NMR. (100 MHz; vgl. [12]): 6,85–6,55 (*m*; H an C(3)); 6,38 (*d* × *d*,  $J_{5,4} = 9,6$  Hz,  $J_{5,3} = 1,8$  Hz; H an C(5)); 6,10 (*d* × *d*,  $J_{4,5} = 9,6$  Hz,  $J_{4,3} = 6,0$  Hz; H an C(4)); 2,52 und 2,27 (*d* × *d*,  $J_{gem} = 15,2$  Hz,  $J_{1',3'} = 2,4$  Hz; 2H an C(1')); 1,83 (breites *s*; CH<sub>3</sub> an C(2)); sowie *t*, teilweise verdeckt,  $J_{3',1'} = 2,4$  Hz; H an C(3')); 1,21 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(6)). IR.: 3338 (—C≡C—H), 2137 (—C≡C—), 1672 (>C=O), 1379 (C—CH<sub>3</sub>). MS.: 160 (*M*<sup>+</sup>, 100), 145 (76), 131 (22), 121 (29), 115 (38), 91 (60), 77 (57).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O (160,21) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,28 H 7,49%

1.3. *6-Propargyl-4,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on* (**14**). 30,5 g (0,25 mol) 2,4-Dimethylphenol wurden als Natriumsalz wie unter 1.2 beschrieben während 31 Std. mit 69 ml (0,93 mol) Propargylbromid umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt nach Destillation bei 65–70°/0,02 Torr 1,6 g (4% bezogen auf eingesetztes 2,4-Dimethylphenol) eines gelben Öls, welches im GC. nur einen Pik zeigte. NMR. (100 MHz; vgl. [12]): 6,80 (*d* × *d*,  $J_{3,2} = 9,8$  Hz,  $J_{3,5} = 2,4$  Hz; H an C(3)); 6,14 (schmales *m*; H an C(5)), 5,91 (*d*,  $J_{2,3} = 9,8$  Hz; H an C(2)); 2,54 und 2,37 (*d* × *d*,  $J_{gem} = 16,2$  Hz,  $J_{1',3'} = 2,6$  Hz; 2H an C(1')); 1,94 (breites *s*; CH<sub>3</sub> an C(4)); 1,88 (*t*,  $J_{3',1'} = 2,6$  Hz; H an C(3')); 1,19 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(6)). IR.: 3310 (—C≡C—H), 2121 (—C≡C—), 1672 (>C=O), 1650 (>C=C<), 1369 (C—CH<sub>3</sub>). MS.: 160 (*M*<sup>+</sup>, 81), 159 (100), 145 (75), 132 (39), 122 (78), 115 (44), 107 (71), 91 (81), 77 (77).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O (160,21) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,64 H 7,50%

1.4. *threo-7-(1'-Methylpropargyl)-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin* (**15**). Dieses *o*-Dienon stand aus einer anderen Arbeit zur Verfügung [5]. Es wurde durch präp. DC. an Kieselgel (Pentan/Äther 9:1) gereinigt und bei 80–85°/0,01 Torr destilliert. Das Produkt bestand gemäss GC. aus 91,9% *threo-15* und 8,1% *erythro-15* [5]. NMR. (100 MHz): 8,08 (*d* × *d*,  $J_{8,7} = 7,4$  Hz,  $J_{8,6} = 1,8$  Hz; H an C(8)); 7,5–7,15 (*m*; 3 arom. H); 7,36 (*d*, teilweise verdeckt,  $J_{4,3} = 9,8$  Hz; H an C(4)); 6,11 (*d*,  $J_{3,4} = 9,8$  Hz; H an C(3)), 3,30 (*q* × *d*,  $J_{1',CH_3} = 7,0$  Hz,  $J_{1',3'} = 3,0$  Hz; H an C(1')); 2,18 (*d*,  $J_{3',1'} = 3,0$  Hz; H an C(3')); 1,56 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(1)); 0,81 (*d*,  $J_{CH_3,1'} = 7,0$  Hz; CH<sub>3</sub> an C(1')). IR.: 3305 (—C≡C—H), 2115 (—C≡C—), 1962, 1930, 1900, 1855, 1823 (Aromat), 1660 (>C=O), 1626 (>C=C<), 1600, 1562, 1490 (Aromat), 1379, 1372 (C—CH<sub>3</sub>). MS.: 210 (*M*<sup>+</sup>, 39), 195 (54), 182 (15), 167 (76), 158 (86), 157 (80), 129 (100), 128 (95), 115 (16), 102 (14), 77 (20).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O (210,26) Ber. C 85,66 H 6,71% Gef. C 85,54 H 6,70%

1.5. *1-Propargyl-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin* (**16**). Dieses *o*-Dienon wurde nach [4] synthetisiert. Ausgehend von 1,6 g (10 mmol) 1-Methyl-2-naphthol erhielt man 548 mg (27,9%) **16** als gelbliches Öl, welches bei 100–105°/0,03 Torr destilliert wurde. Umkristallisation aus Hexan lieferte **16** als schwach gelblich gefärbte Kristalle vom Smp. 32,9–33,7°, welche im GC. nur einen Pik zeigten. Daneben erhielt man 545 mg (27,7%) *Propargyl-1-methyl-2-naphthyläther* als farbloses Öl, welches im Kühlschrank kristallisierte. Die NMR., IR. und UV.-Spektren von **16** sind in [4] angeführt. MS.: 196 (*M*<sup>+</sup>, 54), 181 (29), 168 (26), 167 (28), 129 (100), 115 (10), 102 (10), 77 (17).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O (196,24) Ber. C 85,68 H 6,16% Gef. C 85,72 H 6,30%

1.6. *6-(3'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on* (**11**). Aus einer früheren Arbeit [3] war ein Gemisch von **11** und dem entsprechenden *p*-Dienon vorhanden. Nach präp. DC. (Pentan/Äther 9:1) erhielt man **11** als gelbes Öl, welches bei 75–80°/0,02 Torr destilliert

<sup>10)</sup> **13** dimerisierte auch in verdünnter Hexanlösung (1:100) bei –20° innerhalb einiger Wochen. Smp. des farblosen Dimeren 161,5–161,8° (Methanol); MS.: 320 (*M*<sup>+</sup>, 4), 211 (4), 187 (5), 161 (100), 160 (80), 145 (88).

wurde. Die Substanz zeigte im GC. < 1% Verunreinigung. Die NMR-, IR-, UV.-Spektren sowie das MS. sind in [3] angeführt.

$C_{13}H_{16}O$  (188,25) Ber. C 82,91 H 8,57% Gef. C 82,61 H 8,48%

1.7. *threo- und erythro-6-(1'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethylcyclohexa-2,4-dien-1-on (12)*. Diese *o*-Dienone wurden nach [3] synthetisiert. Ausgehend von 3,4 g (25 mmol) Mesitol erhielt man 0,513 g (10,9% bezogen auf Mesitol) reines *threo-12* bzw. 0,362 g (7,7%) *erythro-12*. Die NMR-, IR-, UV.-Spektren sowie die MS. der diastereomeren Verbindungen wurden in einer früheren Arbeit eingehend diskutiert [3].

*threo-12*  $C_{13}H_{16}O$  (188,25) Ber. C 82,91 H 8,57% Gef. C 82,70 H 8,50%

*erythro-12*  $C_{13}H_{16}O$  (188,25) Ber. C 82,91 H 8,57% Gef. C 82,88 H 8,52%

**2. Umlagerung der *o*-Dienone.** – Für die Umlagerungen verwendete man Zweihalskolben, die mit einem Winkelrohr verbunden waren [1]. Für die Umlagerung der *o*-Dienone wurde die Apparatur mit trockenem Stickstoff gespült und der eine der Kolben mit etwa 0,65 mmol des entsprechenden *o*-Dienons in 6 ml frisch destilliertem Essigsäureanhydrid beschickt. Der andere Kolben enthielt 6 ml des Anhydrids, welches vorher mit 12  $\mu$ l 98proz. Schwefelsäure versetzt worden war<sup>11)</sup>. Man kühlte beide Kolben auf 0° und vereinigte die Lösung durch Drehen des Winkelrohres. Dabei wurde die Reaktionslösung stark gerührt. Beim Vereinigen der Lösungen trat – mit Ausnahme der Versuche mit *threo-12* und *threo-15* – eine intensive Gelbfärbung auf, die nach wenigen Sek. wieder verblasste. Nach 30 Sek. wurde auf 15 g Eis gegossen und 50  $\mu$ l Pyridin hinzugefügt. Nachdem 1 Std. gerührt worden war, wurde mit ca. 10 ml ges. Kochsalzlösung versetzt und mit Äther mehrmals extrahiert. Die Ätherphase wusch man mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und anschliessend mit Wasser. Darauf trocknete man über Natriumsulfat und analysierte das Produktgemisch gas-chromatographisch. Die Auftrennung der Acetatgemische erfolgte nach Destillation im Vakuum durch präp. DC. an Aluminiumoxid mit Pentan/Äther.

2.1. *Umlagerung von 6-Propargyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (10)*. – 2.1.1. *Mit Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure*: 130,4 mg (0,75 mmol) **10** wurden wie unter 2 beschrieben umgelagert. Man erhielt 124,1 mg (76,7%) eines Produktgemisches, welches bei 105–110°/0,02 Torr destilliert wurde. Gemäss GC. bestand das Gemisch zu 57,1% aus *3-Allenyl-2,4,6-trimethylphenylacetat (19)* (RT bei 130° 5 Min. 15 Sek.) und zu 41,6% aus *3-Propargyl-2,4,6-trimethylphenylacetat (20)* (RT bei 130° 5 Min.). Daneben waren ein nicht identifiziertes Nebenprodukt von < 1% (RT bei 130° 4 Min. 50 Sek.) sowie < 1% *2,4,6-Trimethylphenylacetat* (RT bei 130° 1 Min. 50 Sek.) zu erkennen.

**19** (Rf = 0,32) und **20** (Rf = 0,24) wurden durch präp. DC. an Alox (Pentan/Äther 10:1) aufgetrennt. **19** destillierte bei 105–110°/0,02 Torr (farbloses Öl). Es enthielt noch 0,9% **20**. NMR. (100 MHz): 6,78 (s; H an C(5)); 6,12 (t,  $J_{1',2'}$  = 7,0 Hz; H an C(1')); 4,85 (d,  $J_{3',1'}$  = 7,0 Hz; 2H an C(3')); 2,25 (s; OCOCH<sub>3</sub> an C(1)); 2,19, 2,08 und 2,02 (3s; CH<sub>3</sub> an C(2), C(4) und C(6)). IR.: 1948 (>C=C<), 1758 (>C=O; Ester), 1615, 1479 (Aromat), 1367 (C–CH<sub>3</sub>), 1192 (C–O; Ester), 867, 841 (=C–CH<sub>3</sub>). MS.: 216 ( $M^+$ , 28), 174 (84), 158 (100), 141 (12), 128 (19), 115 (20), 91 (13), 77 (10).

$C_{14}H_{16}O_2$  (216,27) Ber. C 77,74 H 7,46% Gef. C 77,77 H 7,52%

**20**: Farblose Nadelchen aus Hexan, Smp. 64,9–65,3°. NMR. (100 MHz): 6,80 (s; H an C(5)), 3,38 (d,  $J_{1',3'}$  = 2,8 Hz; 2H an C(1')); 2,32 (s; OCOCH<sub>3</sub> an C(1)); 2,21, 2,13 und 2,05 (3s; CH<sub>3</sub> an C(2), C(4) und C(6)); 1,79 (t,  $J_{3',1'}$  = 2,8 Hz; H an C(3')). IR.: 3310 (–C≡C–H), 2121 (–C≡C–), 1757 (>C=O; Ester), 1481 (Aromat), 1366 (C–CH<sub>3</sub>), 1185 (C–O; Ester). MS.: 216 ( $M^+$ , 21), 174 (100), 159 (42), 135 (63), 128 (10), 115 (11), 91 (10), 77 (9).

$C_{14}H_{16}O_2$  (216,27) Ber. C 77,74 H 7,46% Gef. C 77,67 H 7,67%

2.1.2. *Mit (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O/BF<sub>3</sub> · O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>*: 39 mg (0,22 mmol) **10** wurden in 1 ml trockenem Hexan gelöst und unter Stickstoff (vgl. [1]) mit 4 ml (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, das 25  $\mu$ l BF<sub>3</sub> · O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> enthielt, bei Raumtemp. umgelagert. Nach 2 Std. waren im DC. (Kieselgel, Pentan/Äther 9:1) nur noch Spuren von Ausgangsmaterial erkennbar. Darauf wurde in üblicher Weise aufgearbeitet [1]. Sublimation

<sup>11)</sup> Diese Konzentrationen wurden, wenn nicht anders angegeben, für die anderen Umlagerungsversuche beibehalten.

bei 50–52°/0,01 Torr lieferte als einziges, isolierbares Produkt 26,3 mg (67,4%) *3-Allenyl-mesitol* (**17**) (Smp. 77,4–77,9°, farblose Nadelchen). Das Präparat zeigte im GC. nur einen Pik. NMR. (100 MHz): 6,67 (s; H an C(5)); 6,12 (t,  $J_{1',3'}$  = 6,8 Hz; H an C(1')); 4,82 (d,  $J_{3',1'}$  = 6,8 Hz; 2H an C(3')); 4,26 (s; Hydroxyl-H); 2,22 (s; 2 arom. CH<sub>3</sub>); 2,12 (s; 1 arom. CH<sub>3</sub>). IR.: 3615 (–OH frei), 1948 ( $\text{>C=C=C<}$ ), 1480 (Aromat), 1379 (C–CH<sub>3</sub>). MS.: 174 ( $M^+$ , 87), 159 (100), 144 (57), 141 (43), 115 (77), 91 (60), 77 (47), 65 (33).

$C_{12}H_{14}O$  (174,23) Ber. C 82,73 H 8,09% Gef. C 82,48 H 7,88%

19,6 mg (0,11 mmol) **17** wurden in Äthanol mit 5% Pd/C als Katalysator hydriert, wobei 2,1 Mol.-Äqu. Wasserstoff aufgenommen wurden. Man erhielt 17,6 mg (89,7%) *3-Propyl-mesitol* (**18**) als farblose Kristalle, welche bei 70°/0,03 Torr sublimiert wurden (Smp. nach Sublimation 79,2–79,4°). Die Verbindung zeigte im GC. nur einen Pik und war identisch mit unabhängig synthetisiertem Vergleichsmaterial (Smp. 79,9°), welches durch Hydrierung von authentischem 3-Allyl-mesitol [4] gewonnen worden war (Mischsmp. 79,6–79,8°). NMR. (100 MHz): 6,62 (s; H an C(5)); 4,18 (s; Hydroxyl-H); 2,54 (t,  $J_{1',2'}$  = 6,8 Hz; 2H an C(1')); 2,20, 2,14 (2s; CH<sub>3</sub> an C(2), C(4) und C(6)); 1,44 (m; 2H an C(2')); 1,01 (t,  $J_{3',2'}$  = 6,4 Hz; 3H an C(3')). IR.: 3639 (–OH frei), 1589 (Aromat), 1376 (C–CH<sub>3</sub>). Das IR. war identisch mit dem des unabhängig synthetisierten Vergleichspräparates. MS.: 178 ( $M^+$ , 38), 149 (100), 135 (4), 105 (7), 91 (8), 77 (5).

$C_{12}H_{18}O$  (178,26) Ber. C 80,83 H 10,71 Gef. C 80,93 H 10,45%

2.2. Umlagerung von *6-Propargyl-2,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on* (**13**). 82,6 mg (0,52 mmol) **13** wurden wie unter 2 beschrieben umgelagert. Man erhielt nach Aufarbeitung 68,2 mg (66,2%) eines farblosen Öls, welches bei 85–90°/0,02 Torr destilliert wurde. Im GC. waren 2 Hauptprodukte (67 bzw. 30%) und ein Nebenprodukt (3%, *2,6-Dimethylphenyl-acetat* (RT bei 145° 1 Min.)) zu erkennen. Die beiden Hauptprodukte wurden durch präp. DC. (Pentan/Äther 10:1) aufgetrennt. Das in grösserer Menge entstandene Produkt (Rf = 0,18) stellte *3-Propargyl-2,6-dimethylphenyl-acetat* (**26**) dar. Es enthielt nach Destillation bei 70–75°/0,02 Torr noch ca. 2% an *2,6-Dimethylphenyl-acetat*. *3-Allenyl-2,6-dimethylphenyl-acetat* (**25**), das zweite Hauptprodukt (Rf = 0,27) enthielt nach 3maliger präp. DC. noch 4,2% **26**. Es wurde durch Destillation bei 85–90°/0,02 Torr als farbloses Öl erhalten.

**26**: NMR. (100 MHz): 7,16 und 6,94 (2d, AB-System,  $J_{AB}$  = 7,6 Hz; H an C(4) und C(5)); 3,44 (d,  $J_{1',3'}$  = 2,6 Hz; 2H an C(1')); 2,26 (s; OCOCH<sub>3</sub> an C(1)); 2,12 und 2,08 (2s; CH<sub>3</sub> an C(2) und C(6)); 2,02 (t, teilweise verdeckt,  $J_{3',1'}$  = 2,6 Hz; H an C(3')). IR.: 3309 (–C≡C–H), 2113 (–C≡C–), 1760 (>C=O; Ester), 1490 (Aromat), 1367 (C–CH<sub>3</sub>), 1215 (C–O; Ester). MS.: 202 ( $M^+$ , 26), 160 (100), 145 (61), 115 (24), 91 (20), 77 (12).

$C_{13}H_{14}O_2$  (202,24) Ber. C 77,20 H 6,98% Gef. C 77,00 H 7,05%

**25**: NMR. (100 MHz): 7,05 und 6,86 (2d, AB-System,  $J_{AB}$  = 7,8 Hz; H an C(4) und C(5)); 6,24 (t,  $J_{1',3'}$  = 6,9 Hz; H an C(1')); 5,03 (d,  $J_{3',1'}$  = 6,9 Hz; 2H an C(3')); 2,29 (s; OCOCH<sub>3</sub> an C(1)); 2,10 (s; 2 arom. CH<sub>3</sub>). IR.: 1944 ( $\text{>C=C=C<}$ ), 1766 ( $\text{>C=O}$ ; Ester), 1494 (Aromat), 1372 (C–CH<sub>3</sub>), 1217 (C–O; Ester). MS.: 202 ( $M^+$ , 35), 160 (85), 145 (100), 128 (26), 115 (54), 91 (33), 77 (19).

$C_{13}H_{14}O_2$  (202,24) Ber. C 77,20 H 6,98% Gef. C 76,92 H 7,07%

2.3. Umlagerung von *6-Propargyl-4,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on* (**14**). 135,9 mg (0,85 mmol) **14** wurden wie unter 2 beschrieben umgelagert. Man erhielt 144,1 mg (85,2%) eines farblosen Öls, welches bei 90–105°/0,02 Torr destilliert wurde. Im GC. waren 4 Pike mit ähnlicher Retentionszeit in prozentualen Anteilen von 7,5% (RT bei 130° 3 Min. 20 Sek.), 6,5% (RT 3 Min. 50 Sek.), 24,4% (RT 4 Min. 20 Sek.) und 60,9% (RT 4 Min. 40 Sek.) zu erkennen. Aus dem NMR. des Gemisches ging hervor, dass das Hauptprodukt und eines der Nebenprodukte eine Allenyl-Seitenkette tragen. Durch 3malige präp. DC. an Alox (Pentan/Äther 9:1) konnte das Hauptprodukt (Rf = 0,32), nämlich *3-Allenyl-4,6-dimethylphenyl-acetat* (**28**), weitgehend rein erhalten werden. Es enthielt noch etwa 3% der anderen Allenylverbindung. Destillation bei 95–105°/0,02 Torr ergab **28** als farbloses Öl. NMR. (100 MHz; Cl<sub>2</sub>C=CCl<sub>2</sub><sup>12)</sup>: 6,95 und 6,85 (2s; H an C(2) und C(5)); 6,19 (t,  $J_{1',3'}$  = 6,8 Hz; H an C(1')); 5,01 (d,  $J_{3',1'}$  = 6,8 Hz; 2H an C(3')); 2,24 (s; OCOCH<sub>3</sub>

<sup>12)</sup> Das NMR. von **28** in Tetrachlorkohlenstofflösung zeigte die beiden arom. H als ein Singulett bei 6,89 ppm.

an C(1)); 2,12 und 2,03 (2s; CH<sub>3</sub> an C(4) und C(6)). IR.: 1943 ( $\text{>C=C<}$ ), 1760 ( $\text{>C=O}$ ; Ester), 1503 (Aromat), 1366 (C–CH<sub>3</sub>), 1205 (C–O; Ester). MS.: 202 (M<sup>+</sup>, 51), 160 (97), 145 (100), 115 (42), 91 (23), 77 (12).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (202,24) Ber. C 77,20 H 6,98% Gef. C 77,28 H 6,77%

Der Versuch, das übriggebliebene Produktgemisch mittels präp. GC. an einer XE-60 beladenen Kolonne aufzutrennen, scheiterte. Das NMR. des Gemisches, welches das zweite Hauptprodukt zu etwa 60% angereichert enthielt, liess erkennen, dass dieses sehr wahrscheinlich 3-Propargyl-2,4-dimethylphenyl-acetat (**29**) darstellt: NMR. (100 MHz): 6,93 und 6,75 (2d, AB-System, J<sub>A,B</sub> = 8,6 Hz; H an C(5) und C(6)); 3,44 (d, J<sub>1',3'</sub> = 2,6 Hz; 2H an C(1')); 1,82 (t, J<sub>3',1'</sub> = 2,6 Hz; H an C(3')).

2.4. Umlagerung von threo-1-(1'-Methylpropargyl)-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin (**15**). 140,0 mg (0,66 mmol) **15** wurden in 7,5 ml Essigsäureanhydrid gelöst und mit 7,5 ml des Anhydrids, das 15  $\mu$ l 98proz. Schwefelsäure enthielt, unter Stickstoff versetzt, wobei sich die Lösung tiefgelb verfärbte. Man erhitzte auf 90°; allmählich färbte sich die Lösung rötlichbraun. Nach 60 Min. war im DC. kein Ausgangsmaterial zu erkennen, worauf in üblicher Weise aufgearbeitet wurde. Reinigung durch präp. DC. (Pentan/Äther 5:1) ergab 71,3 mg (42,4%) eines zähflüssigen, anfänglich farblosen Öls (Rf = 0,37), das unzersetzt nur in kleinen Mengen bei 130–140°/0,02 Torr destilliert werden konnte<sup>13</sup>. Das Produkt war im DC. einheitlich und stellte 4-(3'-Methyl-allenyl)-1-methyl-2-naphthyl-acetat (**30**) dar. NMR. (100 MHz) (vgl. [7]): 8,2–7,85 und 7,55–7,3 (2m; H an C(5), C(6), C(7) und C(8)); 7,11 (s; H an C(3)); 6,65 (d  $\times$  q, J<sub>1',3'</sub> = 7,0 Hz, J<sub>1',CH<sub>3</sub></sub> = 3,5 Hz; H an C(1')); 5,51 (qi, J<sub>3',1'</sub>  $\approx$  J<sub>3',CH<sub>3</sub></sub> = 7,0 Hz; H an C(3')), 2,39 (s; OCOCH<sub>3</sub> an C(2)); 2,25 (s; CH<sub>3</sub> an C(1)), 1,82 (d  $\times$  d, J<sub>CH<sub>3</sub>,3'</sub> = 7,0 Hz, J<sub>CH<sub>3</sub>,1'</sub> = 3,5 Hz; CH<sub>3</sub> an C(3')). IR.: 1950 ( $\text{>C=C<}$ ), 1768 ( $\text{>C=O}$ ; Ester), 1595 (Aromat), 1371 (C–CH<sub>3</sub>), 1205 (C–O; Ester). MS.: 252 (M<sup>+</sup>, 31), 210 (43), 195 (100), 165 (33), 158 (11), 152 (12), 128 (7), 115 (6).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (252,30) Ber. C 80,86 H 6,39% Gef. C 80,61 H 6,50%

2.5. Umlagerung von 6-(3'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethylcyclohexa-2,4-dien-1-on (**11**). 161,5 mg (0,85 mmol) **11** wurde wie unter 2 beschrieben umgelagert. Man erhielt 132,4 mg (67,2%) eines Produktgemisches, welches zu 26,5% aus 3-(1'-Methylallenyl)- (**21**) (RT bei 150° 2 Min. 10 Sek.) sowie 70,5% 3-(3'-Propargyl)-2,4,6-trimethylphenyl-acetat (**22**) (RT 5 Min. 30 Sek.) bestand. Neben 2% 2,4,6-Trimethylphenyl-acetat (RT 1 Min.) erschien noch 1% eines weiteren Nebenproduktes, welches nicht identifiziert wurde. Durch präp. DC (Pentan/Äther 7:1) wurde **22** (Rf = 0,20) rein erhalten. Das Allenylisomere **21** (Rf = 0,29) enthielt noch 6,3% **22**. Destillation bei 85–90°/0,01 Torr gab **22** als farblose Kristalle vom Smp. 64,3–64,9° (aus Hexan). NMR. (100 MHz): 6,77 (s; H an C(5)); 3,30 (q, J<sub>1',CH<sub>3</sub></sub> = 2,6 Hz; 2H an C(1')); 2,29 (s, OCOCH<sub>3</sub> an C(1)); 2,22, 2,09 und 2,03 (3s; CH<sub>3</sub> an C(2), C(4) und C(6)); 1,69 (t, J<sub>CH<sub>3</sub>,1'</sub> = 2,6 Hz; CH<sub>3</sub> an C(3')). IR.: 1765 ( $\text{>C=O}$ ; Ester), 1373 (C–CH<sub>3</sub>), 1197 (C–O; Ester). MS.: 230 (M<sup>+</sup>, 25), 188 (100), 173 (70), 158 (12), 148 (14), 128 (15), 115 (9), 105 (6), 91 (13), 77 (14).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (230,29) Ber. C 78,22 H 7,87% Gef. C 78,20 H 7,71%

**21**: Farbloses Öl, welches bei 100–105°/0,01 Torr destilliert wurde. NMR. (100 MHz): 6,79 (s; H an C(5)), 4,58 (q, J<sub>3',CH<sub>3</sub></sub> = 3,2 Hz; 2H an C(3')); 2,22 (s; OCOCH<sub>3</sub> an C(1) und CH<sub>3</sub> an C(2), C(4) oder C(6)); 2,03 (s; 2 CH<sub>3</sub> an C(2), C(4) oder C(6)); 1,88 (t, J<sub>CH<sub>3</sub>,3'</sub> = 3,2 Hz; CH<sub>3</sub> an C(1')). IR.: 1961 ( $\text{>C=C<}$ ), 1763 ( $\text{>C=O}$ ; Ester), 1369 (C–CH<sub>3</sub>), 1196 (C–O; Ester), 866, 845 (=C=CH<sub>2</sub>). MS.: 230 (M<sup>+</sup>, 14), 188 (48), 173 (100), 158 (13), 128 (20), 115 (13), 91 (15), 77 (11).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (230,29) Ber. C 78,22 H 7,87% Gef. C 78,44 H 7,98%

2.6. Umlagerung von threo- bzw. erythro-6-(1'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethylcyclohexa-2,4-dien-1-on (**12**). – 2.6.1. threo-**12**: 216,9 mg (1,153 mmol) threo-**12** wurden in üblicher Weise umgelagert. Dabei trat nach Zugabe des Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure-Gemisches keine Gelbfärbung auf. Nach 5 Min. war im DC. kein Ausgangsmaterial mehr zu erkennen. Man erhielt nach Destillation bei 105–115°/0,02 Torr 149,1 mg (63%) eines farblosen Öls, welches zu 75,6% aus 3-(1'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethylphenyl-acetat (**24**) (RT bei 145° 6 Min. 45 Sek.) bestand. Daneben war noch 2,4,6-Trimethylphenyl-acetat (RT 1 Min. 10 Sek.) zu 20,2% sowie 3-(3'-Methyl-

<sup>13</sup>) Die Substanz zersetzt sich auch in Lösung bei –20° innerhalb weniger Wochen unter Gelbfärbung.

*allyl*)-2,4,6-trimethylphenyl-acetat (**23**) (RT 4 Min. 40 Sek.) zu 4,2% vorhanden. Das Hauptprodukt (Rf = 0,20) wurde durch präp. DC. an Alox (Pentan/Äther 9:1) rein erhalten. Die anderen Produkte wurden nicht isoliert. Die Verbindung zeigte im GC. nur einen Pik. NMR. (100 MHz): 6,77 (s; H an C(5)); 4,16 (*q* × *d*,  $J_{1', \text{CH}_3} = 7,4$  Hz,  $J_{1', 3'} = 2,6$  Hz; H an C(1')); 2,37 (s, OCOCH<sub>3</sub> an C(1)), 2,21, 2,03 (2s; CH<sub>3</sub> an C(2), C(4) und C(6)); 1,99 (*d* teilweise verdeckt; H an C(3')); 1,46 (*d*,  $J_{\text{CH}_3, 1'} = 7,4$  Hz; CH<sub>3</sub> an C(1')). IR.: 3308 (—C≡C—H), 2122 (—C≡C—), 1766 (>C=O; Ester), 1486 (Aromat), 1373 (C—CH<sub>3</sub>), 1187 (C—O; Ester). MS.: 230 (*M*<sup>+</sup>, 20), 188 (100), 173 (99), 158 (20), 141 (14), 128 (43), 115 (28), 91 (29), 77 (26), 65 (22).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (230,29) Ber. C 78,22 H 7,87% Gef. C 78,50 H 8,08%

Das zu 20,2% entstandene Produkt, 2,4,6-Trimethylphenyl-acetat erwies sich im GC. bei drei Temperaturen als identisch mit einem authentischen Vergleichspräparat. Das in 4,2% Ausbeute gebildete Produkt wies dieselbe Retentionszeit wie 3-(3'-Methylallyl)-2,4,6-trimethylphenyl-acetat (**23**) auf (vgl. 2.6.2.).

2.6.2. *Umlagerung von erythro-12*. 120,7 mg (0,642 mmol) *erythro-12* wurden wie unter 2 beschrieben umgelagert und aufgearbeitet. Man erhielt 109,6 mg (75,1%) eines farblosen Öls, welches folgende Zusammensetzung aufwies: 2,3% 2,4,6-Trimethylphenyl-acetat, 16,6% **24** sowie als Hauptprodukt 81,1% 3-(3'-Methylallyl)-2,4,6-trimethylphenyl-acetat (**23**). Durch präp. DC. (Pentan/Äther 9:1) konnte **23** (Rf = 0,28) weitgehend rein erhalten werden. Destillation bei 105–115°/0,02 Torr ergab **23** als farbloses Öl, welches nach GC.-Analyse noch 1,2% Spaltungsphenylacetat und 2,8% **24** enthielt. NMR. (60 MHz): 6,72 (s; H an C(5)), 6,02 (*d* × *q*,  $J_{1', 3'} = 7,0$  Hz,  $J_{1', \text{CH}_3} = 3,5$  Hz; H an C(1')); 5,12 (*qi*,  $J_{3', \text{CH}_3} = J_{3', 1'} = 7,0$  Hz; H an C(3')); 2,22 (s; OCOCH<sub>3</sub> an C(1)); 2,20, 2,04, 2,02 (3s; CH<sub>3</sub> an C(2), C(4) und C(6)); 1,64 (*d* × *d*,  $J_{\text{CH}_3, 1'} = 3,5$  Hz; CH<sub>3</sub> an C(3')). IR.: 1950 (>C=C<), 1763 (>C=O; Ester), 1370 (C—CH<sub>3</sub>), 1190 (C—O; Ester). MS.: 230 (*M*<sup>+</sup>, 20), 188 (96), 173 (100), 158 (23), 141 (27), 128 (92), 115 (65), 91 (96), 77 (73), 65 (69).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (230,29) Ber. C 78,22 H 7,87% Gef. C 78,15 H 7,83%

2.6.3. *Vergleichen Umlagerung von threo-12 und erythro-12*. 10,3 mg (0,055 mmol) *threo-12* bzw. 10,1 mg (0,054 mmol) *erythro-12* wurden auf 0° abgekühlt und beide Verbindungen in einem Guss mit jeweils 0,9 ml eines auf 0° vorgekühlten Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure-Gemisches (vgl. 2) versetzt. Nach 5 Min. wurde auf übliche Weise aufgearbeitet und die Produktzusammensetzung gas-chromatographisch ermittelt. *threo-12* ergab 20,4% 2,4,6-Trimethylphenyl-acetat, 77,5% **24** und 2,1% **23**. Aus *erythro-12* erhielt man 0,5% Spaltungsphenylacetat, 14,5% **24** und 85,0% **23**.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **56**, 75 (1973).
- [2] H.-J. Hansen, B. Sutter & H. Schmid, *Helv.* **51**, 828 (1968).
- [3] H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **55**, 1113 (1972).
- [4] J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen, H. Schmid & R. Barner, *Helv.* **56**, 14 (1973).
- [5] A. Wunderli, Diplomarbeit, Universität Zürich, 1969.
- [6] R. S. Cahn, C. K. Ingold & V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966).
- [7] H. L. Goering & R. R. Jacobson, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 3277 (1958).
- [8] M. Harfenist & E. Thom, *J. org. Chemistry* **37**, 842 (1972).
- [9] B. Miller & M. R. Saidi, *Tetrahedron Letters* **1972**, 4391.
- [10] K. Grob, *Helv.* **48**, 1362 (1965); *ibid.* **51**, 718 (1968).
- [11] D. Y. Curtin & R. J. Crawford, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 3156 (1957).
- [12] W. Regel & W. v. Philipsborn, *Helv.* **51**, 867 (1968).