

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 51. Mitt.: J. H. Bieri & R. E. Geiger, *Helv.* 58, 1201 (1975).  
 [2] E. Khalifa, J. H. Bieri & M. Viscontini, *Helv.* 56, 2911 (1973).  
 [3] IUPAC-IUB-Commission on Biochemical Nomenclature, *J. biol. Chemistry* 241, 2491 (1966).  
 [4] J. H. Bieri & M. Viscontini, *Helv.* 56, 2905 (1973).  
 [5] J. H. Boothe, J. Semb, C. W. Waller, R. B. Angier, J. H. Mowat, B. L. Hutchings, E. L. R. Stokstad & Y. Subba Row, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 2304 (1949).

## 150. Säurekatalysierte Umlagerung von 4-Allyl-cyclohex-2-en-1-olen; Beispiele für ladungskontrollierte [3s, 4s]-Umlagerungen von cyclischen Allylkationen

von Piero Vittorelli<sup>1)</sup>, Jasna Peter-Katalinić<sup>2)</sup>, Gabriele Mukherjee-Müller<sup>3)</sup>,  
 Hans-Jürgen Hansen<sup>4)</sup> und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

\*) Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg, Pérolles, 1700 Fribourg.

(8. IV. 75)

**Summary.** The acid-catalysed rearrangement of the cyclohex-2-en-1-ols **15**, **d<sub>3</sub>-15**, **16**, **17** and **19**, the cyclohexa-2,5-dien-1-ols **20** and **21**, and also the allyl alcohols **22** and **23** (Scheme 3), using 98-percent sulfuric acid/acetic anhydride 1:99 at room temperature, was investigated. From the rearrangement of 4-allyl-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-ol (**15**), with reaction times greater than 2 hours a single product is obtained, 4-allyl-biphenyl (**50**) in 33% yield (Scheme 9). With reaction times below 2 hours the acetate **53** from **15** was isolated, and this could be converted into **50**. The reaction of 2',3',3'-d<sub>3</sub>-**15** in Ac<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lead to 1',1',2'-d<sub>3</sub>-**50** (Scheme 11). The rearrangement of 4-allyl-4-methyl-cyclohex-2-en-1-ol (**16**) (Scheme 14) yielded 39% of the corresponding acetate **60** and 30% of 4-allyl-toluene (**6**), which also resulted by a rearrangement of **60** under the reaction conditions. These rearrangements are all [3s,4s]-sigmatropic reactions, which proceed *via* the cyclohexenyl cation **a** (Scheme 12, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>). In Ac<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> the allyl-cyclohexadienes primarily formed subsequently undergo dehydrogenation to yield the benzene derivatives **6**, **50** and **d<sub>3</sub>-50**.

From the rearrangement of 4,4-diphenyl-cyclohex-2-en-1-ol (**19**) at 0° a reaction mixture is obtained which consists of the acetate **55**, 2,3-diphenyl-cyclohexa-1,4-diene (**57**) and *o*-terphenyl (**56**) (Scheme 10). Both **55** and **57** are converted under the reaction conditions to *o*-terphenyl (**56**). No 4-(1'-methylallyl)-biphenyl is obtained from the rearrangement of 4-crotyl-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-ol (**17**). In this case, apart from the corresponding acetate **64**, a single product 5-(1'-acetoxyethyl)-1-phenyl-bicyclo[2.2.2]oct-2-ene (**65**) (Scheme 16) was obtained; under the reaction conditions the acetate **64** rearranges to **65**.

The rearrangement of 4-allyl-4-phenyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ol (**20**) gives, as expected, not only 4-allyl-biphenyl (**50**) but also 2- and 3-allyl-biphenyl (**51** and **52**) and biphenyl (Scheme 13). 4-Benzyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ol (*syn*- and *anti*-**21**) gave in Ac<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 10° as rearrangement products 93% of 2-benzyltoluene (**97**) and 7% of 4-benzyl-toluene (**98**) (Scheme 21). Hence [1,4]-rearrangements in cyclohexadienyl cations, seems to occur only to a limited extent.

The alicyclic alcohols **22** and **23** (Scheme 18) gave, in Ac<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, as main product the corresponding acetates **73** and **75**, as well as small amounts of olefins **74** and **76** formed by dehydra-

1) Teil der Dissertation von P. Vittorelli, Universität Zürich 1975.

2) Teil der Dissertation von J. Peter-Katalinić, Universität Zürich 1973.

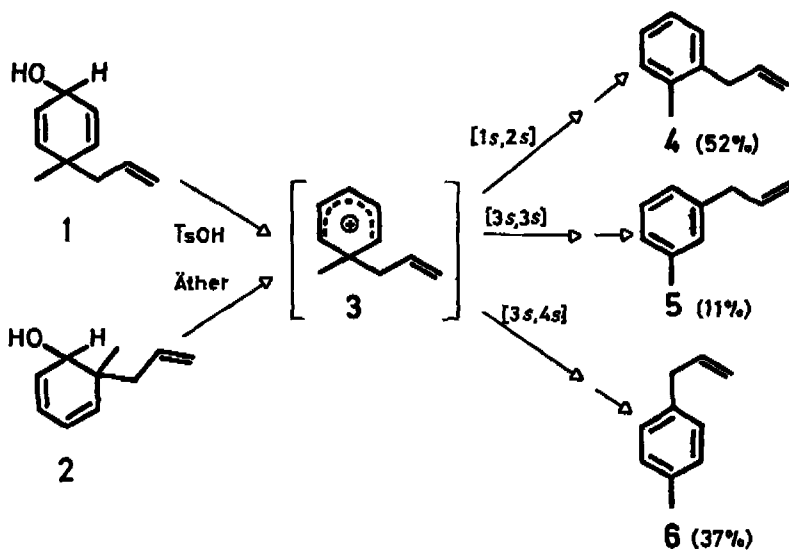
3) Teil der geplanten Dissertation von G. Mukherjee-Müller, Universität Zürich.

4) Zum Teil als Werner-Preis-Vortrag an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, Neuenburg (11.–12. Oktober 1974), gehalten [1].

tion, *i.e.* no [3,4]-rearrangements occur in these systems. Also no [3,4]-rearrangements were observed in solvolysis reactions of either 4,4-dimethyl-hepta-1,6-dien-3-yl tosylate (**79**; see *Scheme 19*) or its corresponding alcohol **24**.

**1. Einleitung.** - Bei der Untersuchung der säurekatalysierten Dienol-Benzol-Umlagerung (vgl. [2]) von Allyl-cyclohexadienolen (z.B. **1** bzw. **2**; *Schema 1*) beobachteten wir schon vor einiger Zeit [3], dass neben ladungskontrollierten [1s,2s]- und ladungsaccelerierten [3s,3s]-sigmatropischen Reaktionen (vgl. [4]) auch ladungskontrollierte [3s,4s]-sigmatropische Umlagerungen eintreten. Beispielsweise ergeben sowohl 4-Allyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ol (**1**) als auch 6-Allyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-ol (**2**) bei der Behandlung mit *p*-Toluolsulfonsäure (TsOH) in Äther bei  $-40^\circ$  das gleiche Benzenium-Ion **3**, in welchem dann die erwähnten Umlagerungen eintreten, wobei die Allyltoluole **4**, **5** und **6** in den angegebenen Mengen gebildet werden (*Schema 1*). Die [3s,4s]-Umlagerung ist gegenüber der [1s,2s]-Umlagerung

*Schema 1*



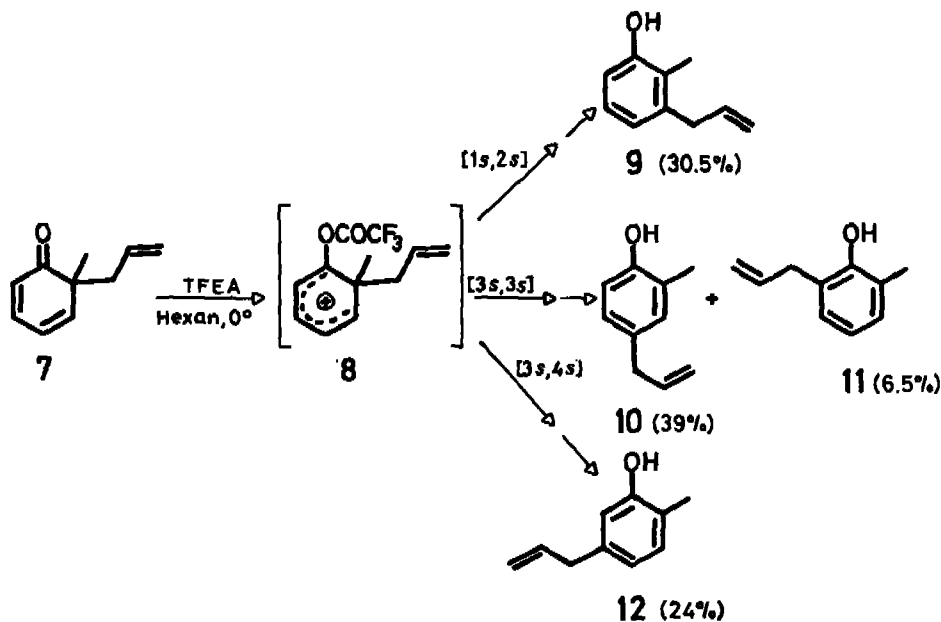
etwa um den Faktor 1,5 begünstigt<sup>5)</sup>. Die gleichen Reaktionen treten auch bei der Dienol-Benzol-Umlagerung von 4-Propargyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-olen und 6-Propargyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-olen in methanolischer Schwefelsäure bei  $0^\circ$  auf [7]. Anstelle von **5** und **6** (*Schema 1*) erhält man in diesem Falle die entsprechenden Allenyltoluole, anstelle von **4** die entsprechende Propargylverbindung. Das statistisch korrigierte Verhältnis von ladungskontrollierter [3s,4s]/[1s,2s]-Umlagerung beträgt hier etwa 1,0 [7].

Auch bei der säurekatalysierten Dienon-Phenol-Umlagerung von 6-Allyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-onen (z.B. **7**, *Schema 2*) können [3s,4s]-Umlagerungen konkurrierend zu den bekannteren ladungsaccelerierten [3s,3s]- und ladungskontrol-

<sup>5)</sup> Ausschliesslich [3s,4s]-Wanderungen findet man bei der säurekatalysierten Umlagerung von Dibenzo-cyclohexadienolen des Typs **1** (10,10-Diallyl-9,10-dihydro-9-anthrole), die zu 9,10-Diallylanthracenen führt [5] (vgl. auch [6]).

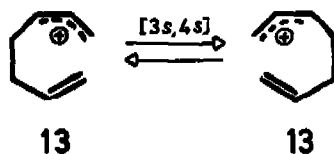
lierten [1s,2s]-Umlagerungen (vgl. [2b]) auftreten. Aus 6-Allyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (7) entsteht in Hexan bei 0° in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid (TFEA) das trifluoracetoxy-substituierte Benzenium-Ion 8, in welchem wiederum die erwähnten Umlagerungen auftreten können (Schema 2) [4]. Nach hydrolysierender Aufarbeitung erhält man die in Schema 2 angegebenen Phenole 9–12<sup>6)</sup>.

Schema 2



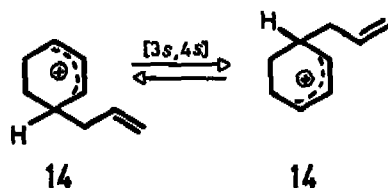
Daneben resultieren noch etwa 6% 2-Methylphenol als Spaltungsprodukt. Das Verhältnis [3s,4s]/[1s,2s]-Umlagerung beträgt in diesem Falle etwa 0,8. [3s,4s]-Umlagerungen wurden inzwischen auch bei der Dienon-Phenol-Umlagerung von Propargyl-cyclohexadienonen in Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure (Ac<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bei 0° beobachtet [8].

Des weiteren spielen [3s,4s]-Umlagerungen eine Rolle als Folgereaktionen bei der durch Bortrichlorid bewirkten, ladungsaccelerierten Umlagerung von Allyl-2,6-dialkylphenyläthern [9]. Möglicherweise treten sie auch in hochalkylierten Allylbenzenium-Ionen auf [10]. In Benzenium-Ionen ist das Auftreten von aromatischen [3s,4s]-sigmatropischen Umlagerungen, deren aktivierter Komplex isokonjugat mit dem Tropylium-Ion ist [11], also durch eine Vielzahl von Beispielen belegt. Über [3s,4s]-Umlagerungen in Allyl-Kationen vom Typ 13 ist hingegen noch nichts be-



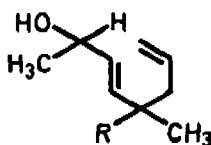
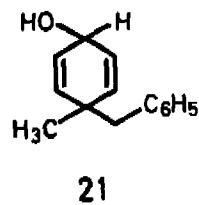
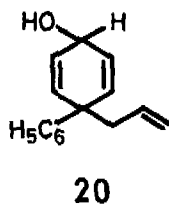
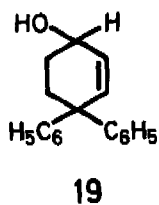
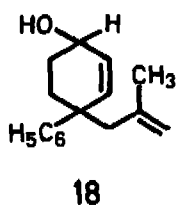
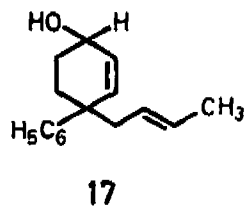
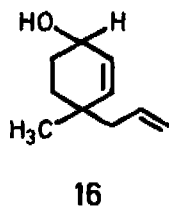
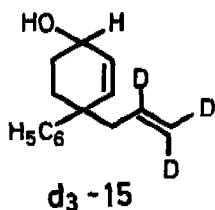
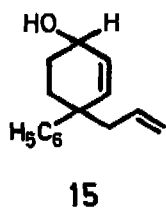
<sup>6)</sup> Ob das in geringer Menge gebildete Phenol 11 ausschliesslich über eine [3s,3s]-Umlagerung gebildet wird, ist nicht vollständig geklärt (vgl. [4]).

kannt. Solche Reaktionen sollten am ehesten in cyclischen Allyl-Kationen vom Typ **14** zu beobachten sein, da hier sterische und entropische Faktoren (fixierte *cis*-



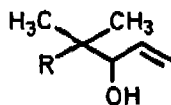
Konfiguration des Allyl-Kations) die Umlagerung im Vergleich zu der in einem offenkettigen Kation vom Typ **13** begünstigen müssen. Im folgenden wird über die säurekatalysierte Umlagerung der in *Schema 3* aufgeführten, 4-allylsubstituierten Cyclohex-2-en-1-ole **15**,  $d_3$ -**15**, **16**, **17** und **18**, in deren Verlauf Kationen des Typs **14** auftreten sollten, berichtet. Zu Vergleichszwecken wurde noch die säurekatalysierte Umlagerung des 4,4-Diphenyl-cyclohex-2-en-1-ols (**19**), der Cyclohexadienole **20**, **21**, sowie der offenkettigen Allylalkohole **22–25** untersucht.

*Schema 3*



R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> : **22**

R = CH<sub>3</sub> : **23**

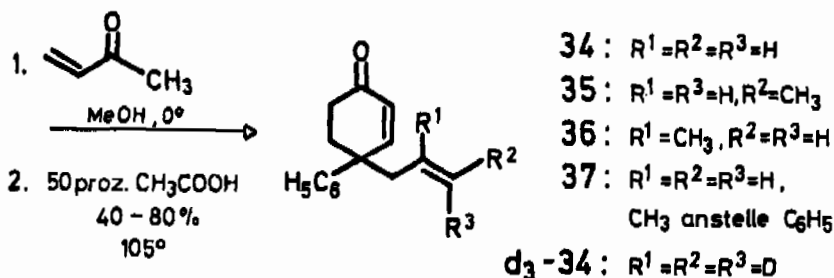
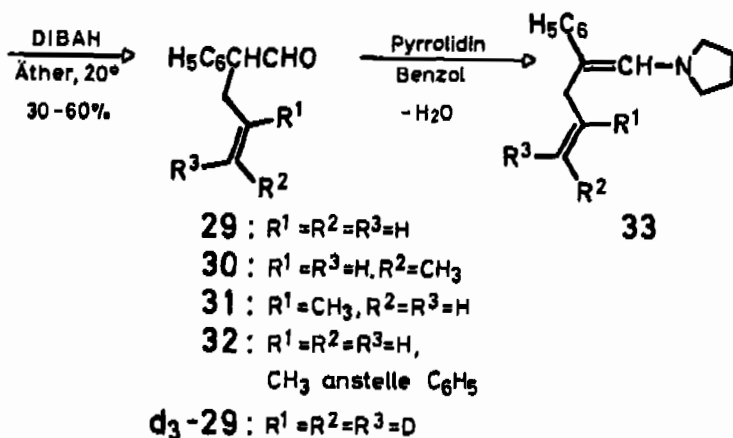
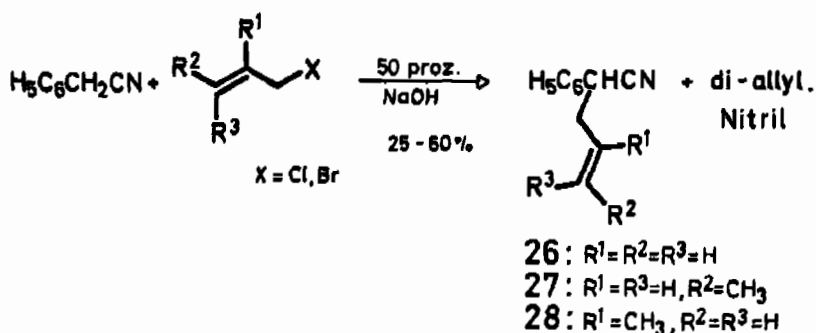


R = Allyl : **24**

R = CH<sub>3</sub> : **25**

**2. Herstellung der Allylalkohole und Cyclohexadienole.** – Die im *Schema 3* aufgeführten Cyclohex-2-en-1-ole **15–19** wurden aus den entsprechenden Cyclohex-2-en-1-onen durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äther bei Raumtemperatur erhalten. Im Falle der Dienole **15–18** wurden dabei laut gas-chromatographischer und NMR.-Analyse *syn/anti*-Formen im Verhältnis von 1,3:1 bis 5,7:1 erhalten, die aber nicht aufgetrennt wurden. Aus den Spektren der Gemische lassen sich keine Zuordnungen treffen. Das für die Herstellung von **19** benötigte 4,4-Diphenyl-cyclohex-2-en-1-on wurde nach [12] bereitet; die übrigen Cyclohex-2-en-1-one wurden auf dem in *Schema 4* skizzierten Weg synthetisiert. 4-Allyl-4-methyl-cyclohex-2-en-1-on (**37**)

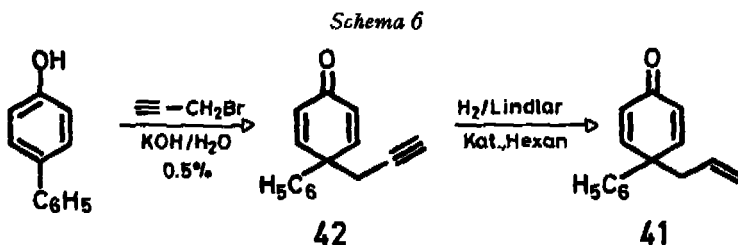
Schema 4





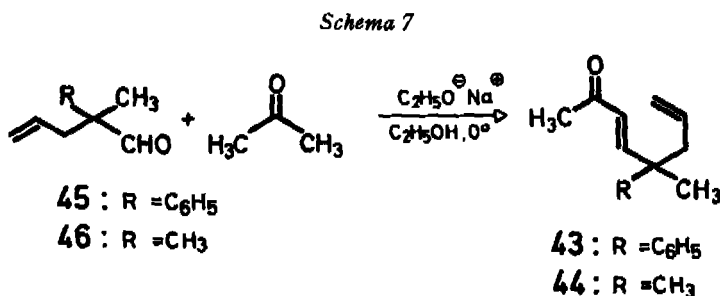
*anti*-Isomeren **21** liessen sich durch präparative Dünnschichtchromatographie (präp. DC.) auftrennen. Eine Isomerenzuordnung konnte aufgrund der spektralen Daten aber nicht vorgenommen werden.

Schwierigkeiten bereitete die Herstellung des 4-Allyl-4-phenyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ons (**41**). Allylierung von 4-Phenyl-phenol mit Allylbromid in wässriger Kalilauge (vgl. [3]) lieferte zur Hauptsache den entsprechenden Allyläther, 2-allyliertes Phenol sowie in geringen Mengen 6,6-Diallyl-4-phenyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on. Das Dienon **41** wurde dabei nicht erhalten. Man erhielt **41** schliesslich durch Propargylierung von 4-Phenyl-phenol und selektive Hydrierung des in 0,5% Ausbeute erhaltenen 4-Propargyl-4-phenyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ons (**42**) (Schema 6).



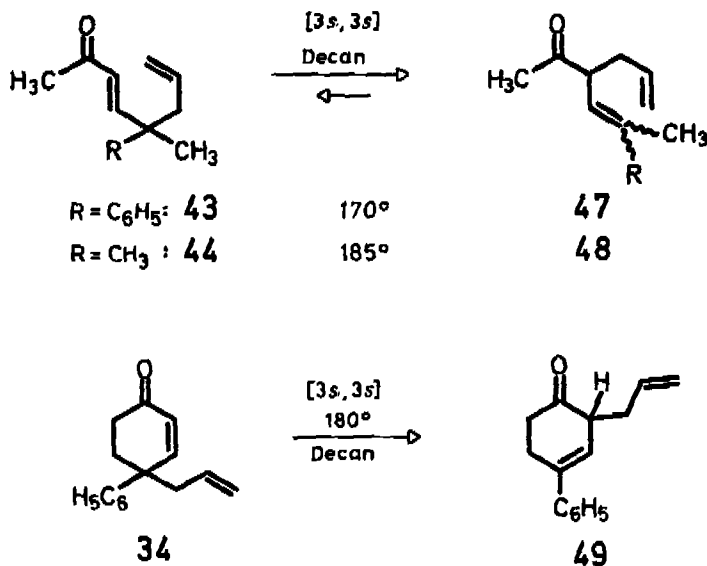
Hauptprodukt der Propargylierung stellte der entsprechende Propargyläther dar. Reduktion von **41** mit  $\text{LiAlH}_4$  lieferte das gewünschte Dienol **20**. Ein Hinweis auf das Vorliegen von *syn/anti*-Isomeren konnte aus den spektralen Daten von **20** nicht erhalten werden.

Die für die Herstellung der Allylalkohole **22** und **23** benötigten Vinylketone **43** und **44** erhielt man aus 2-Methyl-2-phenyl-pent-4-en-al (**45**) – das durch Allylierung von Hydratropaldehyd erhalten wurde (vgl. exper. Teil) – bzw. aus 2,2-Dimethyl-pent-4-en-al (**46**) [14] durch basenkatalysierten Aldolkondensation mit Aceton (vgl. [20]) (Schema 7). Man isolierte dabei ausschliesslich die Vinylketone mit *trans*-Konfiguration (NMR.-Spektrum:  $J_{3,4} = 16$  Hz).



Beim Erhitzen auf 170 bzw. 185° in Decan (15 bzw. 24 Std.) lagerten sich die Ketone **43** bzw. **44** in die entsprechenden nicht konjugierten 3-Allylverbindungen **47** bzw. **48** um (Schema 8), wobei im Falle von **44** noch 30% Edukt vorhanden war. Auch das 4-Allyl-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-on (**34**) wurde beim 15stdg. Erhitzen in Decan auf 180° in die 2-Allylverbindung **49** umgewandelt (4-Allyl-4-methyl-cyclohex-2-en-1-on (**37**) verhielt sich ähnlich; vgl. exper. Teil). Die Strukturen der neuen Verbindungen ergaben sich eindeutig aus ihren spektralen Daten. Bei einer

Schema 8



analytischen Umlagerung von **43** in Decan (64 Std.,  $185^\circ$ ) liessen sich noch etwa 2,5% Edukt neben **47** im Gas-Chromatogramm (GC.) nachweisen<sup>8)</sup>. Andererseits lieferte 18stdg. Erhitzen von **47** in Decan auf  $175^\circ$  etwa 1% **43**, d. h. das Gleichgewicht  $\mathbf{43} \rightleftharpoons \mathbf{47}$  liegt ganz bevorzugt auf seiten von **47**. Auch bei der reversiblen Umlagerung  $\mathbf{44} \rightleftharpoons \mathbf{48}$  ist die Bildung von **48** begünstigt, denn eine 37stdg. Erhitzung von **44** lieferte 70% **48** neben 30% **44**, während andererseits **48** bei 18stdg. Erhitzen (Decan,  $175^\circ$ ) etwa 10% **44** ergab. Die Reaktion  $\mathbf{34} \rightleftharpoons \mathbf{49}$  wurde nicht auf ihre Reversibilität geprüft. Nach einer 16stdg. analytischen Umlagerung von **34** bei  $170^\circ$  liessen sich neben **49** noch 4,5% Ausgangsmaterial nachweisen, d. h. das Gleichgewicht müsste auch hier weitgehend auf seiten von **49** liegen.

Die Reduktion von **43** bzw. **44** mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äther ergab die gewünschten Allylalkohole **22**<sup>9)</sup> bzw. **23** in 90 bzw. 80% Ausbeute.

Die Allylalkohole **24** und **25** wurden durch Umsetzung von 2,2-Dimethyl-pent-4-en-al (**46**) bzw. Pivalaldehyd mit Vinylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran hergestellt.

### 3. Säurekatalysierte Umlagerung der Allylalkohole und Cyclohexadienole. –

Die im folgenden Teil beschriebenen Umlagerungen der cyclischen und offenkettigen Allylalkohole sowie Cyclohexadienole wurden – in Anlehnung an vergleichbare Dienon-Phenol-Umlagerungen (vgl. [21]) – in 2–3M Lösung in reinem Essigsäureanhydrid ( $\text{Ac}_2\text{O}$ ), dem in der Regel 1 Vol.-% 98proz. Schwefelsäure zugesetzt worden war, bei Raumtemperatur durchgeführt.

Liess man unter diesen Bedingungen 4-Allyl-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-ol (**15**)<sup>10)</sup> während 2 Std. reagieren, so konnte als einziges Produkt 4-Allyl-biphenyl (**50**), das

<sup>8)</sup> Daneben entstand ein weiteres Reaktionsprodukt (28% in bezug auf **43** + **47**), das nicht weiter untersucht wurde.

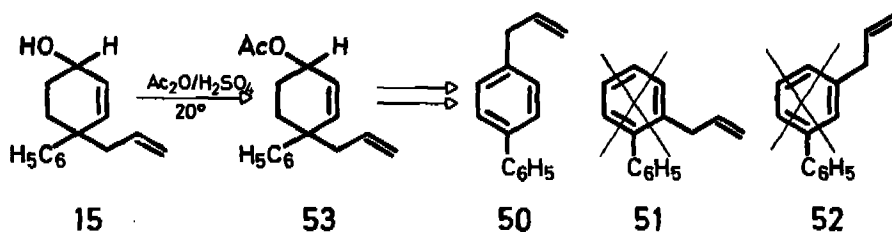
<sup>9)</sup> Die Verbindung **22** zeigte im Gas-Chromatogramm (GC.) nur einen Pik. Auch das NMR.-Spektrum ergab keinen Hinweis auf das Vorliegen eines *syn/anti*-Isomerengemisches.

<sup>10)</sup> Eingesetzt als *syn/anti*-Gemisch.



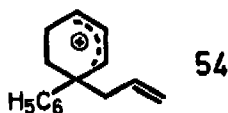
durch spektroskopischen Vergleich und im GC. mit unabhängig synthetisiertem Material (vgl. exper. Teil) identifiziert wurde, in 33% Ausbeute isoliert werden (Schema 9). 2-Allyl- und 3-Allyl-biphenyl (**51** bzw. **52**) liessen sich im GC. des Reaktionsgemisches beim Vergleich mit den unabhängig synthetisierten Materialien (vgl. exper. Teil) nicht nachweisen. Die Verbindung **50** bildete sich auch, wenn die Umlagerung von **15** in vollständig entgaster Lösung im Hochvacuum ausgeführt wurde. 4-Allyl-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-yl-acetat (**53**)<sup>10</sup> ergab unter den gleichen Umlagerungsbedingungen als einziges Produkt ebenfalls 4-Allyl-biphenyl (**50**). Wurde die Schwefelsäuremenge im Ac<sub>2</sub>O auf 0,5 bzw. 0,1 Vol-% herabgesetzt, so erhielt man aus **15** nach 6stdg. Reaktionsdauer bei Raumtemperatur ein ca. 1:1-Gemisch aus **50** und *syn/anti*-**53**. Weitere Produkte liessen sich nicht nachweisen.

Schema 9



Die Umsetzung von **15** mit reinem Ac<sub>2</sub>O während 4 Std. führte nur zur Bildung von 6% **53** neben unverändertem **15**. Das Biphenylderivat **50** trat nicht auf (GC.-Evidenz). Andererseits wurde **15** beim Stehenlassen in reiner Essigsäure bei 25° während 7 Std. nicht verändert. In Gegenwart von 1 Vol-% Schwefelsäure hingegen erhielt man nach 6 Std. wiederum das *syn/anti*-Gemisch (ca. 1:1) von **53** und in geringer Menge (< 3,5% bezogen auf die Menge von **53**)<sup>11</sup> 4-Allyl-biphenyl (**50**). Bei längerer Reaktionsdauer (16 Std.) von **15** in Essigsäure/1 Vol-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liess sich nur noch **50** nachweisen. Die präparative Ausbeute an **50** betrug in diesem Fall 20%.

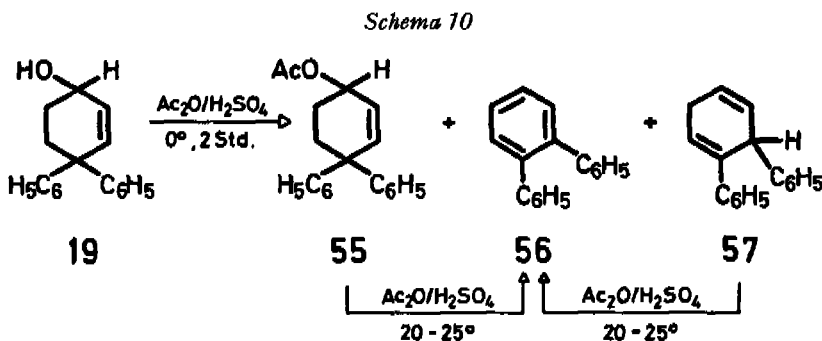
Die Bildung von **50** bei der säurekatalysierten Umlagerung von **15** bzw. **53** könnte auf einer 1,4-Wanderung des Phenyl- (vgl. hierzu [22]) oder des Allyl-Restes im primär gebildeten Allyl-Kation **54** beruhen, wobei der Allylrest entweder im Sinne



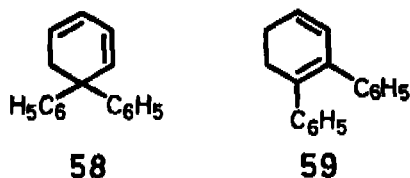
einer [1 $\alpha$ ,4s]-Umlagerung (vgl. hierzu [23]) oder einer [3s,4s]-Umlagerung (vgl. Abschnitt 1) verschoben werden kann.

<sup>11</sup>) In Spuren (jeweils < 1% bezogen auf **53**) traten zwei weitere nicht identifizierte Produkte auf.

Um die Möglichkeit einer 1,4-Phenylwanderung zu überprüfen, wurde das 4,4-Diphenyl-cyclohex-2-en-1-ol (**19**) den Umlagerungsbedingungen von **15** unterworfen (Schema 10). Nach 2stdg. Reaktionsdauer in  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/(99:1)$  bei  $0^\circ$  erhielt man



in 48% Ausbeute ein Gemisch, das zu 28% aus dem Acetat **55**, zu 3% aus *o*-Terphenyl (**56**) – beide Substanzen wurden im GC. und durch spektroskopischen Vergleich mit authentischen Proben identifiziert – und zu 62% aus 2,3-Diphenyl-cyclohexa-1,4-dien (**57**) vom Smp.  $45^\circ$  bestand. Die Struktur von **57** ergibt sich aus seinem NMR.- und UV.- ( $\lambda_{\text{max}}$  245 nm ( $\epsilon = 7600$ ) und 315 nm ( $\epsilon = 890$ )<sup>12)</sup>) und Massen-Spektrum (vgl. exper. Teil). Weitere Reaktionsprodukte wurden nicht aufgefunden. Man hätte noch **58** und/oder **59** erwarten können. Das isolierte Diphenylcyclohexadien **57** unter-



scheidet sich in den physikalischen Daten (Smp., NMR.- und UV.-Spektrum) deutlich von der bekannten Verbindung **58** [25]. Die noch unbekannte Verbindung **59** müsste sich in den spektralen Daten ebenfalls deutlich von **57** unterscheiden<sup>13)</sup>.

Nach 5stdg. Umsetzung von **19** mit  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  erhielt man in 54% Ausbeute ein (1:1)-Gemisch von **56** und **57**. Das Acetat **55**, zum Teil auch **57**, wurden unter den letztgenannten Bedingungen in **56** umgewandelt. Bei keiner dieser Umwandlungen konnte auf gas-chromatographischem Wege *p*-Terphenyl, das als Vergleichssubstanz zur Verfügung stand, nachgewiesen werden, d.h. die Phenylreste in **19** gehen unter Säurekatalyse nur eine 1,2-Umlagerung ein.

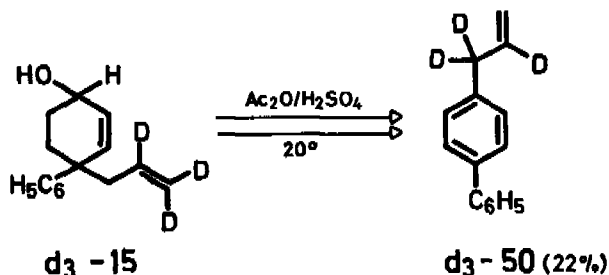
Eine Entscheidung, ob bei der Umlagerung von **15** die Allylgruppe mit Retention ([1a,4s]-Prozess) oder mit Inversion ([3s,4s]-Prozess) der C-Kette wandert, kann durch die Umlagerung der in der Allylkette deuterierten Verbindung 2',3',3'-d<sub>3</sub>-**15**

<sup>12)</sup> Vergleichsweise sei erwähnt, dass 1,4-Diphenyl-cyclohexa-1,4-dien (zweimal Styrolchromophor)  $\lambda_{\text{max}}$  246 nm ( $\epsilon = 23800$ ) zeigt [24].

<sup>13)</sup> 1,2-Diphenyl-cyclohexa-1,4-dien zeigt im UV.-Spektrum das langwelligste Maximum bei 256 nm ( $\epsilon = 6760$ ) [26].

getroffen werden. Man erhielt aus  $d_3$ -**15** unter den Bedingungen der Umlagerung von **15** dabei ausschliesslich 4-(1',1',2'-Trideuterio-allyl)-biphenyl (1',1',2'- $d_3$ -**50**) in 22% präparativer Ausbeute (*Schema 11*). Im NMR.-Spektrum von  $d_3$ -**50** liess sich für H

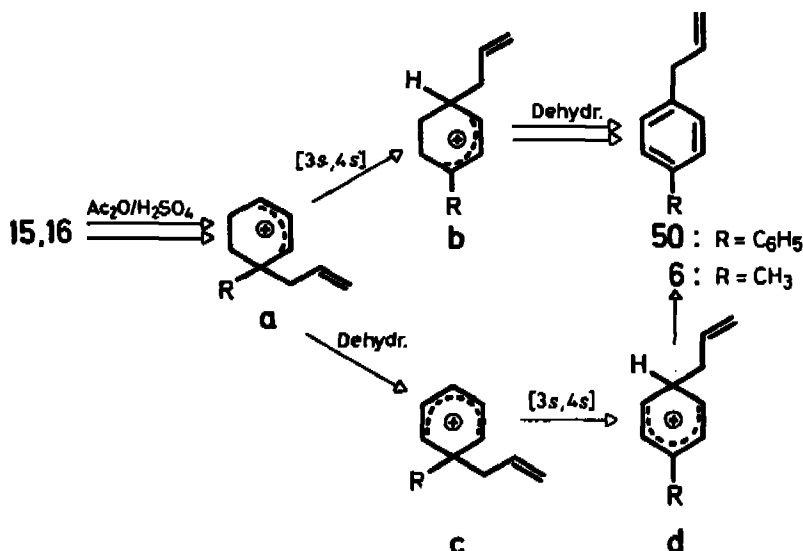
Schema 11



an C(1') (Bereich um 3,35 ppm) als Mittel von 9 Integrationen  $< 0,1$  H bestimmen. Die Verbrennungsanalyse von  $d_3$ -**50** ergab 2,98 D/Molekel. Analytische Parallelumlagerungen ( $Ac_2O/H_2SO_4$ ,  $20^\circ$ , 4 Std.) von **15** und  $d_3$ -**15** mit Biphenyl als gaschromatographischem Standard ergaben Ausbeuten an **50** und  $d_3$ -**50** von 18,3 bzw. 19%<sup>14)</sup>, d. h. beide Cyclohexenole werden bei der säurekatalysierten Umlagerung in gleichem Ausmass in 4-Allyl-biphenyl übergeführt.

Die Experimente mit  $d_3$ -**15** zeigen, dass der Allylrest bei der Bildung von **50** unter Inversion der Allylkette wandert, d. h. in eine [3s,4s]-Umlagerung involviert ist. Es ist die Frage, auf welcher Stufe der Umlagerung die [3s,4s]-Reaktion eintritt, da bei der Umwandlung  $15 \xrightarrow{H^+} 50$  noch ein Dehydrierungsschritt auftreten muss. Dieser könnte gemäss *Schema 12* entweder nach (Reaktionsfolge: **a**  $\rightarrow$  **b**  $\rightarrow$  **50**;  $R = C_6H_5$ )

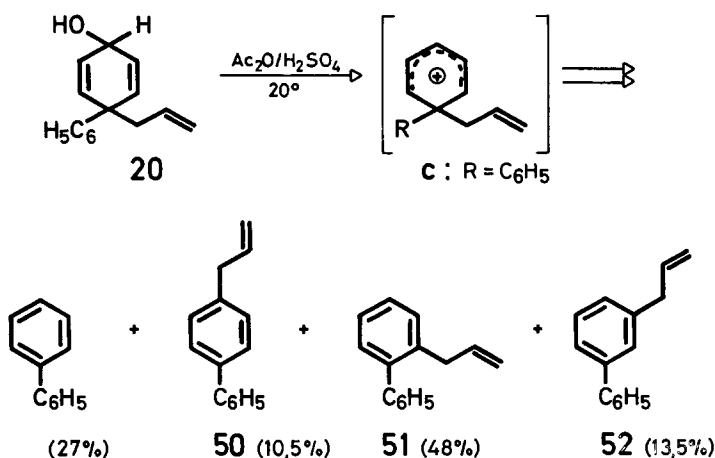
Schema 12



<sup>14)</sup> Diese Werte entsprechen nicht den absoluten Ausbeuten, da keine Eichkurven für Edukt und Produkt im Vergleich zum Standard Biphenyl aufgenommen wurden.

oder vor (Reaktionsfolge: **a** → **c** → **d** → **50**; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) der [3s,4s]-Umlagerung auftreten. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, wurde 4-Allyl-4-phenyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ol (**20**), das bei der säurekatalysierten Umlagerung als Primärprodukt auf jeden Fall das Ion **c** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) liefern muss, mit Ac<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (wie es für **15** beschrieben wurde) behandelt. Wie in *Schema 13* angegeben ist, werden

Schema 13

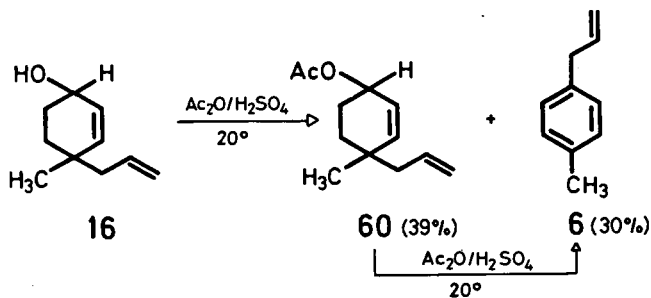


bei dieser Reaktion erwartungsgemäss [3] nicht nur 4-Allyl-biphenyl (**50**) sondern auch 2-Allyl- und 3-Allyl-biphenyl (**51** bzw. **52**) im Verhältnis von 1,0:4,6:1,3 gebildet. Daneben entstehen durch Spaltungsreaktion (in bezug auf die Menge der allylierten Biphenyle) noch 27% Biphenyl. Die drei auf unabhängigem Wege synthetisierten Allyl-biphenyle **50**, **51** und **52** (vgl. exper. Teil) sind unter den Umlagerungsbedingungen stabil. Damit kommt für die Umlagerung des Cyclohexenols **15** nur die Reaktionsfolge **15** → **a** → **b** → **50** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in Frage (*Schema 12*), d. h. die [3s,4s]-Umlagerung tritt im Allyl-Kation **a** ein, wobei das energetisch günstigere Allyl-Kation **b** (cyclisches Cinnamyl-Kation) gebildet wird.

So wie das Cyclohexenol **15** verhielt sich auch das *syn/anti*-Gemisch von 4-Allyl-4-methyl-cyclohex-2-en-1-ol (**16**) bei der Umlagerung mit Ac<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach 1stdg. Reaktionsdauer bei 20° isolierte man durch präp. DC. 30% 4-Allyltoluol (**6**) und 39% 4-Allyl-4-methyl-cyclohex-2-en-1-yl-acetat (**60**) (als *syn/anti*-Gemisch) (*Schema 14*). Reines **60** wurde unter den Umlagerungsbedingungen ebenfalls in **6** übergeführt. In keinem Fall konnten 2- oder 3-Allyltoluol (**4** bzw. **5**; *Schema 1*) im GC. nachgewiesen werden. Da bei der säurekatalysierten Umlagerung von 4-Allyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ol (**1**) (vgl. *Schema 1*) aber alle drei Allyltoluole entstehen, ist auch für die Umlagerung von **16** gesichert, dass sie gemäss *Schema 12* über die Reaktionsfolge **16** → **a** → **b** → **6** (R = CH<sub>3</sub>) abläuft<sup>15)</sup>.

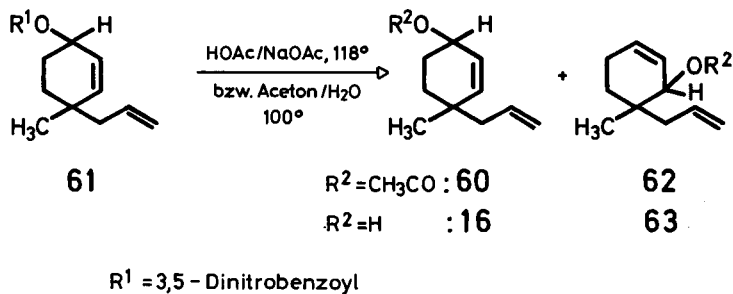
<sup>15)</sup> 2-, 3- und 4-Allyltoluol (**4**, **5** bzw. **6**) werden in Ac<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Raumtemperatur während 3 Std. nicht verändert.

Schema 14



Es wurde noch untersucht, ob der Reaktionsschritt **a**  $\rightarrow$  **b** (Schema 12) auch bei der Acetolyse (Essigsäure/NaOAc, 118°, 6 Std.) von 4-Allyl-4-methyl-cyclohex-2-en-1-yl-(3,5-dinitrobenzoat) (**61**; als *syn/anti*-Gemisch vorliegend) auftritt [27]. Man erhielt dabei in 90% Ausbeute (im GC. mit Cyclohex-2-en-1-yl-acetat als Standard bestimmt) ausschliesslich ein Acetatgemisch, das gemäss Analyse im GC. zu 87% aus dem *syn/anti*-Gemisch **60** (Verhältnis *ca.* 1:1) und zu 13% aus zwei nicht sicher identifizierten Acetaten, bei denen es sich mit grosser Wahrscheinlichkeit (NMR.-Evidenz) um *syn*- und *anti*-6-Allyl-6-methyl-cyclohex-2-en-1-yl-acetat (**62**; Verhältnis *ca.* 1:1) handelte, bestand (Schema 15)<sup>16)</sup>.

Schema 15

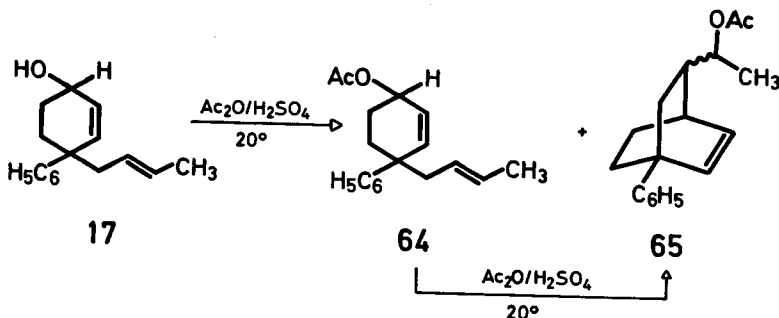


Entsprechend erhielt man bei der Hydrolyse von **61** in 80proz. wässrigem Aceton bei 100° in 90% Gesamtausbeute (Standard im GC. Cyclohex-2-en-1-ol) ausschliesslich *syn/anti* **16** (Verhältnis *ca.* 1:1) und zwei unbekannte Verbindungen (Verhältnis *ca.* 1:1), bei denen es sich wahrscheinlich um *syn/anti* 6-Allyl-6-methyl-cyclohex-2-en-1-ol (**63**) (NMR.-Evidenz) handelte. Die Cyclohexenole **16** und **63** entstanden im Verhältnis von *ca.* 83:17 [27].

<sup>16)</sup> Bei der Acetolyse von **61** in reiner Essigsäure werden dieselben Reaktionsprodukte in gleichen Mengenverhältnissen gebildet. Die Gesamtausbeute beträgt aber nur 50% (gemessen im GC. gegen den Standard). 4-Allyltoluol (**6**) trat nicht auf [27].

Während die Behandlung von 4-(2'-Methylallyl)-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-ol (**18**; als *syn/anti*-Gemisch vorliegend) und auch seines Acetates unter den Umlagerungsbedingungen von **15** und **16** zu keinen isolierbaren Produkten führte (vgl. exper. Teil<sup>17</sup>), nahm die säurekatalysierte Umlagerung von 4-Crotyl-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-ol (**17**) (als *syn/anti*- und *trans/cis*-Gemisch vorliegend; vgl. exper. Teil) einen ganz anderen Verlauf als die von **15** und **16**. Bei der Behandlung der Verbindung **17** mit  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  während 2 Std. bei Raumtemperatur erhielt man in 73% Ausbeute ein Gemisch, das zu 43% aus 4-Crotyl-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-yl-acetat (**64**) (*syn/anti*-Gemisch) und zu 57% aus *syn/anti*-5-(1'-Acetoxyäthyl)-1-phenyl-bicyclo[2.2.2]oct-2-en (**65**)<sup>18</sup> bestand. Bei erneuter Behandlung des Reaktionsgemisches mit  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  während 2,5 Std. bei Raumtemperatur wurde das Acetat **64** vollständig in **65** übergeführt. Die Ausbeute an **65** betrug 85% (62% bezogen auf eingesetztes **17**) (Schema 16). Auch das reine *syn/anti*-**64** wurde unter den genannten Reaktions-

Schema 16



bedingungen in *syn/anti*-**65** umgewandelt. Die Struktur von **65** folgt aus seinen spektroskopischen und analytischen Daten (vgl. exper. Teil) sowie seinem eindeutigen chemischen Abbau (Schema 17) zum bekannten 1-Phenyl-bicyclo[2.2.2]octan (**72**) [28].

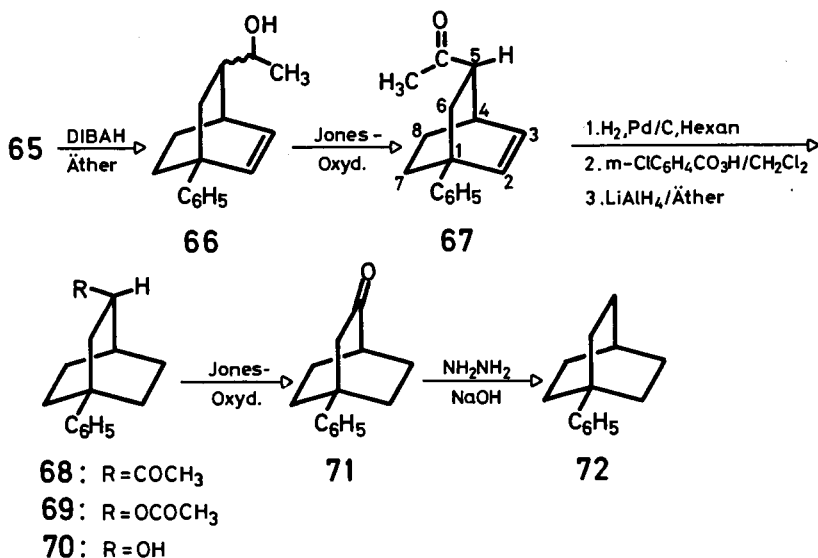
Reduktion von **65** mit DIBAH in Äther führte zum Alkohol **66**, der durch Jones-Oxydation in 5-Acetyl-1-phenyl-bicyclo[2.2.2]oct-2-en (**67**) umgewandelt wurde<sup>19</sup>). Im IR.-Spektrum (Film) von **67** erscheint die Ketobande bei  $1710\text{ cm}^{-1}$ . Im NMR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) sind neben dem *m* im Bereich von 7,45–7,00 ppm der 5 aromatischen Protonen die beiden olefinischen Protonen an C(2) und C(3) bei 6,26 ppm als *d* ( $J_{2,3} = 9,0\text{ Hz}$ ) bzw. 6,17 ppm als *t* ( $J_{3,2} \approx J_{3,4} = 9\text{ Hz}$ ) zu erkennen. H an C(4) absorbiert als schmales *m* bei 3,00 ppm. Charakteristisch ist noch das  $d \times d \times d$  für H an C(5) bei 2,70 ppm mit  $J_{5,6} = 6$  und 8 Hz und  $J_{5,4} \approx 2\text{ Hz}$ . Die Acetylgruppe absorbiert als *s* bei 2,04 ppm. Beim 17stdg. Erhitzen von **67** in Deuteriumoxid/Dioxan auf  $95^\circ$  wurden 4 H-Atome gegen Deuterium ausgetauscht, nämlich 1 H an C(5) und die drei Protonen der Acetylgruppe. Bei der Hydrierung über Pd/C in Hexan nahm **67** 1 Mol-Äqu. Wasserstoff unter Bildung von **68** auf. In **68** absorbiert H an C(3) im Bereich von 2,50–2,20 ppm, also um 0,3 ppm bei höherem Feld als das entsprechende H-Atom an C(5) von **67**; die Absorption der  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Gruppe wird beim Übergang von **67** zu **68** praktisch nicht verschoben. Aus diesem Grund kann **67** die *anti*-Konfiguration (siehe Schema 17) zugeschrieben werden.

<sup>17</sup>) Die Umsetzung von **18** wird noch genauer untersucht.

<sup>18</sup>) Eine *syn*- und *anti*-Strukturzuordnung konnte nicht vorgenommen werden.

<sup>19</sup>) Das Keton **67** ergab im GC. nur einen Pik.

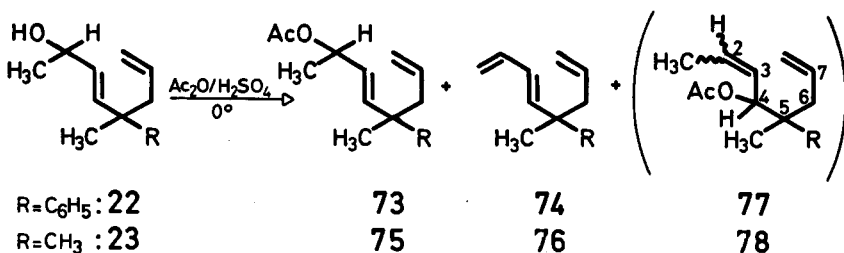
Schema 17



Die Verbindung **68** lieferte bei der *Baeyer-Villiger*-Oxydation in Methylenchlorid als einziges Produkt 3-Acetoxy-1-phenyl-bicyclo[2.2.2]octan (**69**) in 87% Ausbeute. Diese Verbindung gab nach Umwandlung in **70** und *Jones*-Oxydation 4-Phenyl-bicyclo[2.2.2]octan-2-on (**71**; Smp. 84°). Im IR.-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) von **71** liegt die Ketobande bei 1728 cm<sup>-1</sup> (Bicyclo[2.2.2]octanon:  $\nu$  (C=O) = 1731 cm<sup>-1</sup> [29]). Im NMR.-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) lassen sich neben dem *m* der 5 aromatischen Protonen (7,35–7,00 ppm) und dem *m* der 8 alicyclischen Protonen an C(5)–C(8) (2,10–1,75 ppm) ein *s* für die beiden H an C(3) bei 2,42 ppm und ein schmales *m* bei 2,27 ppm für das H an C(1) beobachten. Durch *Wolff-Kishner*-Reduktion von **71** bei 195° erhielt man schliesslich den Kohlenwasserstoff **72**, der den gleichen Schmelzpunkt (78°) und die gleichen spektralen Daten wie das bekannte 1-Phenyl-bicyclo[2.2.2]octan (**72**) [28] besitzt (vgl. exper. Teil).

Auch die Behandlung von 5-Methyl-5-phenyl- (**22**) bzw. 5,5-Dimethyl-octa-3,7-dien-2-ol (**23**) mit Ac<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0° während 5 bzw. 3 Std. führte nicht zu sigmatropischen Umlagerungsprodukten (Schema 18). Im ersten Fall isolierte man in 50%

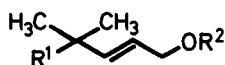
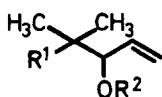
Schema 18



Ausbeute ein Gemisch, das im GC. drei Pike im Verhältnis von *ca.* 3:1:13 (geordnet nach steigender Retentionszeit) zeigte. Bei dem Hauptprodukt handelte es sich um das Acetylderivat **73** des Allylalkohols **22**. Das in zweitgrösster Menge entstandene Produkt konnte durch präp. DC. isoliert und als *trans*-5-Methyl-5-phenyl-octa-1,3,7-trien (**74**) charakterisiert werden (vgl. exper. Teil). Das dritte Produkt konnte nicht isoliert werden<sup>20</sup>). Im zweiten Fall erhielt man in *ca.* 50% Ausbeute ein Reaktionsgemisch, das zu 95% aus dem Acetat **75** und zu 5% aus *trans*-5,5-Dimethyl-octa-1,3,7-trien (**76**) bestand. Nach chromatographischer Abtrennung des Olefins **76** erhielt man ein Produkt, das im NMR.-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) die für das Acetat **75** zu erwartenden Signale gab (vgl. exper. Teil). Dieses Produkt enthielt noch zu *ca.* 19% das isomere Acetat **78**, das durch die NMR.-Signale bei 2,05 ppm (CH<sub>3</sub>COO), bei 1,72 ppm (*d*; CH<sub>3</sub> an C(2)) und bei 0,86 und 0,83 ppm (je 1 s der beiden diastereotopen Methylgruppen an C(5)) identifiziert wurde. Im GC. zeigte das Hauptprodukt die gleiche Retentionszeit wie das Acetat **75** (aus **23**)<sup>21</sup>).

Ebenfalls keine [3s,4s]-Umlagerungsprodukte traten bei Solvolysen des Tosylats **79** (aus dem Alkohol **24**) auf (Schema 19): Aetcolyse in Gegenwart von Natriumacetat

Schema 19



<b>24</b>	R <sup>1</sup> = Allyl, R <sup>2</sup> = H	<b>82</b>
<b>79</b>	R <sup>1</sup> = Allyl, R <sup>2</sup> = Tosyl	
<b>80</b>	R <sup>1</sup> = Allyl, R <sup>2</sup> = Acetyl	<b>83</b>
<b>81</b>	R <sup>1</sup> = Allyl, R <sup>2</sup> = Formyl	<b>84</b>
<b>25</b>	R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = H	<b>88</b>
<b>85</b>	R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = Tosyl	
<b>86</b>	R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = Acetyl	<b>89</b>
<b>87</b>	R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = Formyl	<b>90</b>

bei 105° gab ein Gemisch aus 24% des Ausgangsalkohols **24**, 15% des entsprechenden Acetats **80** und 58% des Allyl-Umlagerungsproduktes **83**; bei Abwesenheit von Natriumacetat resultierten bei 105° 20% **80** und 79% **83**. Ähnliche Resultate wurden bei der Formolyse (Ameisensäure, 20°) erhalten: Es entstanden 9,8% des Formiats **81** und 70,2% des isomeren Formiats **84**. Ein anderes Verhältnis der Formiate, nämlich 63,5% **81** zu 36,5% **84**, entstand beim Stehen des Alkohols **24** in Ameisensäure bei 20°.

<sup>20</sup>) Im GC. konnte der dieser Substanz entsprechende Pik bei guten Aufnahmebedingungen in zwei Pike im Verhältnis 1:1 aufgespalten werden. Aufgrund der Retentionszeit könnte es sich bei diesem Produkt um *syn/anti*-5-Methyl-5-phenyl-octa-2,7-dienyl-4-acetat (**77**) handeln.

<sup>21</sup>) Beide Allylalkohole **22** und **23** ergaben bei Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration im Ac<sub>2</sub>O von 1 auf 5% und einer Reaktionstemperatur von 20° komplexe Reaktionsgemische, die nicht näher untersucht wurden.

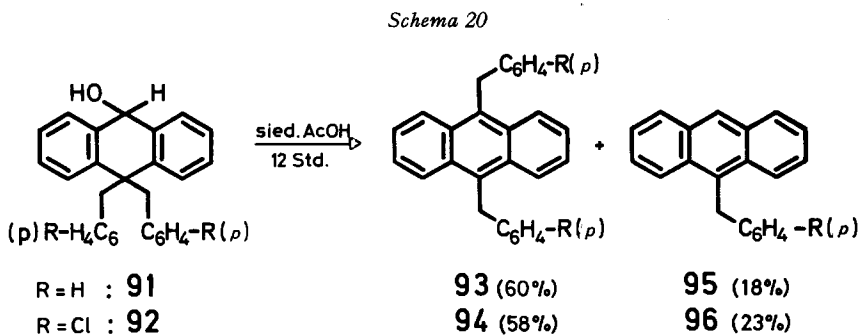


Analog zu **79** verhielt sich das Tosylat **85** (aus dem Alkohol **25**) bei der Acetolyse: In Gegenwart von Natriumacetat (102°) entstanden 10,5% **25**, 29,3% **86** und 56,8% **89**. In Abwesenheit von Natriumacetat (102°) bildeten sich ebenfalls nur **86** (17,6%) und **89** (56,9%) (s. exper. Teil, Abschn. 2.12., vgl. auch die Methanolyse [62] von **85**).

Auch bei der Umlagerung des Tosylats **79** in N,N-Dimethylformamid (DMF) bei 104° in Gegenwart von N-Äthyl-diisopropylamin resultierten keine [3,4]-Umlagerungsprodukte; man erhielt 11,6% des Alkohols **24**, 1,7% des Formiats **81**, sowie 9,7% des Allylalkohols **82** und 14,8% des Formiats **84**. Ganz ähnliche Ergebnisse wurden auch beim Erhitzen von **79** in DMF in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat erhalten, wobei nach 1stdg. Umsetzung 37,9% **24**, 5,9% **81**, 19,1% **82** und 37,1 **84** auftraten (weitere Versuche siehe exper. Teil). Analoge Resultate wurden auch beim Erhitzen des Tosylats **85** in DMF in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat erhalten (vgl. exper. Teil). Die Bildung von Formiaten bei der Reaktion der Tosylate **79** und **85** in DMF ist nicht ungewöhnlich (vgl. [30] und dort zitierte Literatur).

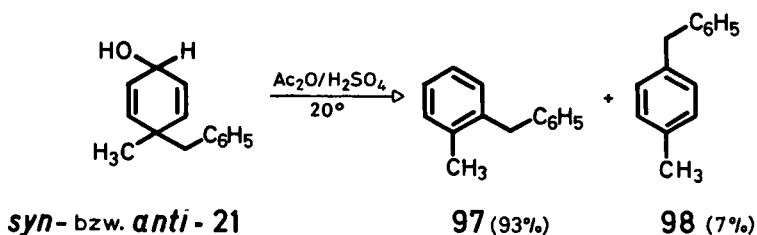
Alle Umlagerungsprodukte (**82**, **83**, **84** sowie **89**) leiten sich von der (*E*)-Konfiguration der entsprechenden Allyl-Kationen ab. Wenn nur dieses auftritt, ist aus rein sterischen Gründen eine [3,4]-Umlagerung des Allylrestes in dem aus **24** bzw. **79** sich ableitenden Kation ausgeschlossen (vgl. Abschnitt 4.).

Vor einiger Zeit wurde von einer australischen Arbeitsgruppe [6] mitgeteilt, dass 10,10-Dibenzyl- bzw. 10,10-Di-(*p*-chlorbenzyl)-9,10-dihydro-9-anthrol (**91** bzw. **92**) beim 12stdg. Kochen in Essigsäure in die entsprechenden 9,10-Dibenzylanthracene **93** bzw. **94** umgewandelt werden (Schema 20). Als Nebenprodukte entstehen dabei die



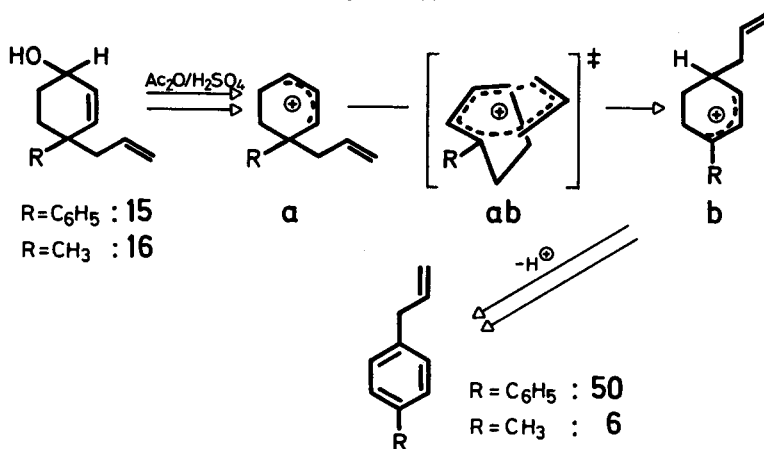
monobenzylierten Verbindungen **95** bzw. **96**. Die Verbindungen **93** bzw. **94** können, sofern die Reaktionen sigmatropischer Natur sind, entweder durch konsekutive [1s,2s]-Umlagerungen oder durch eine einzige [1a,4s]-Umlagerung gebildet werden (vgl. hierzu auch [5]). Im Hinblick hierauf interessierte die Umlagerung von *syn*- und *anti*-4-Benzyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ol (*syn*- und *anti*-**21**). Die beiden getrennten Isomeren ergaben bei der Umlagerung in Ac<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25° während 2 Std. in 49 bzw. 41% Ausbeute ein Gemisch, das in beiden Fällen aus 93% 2-Benzyltoluol (**97**) und 7% 4-Benzyltoluol (**98**) bestand (Schema 21). Diese Versuche legen den Schluss nahe, dass an der Bildung von **93** bzw. **94** auch [1s,2s]-Umlagerungen beteiligt sein könnten.

Schema 21

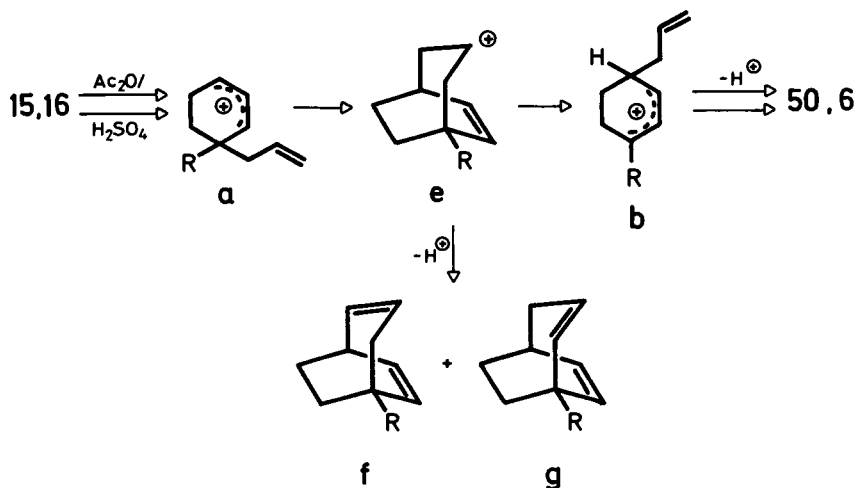


**4. Diskussion.** – Es erhebt sich die Frage, ob das bei der Umlagerung von 4-Allyl-4-phenyl- (**15**) bzw. 4-Allyl-4-methylcyclohex-2-en-1-ol (**16**) in  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  gebildete 4-Allyl-biphenyl (**50**) bzw. 4-Allyltoluol (**6**) (vgl. *Schemata 9* sowie *14*) konzentriert *via* sigmatropische [3s,4s]-Umlagerungen (*Schema 22*) oder nicht konzentriert

Schema 22

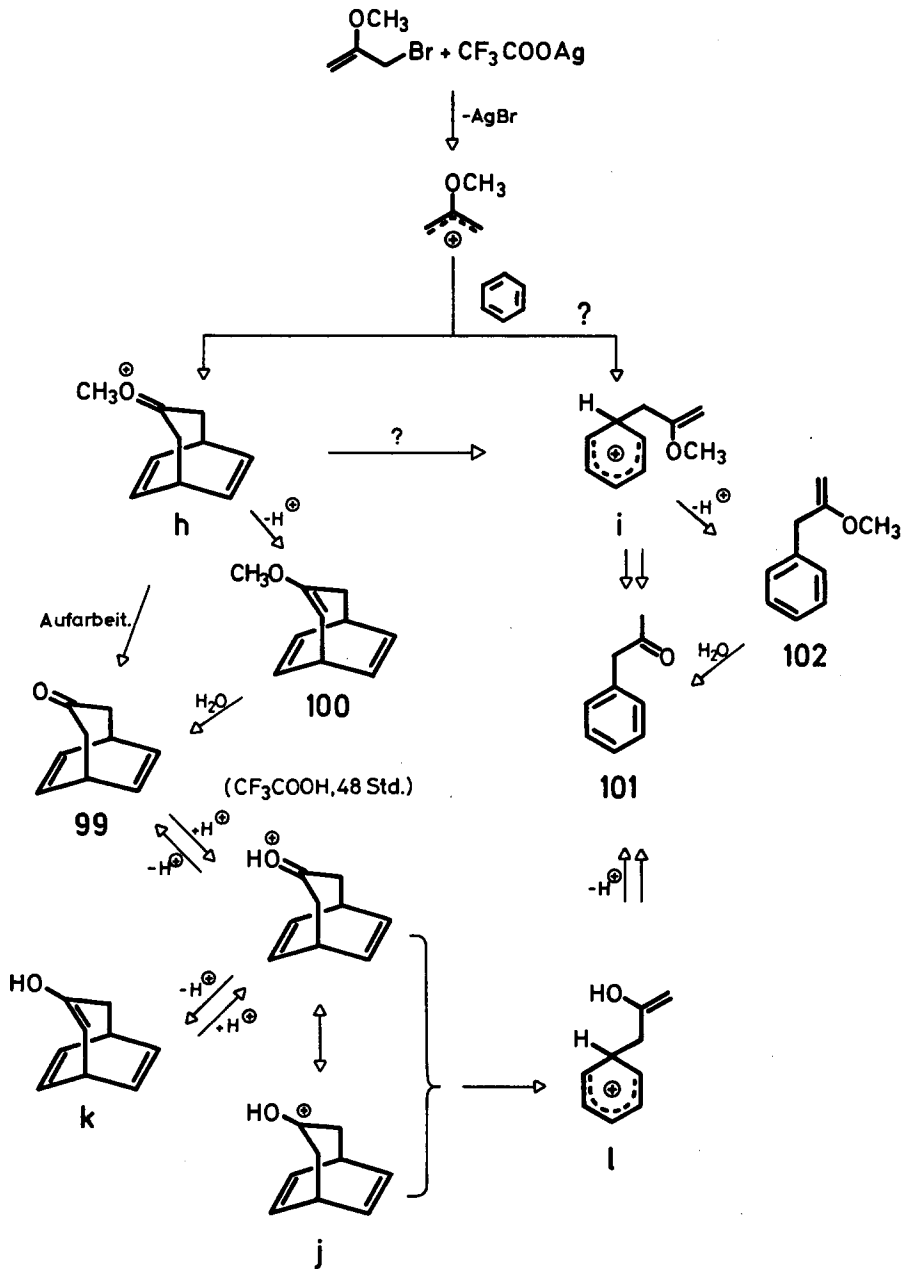


Schema 23



via Bicyclo[3.2.2]non-6-en-3-yl-Kationen des Typs **e** als Zwischenprodukt entsteht (Schema 23). Beide Mechanismen stehen im Einklang mit der Beobachtung, wonach

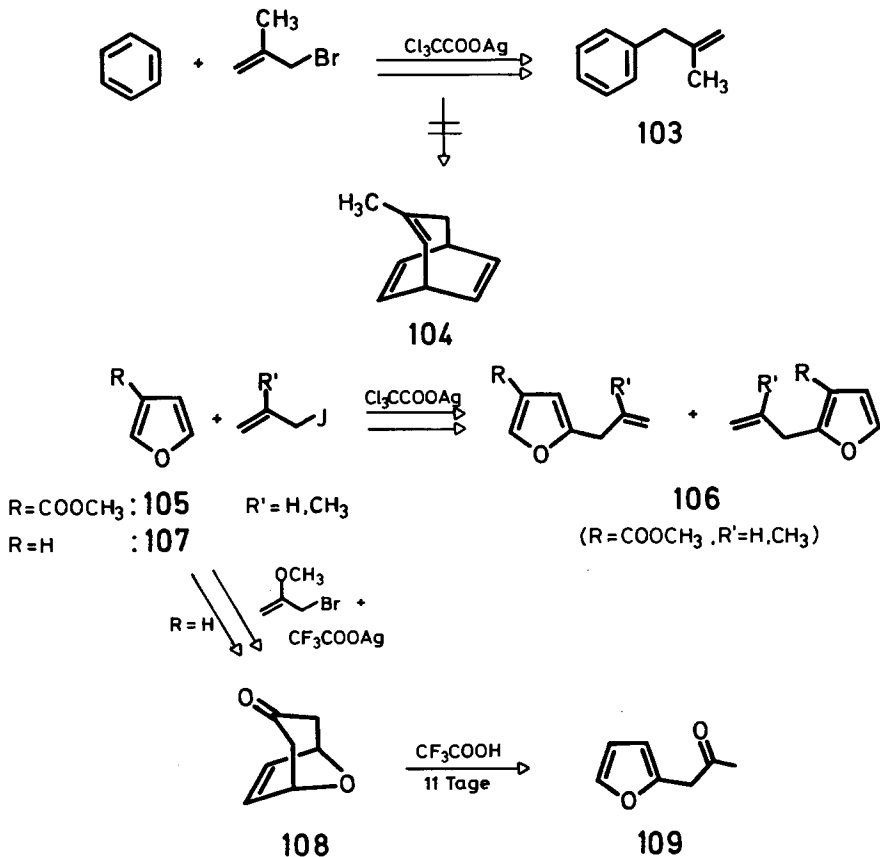
Schema 24



bei der Umlagerung der Allylrest invertiert wird, wie es im Falle der Reaktion von **d<sub>3</sub>-15** (vgl. *Schema 11*) gefunden wurde.

Eine den Schritten **a** → **e** → **b** verwandte Reaktionsfolge wurde kürzlich von *Hill & Hoffmann* [31] beim Studium der durch Silbertrifluoacetat induzierten Reaktion von 2-Methoxyallylbromid mit Benzol (und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen) aufgefunden (*Schema 24*). Bei der ins Auge gefassten Reaktionsfolge handelt es sich um die durch reine Trifluoressigsäure katalysierte Umwandlung des Bicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien-3-ons (**99**) in Phenylacetone (**101**), die *via j* → **1** verläuft. Bei der Umsetzung von 2-Methoxyallylbromid/CF<sub>3</sub>COOAg mit Benzol und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mit verdünnter Salpetersäure entstand das Keton **99** neben **101** im Verhältnis 1:3. Vorläufer von **99** ist offensichtlich **h**, dessen Deprotonierungsprodukt, der Enoläther **100**, auch in kleinen Mengen aufgefunden wurde. Für die Bildung von **101** bei der Reaktion: 2-Methoxyallyl-bromid + CF<sub>3</sub>COOAg + Benzol wird die Umlagerung von **h** zum Cyclohexadienyl-Kation **i**, das *via* den

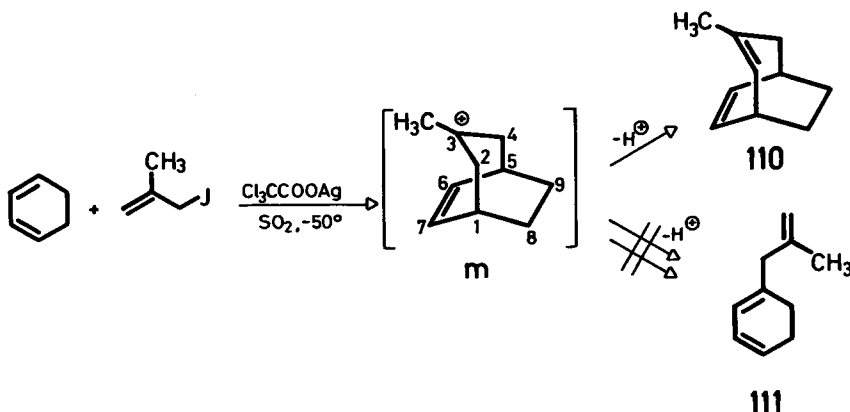
Schema 25



Enoläther **102** in **101** übergeht, verantwortlich gemacht. Die Umlagerung  $\mathbf{h} \rightarrow \mathbf{i}$  entspricht der Umwandlung  $\mathbf{j} \rightarrow \mathbf{l}$ . Nicht ausgeschlossen ist die Möglichkeit, dass ein Teil von **i** bzw. **101** durch direkte elektrophile Substitution des Benzols durch das 2-Methoxyallyl-Kation resultiert. Der letztgenannte Mechanismus wurde von *Hoffmann et al.* [32] für die Bildung von  $\beta$ -Methylallyl-benzol (**103**) (40%) bei der durch Silbertrichloracetat induzierten Reaktion von Benzol mit  $\beta$ -Methylallyljodid angenommen. In diesem Fall wurde kein **99** bzw. **100** entsprechendes Bicyclo[3.2.2]nona-2,6,8-trien (**104**) beobachtet (*Schema 25*). Furane wie **105** geben mit Allyl- oder  $\beta$ -Methylallyljodid und Silbertrichloracetat anscheinend ebenfalls nur die Substitutionsprodukte **106** in Ausbeuten bis 40% [33]. Mit 2-Methoxyallylbromid und Silbertrifluoracetat entsteht aus Furan (**107**) in 15% Ausbeute 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (**108**) [34], das in Trifluoressigsäure eine langsame Umlagerung zu (2-Furyl)-acetone (**109**) (entsprechend der Isomerisierung von **99** in **101**, *Schema 24*) erleidet [31]. Anscheinend wurde bei der Reaktion mit 2-Methoxyallylbromid [34] kein **109** gefunden. Der Verbindung **108** entsprechende bicyclische Ketone wurden schon früher von *Cookson et al.* [35] durch Behandeln mit HBr/Eisessig (2 Tage) in (2-Furyl)-acetone übergeführt.

Allyl-Kationen reagieren mit cyclischen Dienen nach dem  $[3s + 4s]$ -Modus ausschliesslich zu bicyclischen Verbindungen. So liefert etwa die Umsetzung von  $\beta$ -Methylallyljodid mit Cyclohexa-1,3-dien in flüssigem Schwefeldioxid bei  $-50^\circ$  in Gegenwart von Silbertrichloracetat neben Trichloressigsäure- $\beta$ -methylallylester (30%) nur 3-Methyl-bicyclo[3.2.2]nona-2,6-dien (**110**; 20%) (*Schema 26*) [36]. Mit

Schema 26



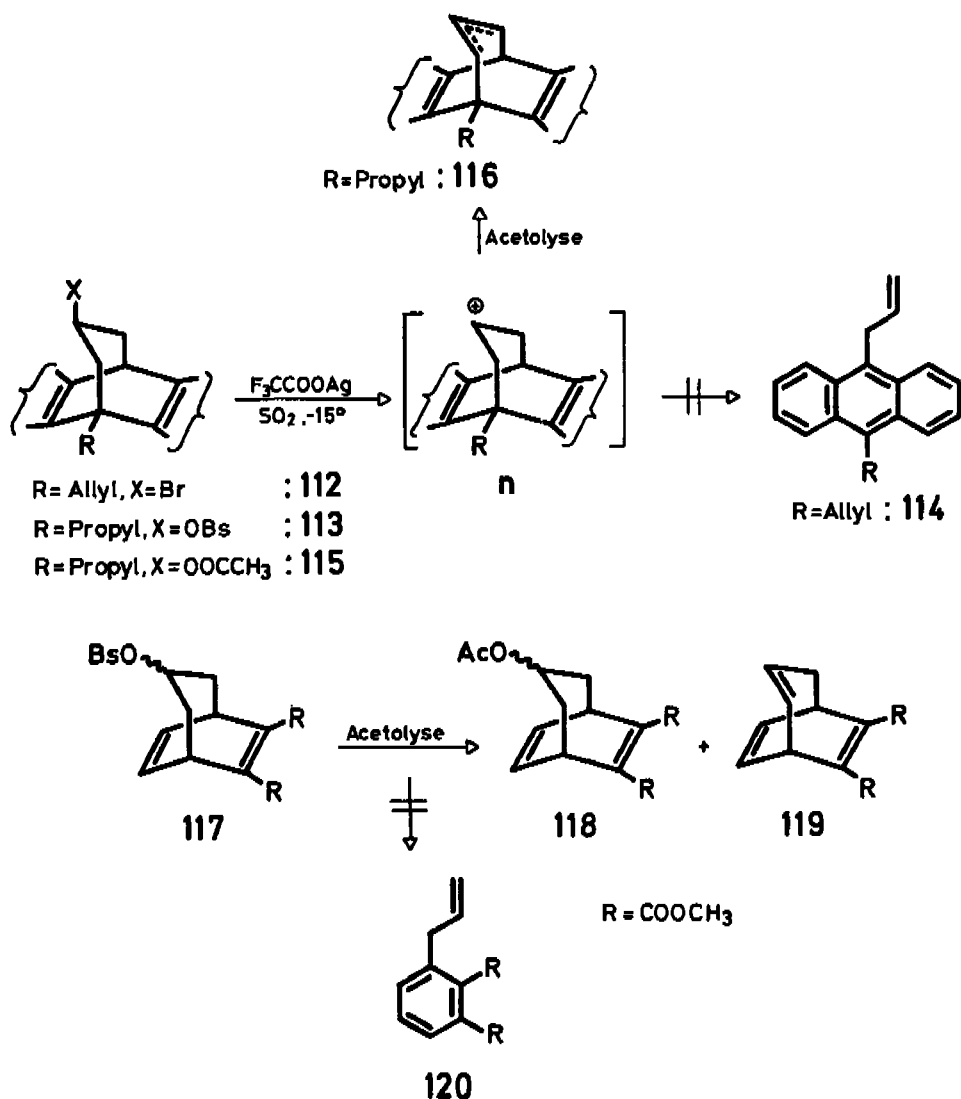
Silbertrifluoracetat in Isopentanlösung bei  $-78^\circ$  wird **110** in 30% Ausbeute erhalten [32]. In beiden Fällen wurde das Olefin **111** (oder dessen Folgeprodukte) nicht beobachtet; für eine Reihe analoger Beispiele vgl. [32].

Es fällt auf, dass bei der Reaktion von Allyl- oder  $\beta$ -Methylallyl-Kationen mit Benzol oder Furan nur die elektrophilen Substitutionsprodukte und keine Cyclo-

addukte entstehen, während bei der Umsetzung mit Dienen nur Cycloaddukte auftreten. Ebenso auffällig ist die relative Langsamkeit der durch Säure bewirkten Aromatisierung der bicyclischen Ketone vom Typ **99** bzw. **108**. Man kann sich daher die Frage stellen, ob die Reaktion **e**  $\rightarrow$  **b** (Schema 23) zur sigmatropischen Umlagerung **a**  $\rightarrow$  **b** (Schema 22) überhaupt eine Alternative darstellt. Nimmt man noch folgende experimentellen Befunde und Erwägungen hinzu, so kommt man zu dem Schluss, dass diese Alternative nicht besteht.

Nach Zsindely [5] erhält man bei der Umsetzung von 1-Allyl-3-brom-6,7;8,9-dibenzobicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien (**112**; Schema 27) in flüssigem Schwefeldioxid bei

Schema 27

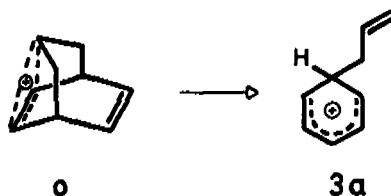


– 15° mit Silbertrifluoracetat – also Bedingungen, die das Auftreten des **m** (Schema 26) vergleichbaren bicyclischen Kations **n** gewährleisten sollten – ein Produktgemisch, das kein 9,10-Diallylanthracen (**114**) enthält<sup>22</sup>). Bei der Acetolyse des verwandten *p*-Brombenzolsulfonates (Brosylates) **113** entsteht ebenfalls kein **114** (R = Propyl), sondern ein Gemisch des Acetats **115** und der Olefine **116** [5]. In analoger Weise liefern die beiden epimeren Brosylate **117** bei der Acetolyse (100°) jeweils ein Gemisch der epimeren Acetate **118** neben dem Olefin **119** [37]. Dass diese Reaktionen zumindest teilweise *via* das entsprechende überbrückte Carbenium-Ion ablaufen, folgt aus der Beobachtung, dass aus den reinen Formen der epimeren Brosylate, Gemische der epimeren Acetate entstehen. Eine Bildung von 3-Allyl-phthalsäure-dimethylester (**120**) (entsprechend der Umwandlung **99** → **101**; Schema 24) wurde nicht beobachtet.

In den voranstehend aufgeführten Fällen reagiert das bicyclische Carbenium-Ion also nicht *via* eine Umlagerung, sondern durch Addition eines Nucleophils und/oder Eliminierung eines Protons zu bicyclischen Verbindungen ab. Wie ist nun aber die Umlagerung **99** → **101** bzw. die Bildung von **101** aus der Reaktion: 2-Methoxyallylbromid + CF<sub>3</sub>COOAg + Benzol (Schema 24) sowie die Umlagerung **108** → **109** (Schema 25) zu denken? Die (vergleichsweise langsame) Umlagerung **99** → **101** wird zweifellos durch rasche Protonierung des Sauerstoffs zum Hydroxycarbenium-Ion **j** eingeleitet. Bei Fehlen eines geeigneten Nucleophils tritt auch hier sicher Eliminierung eines β-Protons unter Bildung von **k**, der Enolform von **99**, ein. Letzteres wird säurekatalysiert wieder in das Keton umgewandelt. Die Enolisierungsreaktion entspricht somit der Reaktion **m** → **110** in Schema 26 (vgl. auch Schema 27). Mit anderen Worten, die bicyclischen Carbenium-Ionen stabilisieren sich bei Fehlen von Nucleophilen rasch unter Abspaltung eines Protons. Nur der Reversibilität dieser Reaktion im Falle der bicyclischen Ketone ist es zu verdanken, dass die Umlagerung **j** → **1** feststellbar wird. In einfachen Carbokationen besteht diese «Leck»-Möglichkeit natürlich nicht. Die relative Langsamkeit der Umwandlung **j** → **1**, die auch für die analoge Umwandlung **h** → **1** gelten sollte, macht es wahrscheinlich, dass zumindest ein Teil von **101** *via* elektrophile aromatische Substitution entsteht (Schema 24).

Für die geringe Neigung von bicyclischen Carbenium-Ionen des Typs **e** und **o** in die isomeren Ionen **b** (Schema 23) bzw. **3a** (Schema 28) überzugehen, lässt sich eine

Schema 28

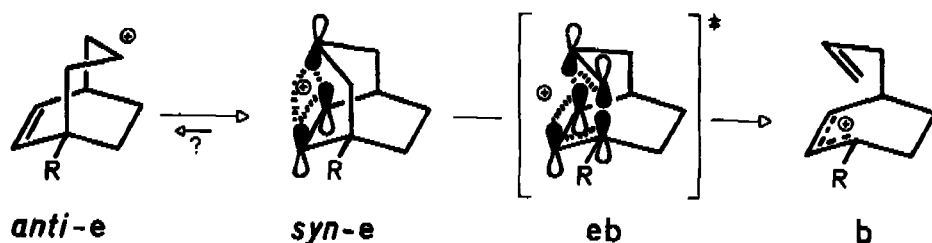


Deutung geben: Die Carbenium-Ionen **e** bzw. **o** stellen Quasicyclopropenyl-Kationen dar. Ionen die sich von anderen Konformationen ableiten, entbehren dieser «aroma-

<sup>22</sup>) Unter den genannten Reaktionsbedingungen ist **114** stabil [5].

tischen» Stabilisierung<sup>23)</sup>. Die Cyclohexadienyl-Kationen vom Typ **3a** sind sicher energieärmer als die Quasicyclopropenyl-Kationen vom Typ **o**<sup>24)</sup>. Rein energetisch gesehen sollte also der Umwandlung **o** → **3a** kein Hindernis erwachsen, zumal der Übergangszustand **o** → **3a** nur eine geringe Atomumordnung erfahren würde (vgl. [42]). Ungünstig für den Übergangszustand sind aber die elektronischen Faktoren, da dieser – wie in *Schema 29* für die Umlagerung **e** → **b** dargestellt ist – iso-

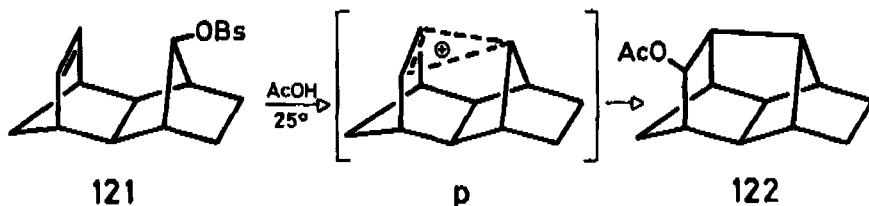
Schema 29



konjugat mit dem *Hückel*-antiaromatischen Cyclopentadienyl-Kation ist; bei allen involvierten Orbitalen können aus sterischen Gründen jedoch nur suprafaciale Wechselwirkungen auftreten<sup>25)</sup>.

Der Übergang **e** → **b** bzw. **o** → **3a** ist somit «verboten», d. h. zumindest gegenüber «erlaubten» Umwandlungen stark benachteiligt. So ist es verständlich, dass bei **m** die Umlagerung zu **111** nicht mit der Protonenabstraktion zu **110** (*Schema 26*) konkurrieren kann. Aus den obengenannten Gründen ist somit die Beteiligung einer sigmatropischen [3s,4s]-Umlagerung bei der säurekatalysierten Umwandlung der allylierten Cyclohexenole **15** und **16** in die 4-allylierten Benzolderivate **50** bzw. **6** (*Schema 22*) viel wahrscheinlicher als der Zweistufenmechanismus gemäss *Schema 23*, der ausserdem zu Bicyclen des Typs **f** und **g** führen sollte. Zur Ausbildung des cycli-

<sup>23)</sup> Kationen mit einer Stabilisierung dieser Art sind wiederholt als Zwischenprodukte bei Solvolysereaktionen postuliert worden (vgl. [38]). Es sei ein Beispiel von *Winstein & Hansen* [39] angegeben: Das Brosylat **121** wird etwa 10<sup>11</sup>mal rascher acetyliert als 7-Norbornylbrosylat. Als Zwischenprodukt der Acetylyse von **121** wird deshalb das Kation **p** angenommen, das dann zum Produkt **122** abreagiert. Im Kation **p** und in starkem Ausmass auch in den



Kationen vom Typ **e** und **o** (*Schema 23 bzw. 28*) weisen die p-Orbitale der beteiligten Zentren aufeinander ( $\sigma$ -artige Bindung) und stehen nicht, wie beim klassischen Cyclopropenylum-Ion, parallel zueinander (vgl. hierzu auch [40]).

<sup>24)</sup> Die Solvolyse von **121** ist wesentlich langsamer als diejenige von Cyclohexadienyl-*p*-nitrobenzoaten [39] [41].

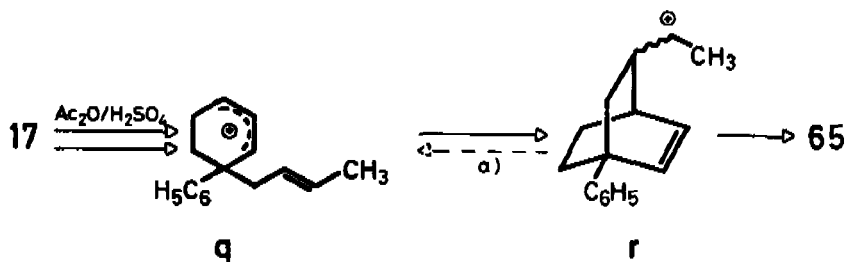
<sup>25)</sup> Die Beteiligung von 4 Elektronen im Übergangszustand würde eine *Möbius*-Geometrie mit einer antarafacialen Orbitalinteraktion erfordern.



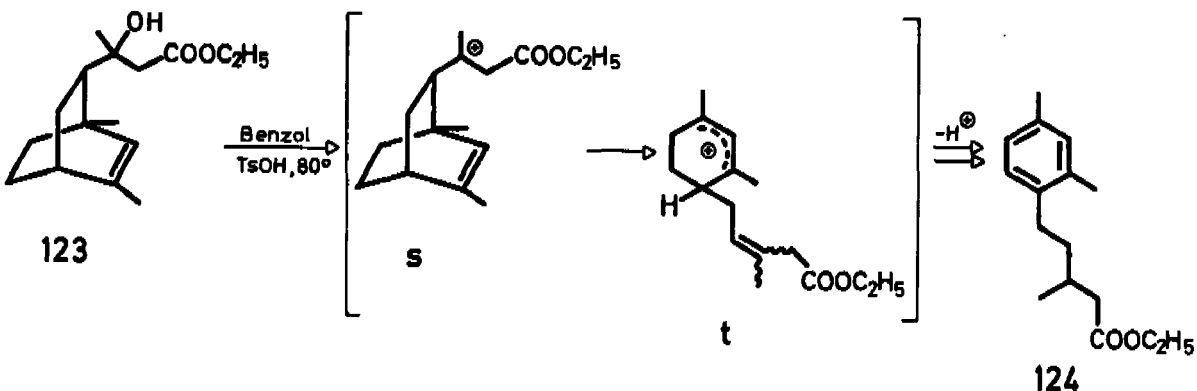
schen Übergangszustandes (der wie bei der *Cope*-Umlagerung sessel- oder wannenförmig<sup>26)</sup> sein kann [43]) muss der wandernde Allylrest eine pseudoaxiale Lage einnehmen, was durch Ringinversion in den Cyclohexenyl-Kationen des Typs **a** (Schema 22) ermöglicht wird. Im 1,2,3,4,5,6-Hexamethylcyclohexenyl-Kation finden rasche Ringinversionen schon bei  $-60$  bis  $-15^\circ$  statt [44]. Beide möglichen Konformationen dieses Ions sind bei  $-15^\circ$  in HF/BF<sub>3</sub> gleich stark populiert.

Wie früher erwähnt, wird bei der säurekatalysierten Umlagerung des 4-Crotyl-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-ols (**17**) kein 4-( $\alpha$ -Methylallyl)-biphenyl sondern *via* das Cyclohexenolacetat **64** das Bicyclo[2.2.2]octen-Derivat **65** gebildet (Schema 16). Bei der Dienol-Benzol-Umlagerung von 4-Crotyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ol entsteht, wie früher gezeigt [3], nur 4% 4-( $\alpha$ -Methylallyl)-toluol neben 2-Crotyltoluol als Hauptprodukt, während das entsprechende Allyl-dienol 34% 4-Allyltoluol neben den 2- und 3-Isomeren liefert [3]. Die [3s,4s]-Umlagerung wird also offensichtlich durch die  $\gamma$ -ständige Methylgruppe, die im Produkt die  $\alpha$ -Stellung einnimmt, in ihrer Geschwindigkeit herabgesetzt oder reversibel. Konkurrenzreaktionen wie die [1,2]-Umlagerung oder Spaltungsreaktionen werden dann vorrangig. Das gleiche Argument kann für die Umwandlung von **17** in **65** angeführt werden, wobei vermutlich das zunächst gebildete Cyclohexenyl-Kation **q** *via* das sekundäre Carbenium-Ion **r** in **65** übergeht (Schema 30). Vergleichbar mit der Reaktion **17**  $\rightarrow$  **65** ist die durch heisse

Schema 30

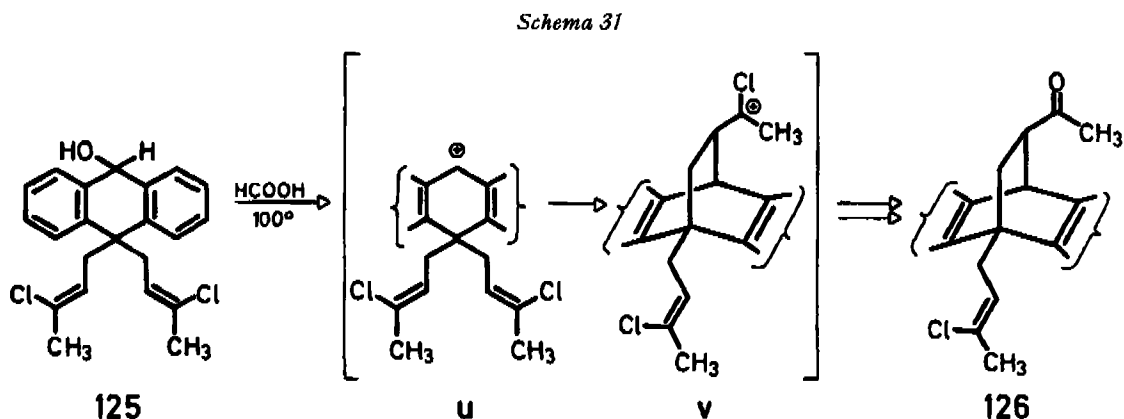


a) Isomerisierungen von Typ **r**  $\rightarrow$  **q** wurden z. B. bei der durch Erhitzen mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol bewirkten Umwandlung des Alkohols **123** in das Benzolderivat **124** *via* **s** und **t** postuliert [45].

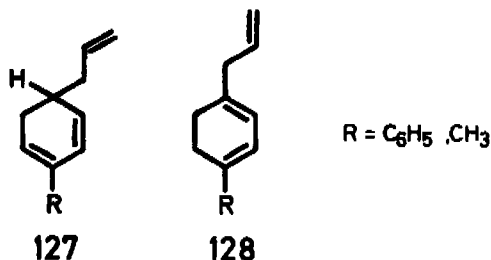


<sup>26)</sup> Ein wannenförmiger Übergangszustand würde stereoelektronisch dem «verbotenen» der Umwandlung **e**  $\rightarrow$  **b** (Schema 29) entsprechen.

Ameisensäure bewirkte Umwandlung des Anthrols **125** via das Benzyl-Kation **u** und das Chlorcarbenium-Ion **v** in das Dibenzobicyclo[2.2.2]octadien-Derivat **126** [46] (vgl. auch [47]) (Schema 31).



Bei der [3,4]-Umlagerung der Cyclohexenole **15**,  $d_3$ -**15** und **16** mit  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  (Schemata 9, 11 und 14) hätten 1,2-Dihydrobenzole des Typs **127** und/oder **128** als Primärprodukte entstehen sollen. Ein 1,4-Dihydrobenzol, nämlich **57**, wurde nach



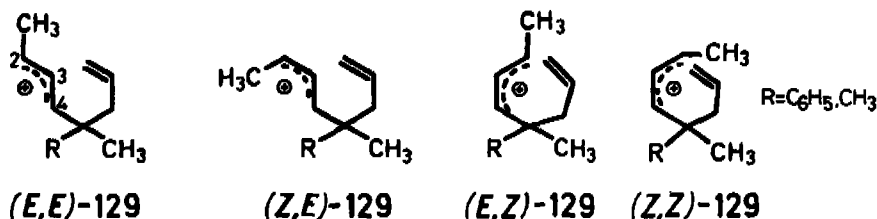
der säurekatalysierten Umlagerung des 4,4-Diphenyl-cyclohex-2-en-1-ols (**19**) neben *o*-Terphenyl (**56**) isoliert (Schema 10). Die primär gebildeten 1,2-Dihydrobenzole vom Typ **127** und **128** müssen demnach – möglicherweise nach vorangegangener Isomerisierung zu 1,4-Dihydrobenzolen – rasch zu den entsprechenden Benzolderivaten dehydriert werden.

Wir haben keine Untersuchungen zur Dehydrierungsreaktion ausgeführt. Es ist unwahrscheinlich, dass in unserem Falle die Schwefelsäure als eigentliches Dehydrierungsmittel wirkt. So gibt 1,3,5,5-Tetramethyl-cyclohexa-1,3-dien in konzentrierter Schwefelsäure durch Protonierung nur das entsprechende cyclische Allyl-Kation, aber kein Tetramethylbenzol [48]. Wenig wahrscheinlich ist auch eine Disproportionierungsreaktion, wie sie z. B. beim Lösen von 1,3-Dimethylcyclohexen in Schwefelsäure beobachtet wird, aus dem dabei 1,3-Dimethylcyclohexan und das 1,3-Dimethylcyclohexenyl-Kation entsteht (vgl. [49]). Ähnliches gilt für eine Wasserstoffabspaltung, wie sie bei der Einwirkung von «Supersäure» ( $\text{HF}/\text{BF}_3$  oder  $\text{HF}/\text{SbF}_5$ ) auf *cis*-1,2,3,4-,5,6-Hexamethyl-cyclohexa-1,3-dien unter Entstehung des korrespondierenden Cyclohexadienyl-Kations eintritt [44]. Bei unseren Reaktionen kommt als wahrscheinlichster Hydridionen-Abstrak-

tor das Acetyl-Kation oder dessen Äquivalent in Frage. Eine analoge Hydridabstraktion wurde bei der Einwirkung von Acetylchlorid/Aluminiumchlorid auf 9,10-Dihydroanthracen postuliert [50] (vgl. hierzu die Umwandlung **57** → **56** mit  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ; *Schema 10*). Acetyl-Kationen stellen auch das Dehydrierungsmittel bei der Umwandlung von Pentan-1,5-dionen in Pyryliumsalze dar (vgl. [51], insbesondere S. 282).

Bei der Einwirkung von  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  auf die aliphatischen Allylkohole **22** und **23** (*Schema 18*) entstehen keine [3,4]-Umlagerungsprodukte. Die Solvolyse von **22** bzw. **23** muss bei kinetischer Kontrolle zu den (*E,E*)- und (*Z,E*)-Allyl-Kationen **129** führen (*Schema 32*). Letzteres kann in das thermodynamisch stabilere (*E,E*)-Isomere

Schema 32



übergehen. Die Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) für eine solche Stereoisomerisierung beträgt beim 1,3-Dimethylallyl-Kation *ca.* 24 kcal/mol [52]. Für die [3,4]-Umlagerung kommen beide Isomeren nicht in Frage. Erst Rotationen um die C(3),C(4)-Bindung liefern allylische Kationen, nämlich (*E,Z*)-**129** und (*Z,Z*)-**129**, die eine [3,4]-Umlagerung eingehen könnten. Die Aktivierungsenergien für diese Stereomutationen müssten aber  $> 24$  kcal/mol sein. Stabilisierungsreaktionen der primär gebildeten Kationen (Bildung der Acetate **73**, **75**, **77** und **78** sowie der Olefine **74** und **76**) sind aber offensichtlich rascher als die Bildung von (*E,Z*)- bzw. (*Z,Z*)-**129** aus (*E,E*)- bzw. (*Z,E*)-**129**. Die (*E,Z*)- bzw. (*Z,Z*)-Isomeren könnten sich höchstens *via* die isomeren Acetate **77** und **78** bilden (*Schema 18*).

Wie erwähnt (*Schema 19*), entsteht bei der Solvolyse des Tosylates **79** nur ein (*E*)-konfiguriertes Allyl-Kation, in dem [3,4]-Umlagerungen aus sterischen Gründen nicht eintreten können.

Die Chancen, dass in nicht-cyclischen Systemen aliphatische [3s,4s]-Umlagerungen auftreten, erscheinen demnach sehr gering.

Wir danken Herrn Prof. *M. Hesse* und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. *W. von Philipsborn* und seinen Mitarbeitern für NMR.-Spektren, Herrn Prof. *K. Grob* für Hilfe bei der Gas-Chromatographie und der mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Herrn *H. Frohofer* für Analysen und IR.-Spektren.

Die vorliegende Arbeit wurde wiederum in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt.

### Experimenteller Teil

**Allgemeine Bemerkungen.** - Angaben über Smp., IR., NMR. und Massen-Spektren sowie Abdampfoperationen, analytische Dünnschichtchromatographie (DC.) und präparative DC. (präp. DC.) vgl. [53]. Säulenchromatographische Trennungen erfolgten an Kieselgel (*Merck*,

0,05–0,2 mm). · Analytische *Gas-Chromatogramme* (GC.) wurden an mit Emulphor oder mit XE60 beschichteten Glaskapillarkolonnen ( $\varnothing$  0,38 mm, Länge 25 bzw. 17 m) nach *Grob* [54] durchgeführt; Gerät: *C. Erba* Gas-Chromatograph, Modell Fractovap D (FID); Trägergas: Wasserstoff. Quantitative Auswertung der GC. mit einem elektronischen Integrator (Infotronics CRS 101). – Die *quantitativen D-Bestimmungen* erfolgten nach *Horacek* [55]-*Frohofser* mit infrarot-spektroskopischer Bestimmung des erhaltenen Verbrennungswassers; bezüglich der NMR.-spektroskopischen D-Bestimmung vgl. [56]. – Die Bedeutung der verwendeten, nicht allgemein bekannten *Abkürzungen* wird jeweils bei ihrem ersten Erscheinen im Text (allgem. oder exper. Teil) erwähnt.

## 1. Herstellung der Cyclohexenone, Cyclohexadienone und Vinylketone.

1.1. **4-Allyl-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-on (34)**. – 1.1.1. **2-Phenyl-pent-4-en-nitril (26)** (vgl. [16]). 60 g (0,51 mol) Benzylcyanid wurden zusammen mit 180 ml 50proz. Natronlauge und 1,14 g Benzyl-triäthyl-ammoniumchlorid vorgelegt. Unter Rühren tropfte man 60 g (0,50 mol) Allylbromid rasch zu, wobei starke Erwärmung und eine Orangefärbung auftrat. Man rührte weitere 2 Std. und extrahierte mit Chloroform. Nach Trocknen der Chloroformauszüge destillierte man das Lösungsmittel ab und den Rückstand bei 77–78°/0,05 Torr. Um mono- und di-allyliertes Produkt zu trennen, chromatographierte man an der 30fachen Menge Kieselgel (Pentan/Äther 19:1). Man erhielt als erste Substanz 2-Allyl-2-phenyl-pent-4-en-nitril (1 g), dann eine Mischfraktion mit **26** (35 g) und schliesslich *reines 26* (18 g, 23%), das nochmals destilliert wurde. – IR. (Film): 2245 ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1648 ( $\nu_{\text{C}=\text{CH}_2}$ ), 930, 998 ( $\nu_{\text{CH}=\text{CH}_2}$ ). – NMR.: 7,30 (s; 5 arom. H); 6,15–5,45 (m; H an C(4)); 5,20–4,90 (m; 2 H an C(5)); 3,80 (t,  $J_{2,3} = 7$  Hz; H an C(2)); 2,50 (t mit Feinstruktur,  $J_{3,2} \approx J_{3,4} \approx 7$  Hz; 2 H an C(3)).

**2-Allyl-2-phenyl-pent-4-en-nitril** (s. oben). – IR. (Film): 2241 ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1647 ( $\nu_{\text{C}=\text{CH}_2}$ ), 928, 995 ( $\nu_{\text{CH}=\text{CH}_2}$ ). · NMR.: 7,60–7,10 (m; 5 arom. H); 6,05–5,35 (m; H an C(4) und C(2')); 5,20–4,85 (m; je 2 H an C(5) und C(3')); 2,66 (d mit Feinstruktur,  $J_{3,4} = J_{3',4'} = 6,5$  Hz; je 2 H an C(3) und C(1')).

1.1.2. **2-Phenyl-pent-4-en-al (29)** (vgl. [15]). 16,0 g (0,10 mol) **26** wurden in 150 ml trockenem Äther gelöst und unter Stickstoffatmosphäre mit einer Lösung von 16 g (0,11 mol) DIBAH<sup>27</sup> in 100 ml Äther tropfenweise versetzt. Nach der Zugabe rührte man noch 30 Min. bei (RT.), versetzte tropfenweise mit feuchtem Äther und danach mit 10proz. Schwefelsäure. Nach dem Ausäthern der wässrigen Phase wurde der Rückstand der Ätherphasen an der 30fachen Menge Kieselgel chromatographiert (Pentan/Äther 19:1). Nach der Destillation bei 80–100°/0,01 Torr erhielt man 10,0 g (62%), laut GC. einheitliches **29**. – IR. (Film): 2820, 2720, 1725 ( $\nu_{\text{CHO}}$ ), 1640 ( $\nu_{\text{C}=\text{CH}_2}$ ), 990, 920 ( $\nu_{\text{CH}=\text{CH}_2}$ ). – NMR.: 9,50 (d,  $J_{1,2} = 1,6$  Hz; H an C(1)); 7,45–6,95 (m; 5 arom. H); 6,05–5,35 (m; H an C(4)); 5,15–4,75 (m; 2 H an C(5)); 3,50 (t  $\times$  d,  $J_{3,3} = 6,5$  Hz,  $J_{2,1} = 1,6$  Hz; H an C(2)); 3,10–2,10 (m; 2 H an C(3)).

1.1.3. **1-(N-Pyrrolidino)-2-phenyl-penta-1,4-dien (33; R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H)** (vgl. [18]). 4,3 g (0,027 mol) **29** wurden in 10 ml Benzol gelöst und mit 4 g Molekularsieb 4 Å (*Linde*) versetzt. Nach der Zugabe von 3,1 g (0,043 mol) Pyrrolidin liess man 4 Std. unter Rückfluss kochen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels destillierte man bei 130–135°/0,1 Torr und erhielt 5,1 g (88%) **33** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H) als gelbes Öl. – IR. (Film): 1630 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}-\text{N}<$ ), 991, 910 ( $\nu_{\text{CH}=\text{CH}_2}$ ). – NMR.: 7,25–6,85 (m; 5 arom. H); 6,28 (br. s; H an C(1)); 6,10–5,45 (m; H an C(4)); 5,15–4,75 (m; 2 H an C(5)); 3,40–3,10 (m; je 2 H an C(2') und C(5')); 3,10–2,80 (m; 2 H an C(3)); 1,95–1,50 (m; je 2 H an C(3') und C(4')).

1.1.4. **4-Allyl-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-on (34)** (vgl. [17]). 5,1 g (0,024 mol) **33** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H) wurden in 40 ml Methanol gelöst, auf 0° abgekühlt und tropfenweise unter Rühren mit 1,67 g (0,024 mol) frisch destilliertem Methylvinylketon versetzt. Man rührte während 4 Std. bei 0° versetzte die Mischung mit 20 ml 50proz. Essigsäure und kochte während 2 Std. unter Rückfluss. Nach Zugabe von 100 ml Wasser extrahierte man mit Äther. Der Rückstand der Ätherauszüge wurde an der 30fachen Menge Kieselgel chromatographiert (Pentan/Äther 8:2) um Begleitprodukte zu entfernen. Nach Destillation bei 100°/0,01 Torr erhielt man 2,0 g (39%) **34** als farbloses Öl, das laut GC. einheitlich war. – IR. (Film): 1680 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}}$ ), 1640 ( $\nu_{\text{C}=\text{CH}_2}$ )

<sup>27</sup>) DIBAH = Di-isobutylaluminiumhydrid (*Fluka*).

990, 920 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). – NMR.: 7,25 (br. s; 5 arom. H); 6,98 (*d* mit Feinstr.,  $J_{2,3} = 10,2$  Hz; H an C(3)); 6,05 (*d*,  $J_{2,3} = 10,2$  Hz; H an C(2)); 5,55, 4,80 (*m*; 3 H an C(2') und C(3')); 2,75–2,45 (*m*; 2 H an C(1')); 2,20 (br. s; je 2 H an C(5) und C(6)). – MS.: 212 ( $M^+$ , 18), 171 (100), 143 (18), 128 (25), 115 (17), 91 (9), 77 (7).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$  (212,30) Ber. C 84,95 H 7,59% Gef. C 84,61 H 7,55%

1.1.5. *Erhitzung des Cyclohexenons 34 in Decan.* 100 mg **34** wurden in 3 ml Decan in Bombenrohr während 15 Std. auf 180° erhitzt. Nach dieser Zeitspanne hatte sich das Cyclohexenon **34** nahezu vollständig zu einem neuen Produkt, nämlich 2-Allyl-4-phenyl-cyclohex-3-en-1-on (**49**) umgelagert, das durch präp. DC. (Pentan/Äther 19:1) von in geringen Mengen entstandenen Begleitprodukten abgetrennt wurde. – IR. (Film): 1715 ( $\text{>C}=\text{O}$ ), 1641 ( $\text{>C}=\text{CH}_2$ ), 993, 915 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). – NMR.: 7,25 (schmales *m*; 5 arom. H); 5,96 (schmales *m*; H an C(3)); 5,90–5,50 (*m*; H an C(2')); 5,20–4,90 (*m*; 2 H an C(3')); 3,10–2,10 (*m*; H an C(2)); je 2 H an C(5), C(6) und C(1').

1.2. 4-(2', 3', 3'-Trideuterio-allyl)-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-on ( $d_3$ -**34**). – 1.2.1. 2-Phenyl-pent-4-in-nitril (**38**). 23 g (0,20 mol) Benzylcyanid wurden wie unter 1.1.1. beschrieben in Gegenwart von 120 ml 50proz. Natronlauge und 0,70 g Benzyl-triäthyl-ammoniumchlorid mit 23 g (0,2 mol) Propargylbromid umgesetzt. Man destillierte das Rohprodukt im Hochvacuum und erhitzte, nach einem kurzen Vorlauf von Benzylcyanid, bei 70°/0,02 Torr die gewünschte Verbindung **38**, die nochmals destilliert wurde; Ausbeute 11 g (35%). IR. (Film): 3290 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 2250 ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ). – NMR.: 7,37 (br. s; 5 arom. H); 3,95 (*t*,  $J_{2,3} = 6,8$  Hz; H an C(2)); 2,71 (*d* × *d*,  $J_{3,2} = 6,8$  Hz,  $J_{3,5} = 2,5$  Hz; 2 H an C(3)); 2,05 (*t*,  $J_{5,3} = 2,5$  Hz; H an C(5)).

Aus dem Destillationsrückstand der ersten Destillation erhielt man noch 2-Phenyl-2-propargyl-pent-4-in-nitril, das aus Chloroform umkristallisiert wurde; Smp. 96°, Ausbeute 10 g (52%). – IR. (KBr): 3285 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 2245 ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ). – NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,70–7,30 (*m*; 5 arom. H); 3,07 (*d*,  $J_{3,5} = 2,7$  Hz; je 2 H an C(3) und C(1')); 2,20 (br. *t*, je 1 H an C(5) und C(3')).

1.2.2. 2,5-Dideuterio-2-phenyl-pent-4-in-nitril ( $d_2$ -**38**). 10 g (0,065 mol) **38**, 50 ml trockenes Dioxan, 6,0 g (0,3 mol) Deuteriumoxid und 0,50 g frisch geglühtes Kaliumcarbonat wurden in einem evakuierten und abgeschmolzenen Pyrexbombenrohr 16 Std. auf 95° erhitzt. Man isolierte das deuterierte **38** und unterwarf dieses noch 2mal der gleichen Prozedur mit frischem Deuteriumoxid. Man erhielt schliesslich 6,0 g  $d_2$ -**38**. – IR. (Film): 2590 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 2245 ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ). – NMR.: 7,40 (br. s; 5 arom. H); 2,72 (br. s; 2 H an C(3)). In Bezug auf die arom. H integrierte man für H an C(3) 1,83 H. H an C(2) und H an C(5) waren nicht mehr integrierbar. Die Verbrennungsanalyse lieferte 1,94 D/Molekül.

1.2.3. 2-Phenyl-2,4,5,5-tetradeuterio-pent-4-en-nitril ( $d_4$ -**39**). 4,0 g (25,5 mmol)  $d_2$ -**38** wurden in 100 ml Hexan gelöst und in Gegenwart von 1,0 g Chinolin und 0,50 g Lindlar-Katalysator mit Deuteriumgas unter Normaldruck deuteriert. Nach 20 Min. betrug die Deuteriumaufnahme 98,5% und die Deuterierung wurde abgebrochen. Laut GC. enthielt das Reaktionsgemisch 9% eines Nebenproduktes (wahrscheinlich volldeutertes 2-Phenyl-pentan-nitril), das durch Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Äther 9:1) abgetrennt wurde; Ausbeute 3,7 g (90,5%). IR. (Film): 2241 ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1585 ( $\text{>C}=\text{CD}_2$ ). – NMR.: 7,32 (*s*; 5 arom. H); 2,58 (br. s; 2 H an C(3)). In Bezug auf die arom. H integrierte man für H an C(3) 1,87 H. H an C(2), C(4) und C(5) waren nicht mehr integrierbar. Die Verbrennungsanalyse lieferte 4,35 D/Molekül.

1.2.4. 2-Phenyl-4,5,5-trideuterio-pent-4-en-ol ( $d_3$ -**29**). Man reduzierte 3,7 g (23,0 mmol)  $d_4$ -**39** in 20 ml Äther wie unter 1.1.2. angegeben mit 5,0 g (35 mmol) DIBALH. Chromatographische Aufarbeitung lieferte 1,5 g (40%) laut GC. einheitliches  $d_3$ -**29**. – IR. (Film): 2710, 2810, 1719 ( $-\text{C}=\text{O}$ ), 1580 ( $\text{>C}=\text{CD}_2$ ). – NMR.: 9,50 (*d*,  $J_{1,2} = 1,6$  Hz; H an C(1)); 7,60–6,9 (*m*; 5 arom. H); 3,53 (*t* × *d*,  $J_{2,3} = 6,7$  Hz,  $J_{3,1} = 1,6$  Hz; H an C(2)); 3,10–2,10 (2 *d* × *d*,  $J_{gem} = 15$  Hz,  $J_{3,2} = 6,7$  Hz; 2 H an C(3)). In Bezug auf die arom. H integrierte man für H an C(2) 0,71 H und für H an C(3) 1,92 H. H an C(4) und C(5) waren nicht mehr integrierbar.

1.2.5. 4-(2', 3', 3'-Trideuterio-allyl)-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-on ( $d_3$ -**34**). 1,3 g (8,0 mmol)  $d_3$ -**29** wurden wie unter 1.1.3. beschrieben mit 0,90 g (12,0 mmol) Pyrrolidin und 1 g Molekularsieb in 6 ml Benzol zum entsprechenden Enamin  $d_3$ -**33** ( $R^1 = R^2 = R^3 = \text{D}$ ) umgesetzt, das nach Destillation im Hochvacuum (1,0 g, 58%) in 10 ml Methanol bei 0° mit 0,26 g Methylvinylketon zur Reaktion gebracht wurde. Man verfuhr wie unter 1.1.4. beschrieben und erhielt nach chromato-

graphischer Reinigung und Destillation im Hochvacuum 470 mg (59%)  $d_3$ -**34**. - IR. (Film): 1680 ( $\text{>C=C=O}$ ), 1580 ( $\text{>C=CD}_2$ ). - NMR.: 7,25 (br. s; 5 arom. H); 6,97 (d,  $J_{2,2} = 10,2$  Hz; H an C(3)); 6,06 (d,  $J_{2,3} = 10,2$  Hz; H an C(2)); 2,67 und 2,47 (2 d,  $J_{gem} = 14$  Hz; 2 H an C(1')); 2,18 (br. s; je 2 H an C(5) und C(6)). Im Bereich von 6,0-4,0 (H an C(2') und C(3')) waren keine Signale zu erkennen. Die Integration ergab 0,0 H. - MS.: 215 ( $M^+$ , 11), 171 (100), 143 (22), 128 (7), 115 (19), 91 (11), 77 (9). Die Verbrennungsanalyse lieferte 3,6 D/Molekel.

1.3. **4-Crotyl-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-on (35)**. - 1.3.1. **2-Phenyl-hex-4-en-nitril (27)**. 60 g (0,51 mol) Benzylcyanid wurden wie unter 1.1.1. beschrieben mit 67 g (0,50 mol) Crotylbromid umgesetzt. Das gewünschte Nitril **27** destillierte bei 72°/0,03 Torr. Man erhielt 50 g (57%) **27** als farblose Verbindung, die im GC. zwei Pike im Verhältnis von etwa 4,2:1 aufwies. Bei der Hydrierung mit Pd/C in Hexan erhielt man als einziges Produkt 2-Phenylhexan-nitril. Dem in grösserer Menge vorliegenden Produkt kommt die *trans*-Konfiguration zu, dem zweiten die *cis*-Konfiguration. - IR. (Film): 2235 ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ), 965 (*trans*,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ , stark). - NMR.: 7,19 (br. s; 5 arom. H); 5,80-4,95 (m; je ein H an C(4) und C(5)); 3,60 (t,  $J_{2,3} = 7$  Hz; H an C(2)); 2,65-2,20 (m; 2 H an C(3)); 1,75-1,45 (m; 3 H an C(6)).

Als zweite Fraktion, die bei 82°/0,03 Torr destillierte, erhielt man 10,0 g (32%) **2-Crotyl-2-phenyl-hex-4-en-nitril**. - IR. (Film): 2241 ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ), 969 (*trans*,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ). - NMR.: 7,30 (br. s; 5 arom. H); 5,70-4,95 (m; je ein H an C(4), C(5), C(2') und C(3')); 2,65-2,40 (m; je 2 H an C(3) und C(1')); 1,80-1,45 (m; je 3 H an C(6) und C(4')).

1.3.2. **2-Phenyl-hex-4-en-al (30)**. 10 g (0,058 mol) **27** wurden in 100 ml Äther wie unter 1.1.2. mit 10 g (0,070 mol) DIBAH in 40 ml Äther reduziert. Nach chromatographischer Aufarbeitung und Destillation über Hydrochinon bei 60°/0,02 Torr erhielt man 5,5 g (55%) **30**, das im GC. zwei Pike (*trans*- und *cis*-**30**) im Verhältnis von 4:1 zeigte. - IR. (Film): 2810, 2710, 1720 ( $-\text{CHO}$ ), 965 (*trans*,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ). - NMR.: 9,58 (d,  $J_{1,2} = 1,5$  Hz; H an C(1)); 7,50-6,90 (m; 5 arom. H); 5,70-5,00 (m; je 1 H an C(4) und C(5)); 3,47 (t x d,  $J_{2,3} = 7$  Hz,  $J_{2,1} = 1,5$  Hz; H an C(2)); 3,00-2,20 (m; 2 H an C(3)), 1,75-1,45 (m; 3 H an C(6)). - MS.: 174 ( $M^+$ , 12), 145 (37), 120 (87), 105 (43), 91 (100).

1.3.3. **4-Crotyl-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-on (35)**. 5,5 g (31,6 mmol) **30** wurden in 30 ml Benzol mit 2,1 g (29,5 mmol) Pyrrolidin zum entsprechenden Enamin **33** umgesetzt (vgl. 1.1.3.). Man erhielt 5,0 g (70%) davon. Man löste es in 40 ml Methanol und liess es bei 0° mit 1,5 g (22 mmol) Methylvinylketon reagieren (vgl. 1.1.4.). Nach chromatographischer Reinigung und Destillation bei 115°/0,01 Torr erhielt man 4,0 g (80%) des gewünschten Enons **35**, das im GC. zwei Pike im Verhältnis 4,65:1 (*trans*- und *cis*-**35**) zeigte. - IR. (Film): 1680 ( $\text{>C=C=O}$ ), 970 (*trans*,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ). - NMR.: 7,24 (m; 5 arom. H); 6,92 (d,  $J_{2,2} = 10,2$  Hz; H an C(3)); 6,03 (d,  $J_{2,3} = 10,2$  Hz; H an C(2)); 5,65-4,90 (d x q und t x q jeweils mit Feinstr.,  $J_{2',3'} = 15$  Hz,  $J_{2',1'} \approx 7$  Hz,  $J_{3',4'} \approx 6$  Hz; je 1 H an C(2') und C(3')); 2,80-2,30 (m; 2 H an C(1')); 2,16 (br. s; je 2 H an C(5) und C(6)); 1,59 (d mit Feinstr.,  $J_{4',3'} = 6$  Hz; 3 H an C(4')). - MS.: 226 ( $M^+$ , 34), 171 (100), 143 (34), 128 (50), 115 (35), 91 (20), 77 (13).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$  (226,31) Ber. C 84,91 H 8,02% Gef. C 84,99 H 8,16%

1.4. **4-(2'-Methylallyl)-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-on (36)**. - 1.4.1. **4-Methyl-2-phenyl-pent-4-en-nitril (28)**. 117 g (1,0 mol) Benzylcyanid wurden wie unter 1.1.1. beschrieben mit 96 g (1,0 mol)  $\beta$ -Methylallylchlorid umgesetzt. Durch Destillation bei 60/0,01 Torr erhielt man 101 g (59%) **28** in 99proz. Reinheit. - IR. (Film): 2250 ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1653, 897 ( $\text{>C}=\text{CH}_2$ ). - NMR.: 7,28 (m; 5 arom. H); 4,89 und 4,82 (2 s mit Feinstr.; 2 H an C(5)); 3,83 (d x d,  $J_{2,3} = 7,0$  und 8,5 Hz; H an C(2)); 2,75-2,30 (2 d x d,  $J_{gem} = 14$  Hz,  $J_{3,2} = 7,0$  und 8,5 Hz; 2 H an C(3)); 1,77 (schmales m;  $\text{CH}_3$  an C(4)). - MS.: 171 ( $M^+$ , 70), 116 (100), 89 (24), 77 (11).

In einer zweiten Fraktion, die bei 75°/0,01 Torr destillierte, erhielt man 43 g (38%) **4-Methyl-2-(2'-methylallyl)-2-phenyl-pent-4-en-nitril**. - IR. (Film): 2250 ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1645, 897 ( $\text{>C}=\text{CH}_2$ ). - NMR.: 7,55-7,20 (m; 5 arom. H); 4,83 und 4,71 (2 schmale m; je 2 H an C(5) und C(3')); 2,67 (2 d,  $J_{gem} = 14,5$  Hz; je 2 H an C(3) und C(1')); 1,59 (s; je 1  $\text{CH}_3$  an C(4) und C(2')). - MS.: 225 ( $M^+$ , 59), 170 (100).

1.4.2. **4-Methyl-2-phenyl-pent-4-en-al (31)**. 50 g (0,29 mol) **28** wurden in 250 ml Äther mit 50 g (0,35 mol) DIBAH in Äther wie unter 1.1.2. beschrieben reduziert. Nach chromatographischer

Aufarbeitung und Destillation bei 50°/0,01 Torr erhielt man 13 g (27%) laut GC. reines **31**. - IR. (Film): 2820, 2720, 1725 ( $\text{>C=O}$ ), 1650, 895 ( $\text{>C=Cf}_2$ ). - NMR.: 9,42 (d,  $J_{1,2} = 2$  Hz; H an C(1)); 7,50-6,80 (m; 5 arom. H); 4,70-4,45 (m; 2 H an C(5)); 3,57 (d  $\times$  d  $\times$  d, teilweise überlagert; H an C(2)); 3,00-2,05 (2 d  $\times$  d, mit Feinstr.,  $J_{gem} = 15$  Hz,  $J_{3,2} = 7$  und 8 Hz; 2 H an C(3)); 1,63 (schmales m;  $\text{CH}_3$  an C(4)).

1.4.3. *4-(2'-Methylallyl)-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-on (36)*. 7,0 g (0,04 mol) **31** wurden in 20 ml Benzol mit 3,5 g (0,051 mol) Pyrrolidin wie unter 1.1.3. beschrieben zum Enamin **33** ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ ) umgesetzt, von dem 8,0 g (88%) erhalten wurden. Man löste das Enamin in 20 ml Methanol und setzte es bei 0° wie unter 1.1.4. beschrieben mit 2,8 g (0,037 mol) Methylvinylketon um. Nach chromatographischer Reinigung und Destillation bei 110°/0,01 Torr erhielt man 1,1 g (14%) GC.-reines **36**. - IR. (Film): 1680 ( $\text{>C=C-C=O}$ ), 1645, 900 ( $\text{>C=CH}_2$ ). - NMR.: 7,40-7,10 (m; 5 arom. H); 7,14 (d,  $J_{3,2} = 10,2$  Hz; H an C(3)); 6,04 (d,  $J_{2,3} = 10,2$  Hz; H an C(2)); 4,80 und 4,61 (2 schmale m; 2 H an C(3')); 2,57 (2 d,  $J_{gem} = 13$  Hz; 2 H an C(1')); 2,45-1,95 (m; je 2 H an C(5) und C(6)); 1,37 (s mit Feinstr.;  $\text{CH}_3$  an C(2')). - MS.: 226 ( $M^+$ , 14), 171 (100), 143 (35), 128 (38), 115 (20), 91 (17), 77 (12).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$  (226,31) Ber. C 84,91 H 8,02% Gef. C 84,73 H 7,97%

1.5. *4,4-Diphenyl-cyclohex-2-en-1-on*. 10 g (0,051 mol) Diphenylacetaldehyd wurden nach [12] mit 4,0 g (0,057 mol) Methylvinylketon umgesetzt. Nach Umkristallisation aus Äthanol erhielt man 8,7 g (70%) des Cyclohexenons vom Smp. 93-94° (Lit.: 93,5-94,5°).

1.6. *4-Allyl-4-methyl-cyclohex-2-en-1-on (37)* (vgl. [13]). - 1.6.1. *2-Methyl-pent-4-enal (32)* (vgl. [14]). 78 g (0,56 mol) Propionaldehyd-diallylacetal (hergestellt nach allgemeiner Vorschrift [57]) wurden mit 0,2 ml 85proz. Phosphorsäure 12,5 Std. auf 140° erhitzt, wobei der Allylalkohol und die entstandenen Produkte über eine 13 cm lange Vigreux-Kolonne abdestilliert wurden. Nach dem Entfernen des Allylalkohols durch mehrfaches Ausschütteln mit Wasser erhielt man 26,8 g (55%) Produktgemisch, das aus dem gewünschten Aldehyd **32** und dem entsprechenden Enoläther bestand [IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 2610, 1725 ( $\text{>C=O}$ ), 1180, 1135, 1080 (Enoläther)]. Man erhitzte das Gemisch während 24 Std. im Bombenrohr auf 180° und destillierte den reinen Aldehyd **32** bei 105-107°/720 Torr; Ausbeute: 17,6 g (36%). - IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 2810, 2710, 1725 ( $\text{>C=O}$ ), 1642 ( $\text{>C=CH}_2$ ), 985, 913 ( $\text{>CH=CH}_2$ ). - NMR.: 9,52 (s; H an C(1)); 5,95-5,50 (m; H an C(4)); 5,20-4,85 (m; 2 H an C(5)); 2,65-1,90 (m; 2 H an C(3) und H an C(2)); 1,08 (d,  $J_{\text{CH}_3,2} = 6,4$  Hz;  $\text{CH}_3$  an C(2)). - MS.: 98 ( $M^+$ , 4), 83 (9), 69 (20), 56 (20), 55 (23), 41 (100).

1.6.2. *4-Allyl-4-methyl-cyclohex-2-en-1-on (37)*. 5,0 g (0,051 mol) **32** wurden in 30 ml Benzol mit 3,5 g (0,049 mol) Pyrrolidin wie unter 1.1.3. beschrieben umgesetzt. Man destillierte das entsprechende Enamin **33** bei 70°/0,01 Torr und erhielt 4,7 g (61%). Diese wurden in 10 ml Methanol bei 0° mit 3,5 g (0,05 mol) Methylvinylketon wie unter 1.1.4. beschrieben zur Reaktion gebracht. Durch chromatographische Reinigung und Destillation bei 50-60°/0,01 Torr erhielt man 1,5 g (32%) GC.-reines Cyclohexenon **37**. - IR. (Film): 1680 ( $\text{>C=C-C=O}$ ), 1640 ( $\text{>C=CH}_2$ ), 990, 915 ( $\text{>CH=CH}_2$ ). - NMR.: 6,55 (d,  $J_{3,2} = 10,2$  Hz; H an C(3)); 6,00-5,55 (m; H an C(2')); 5,75 (d,  $J_{2,3} = 10,2$  Hz; H an C(2)); 5,20-4,90 (m; 2 H an C(3)); 2,45-1,55 (m; je 2 H an C(1'), C(5) und C(6)); 1,12 (s;  $\text{CH}_3$  an C(4)). - MS.: 150 ( $M^+$ , 55), 109 (82), 81 (100), 41 (45).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$  (150,22) Ber. C 79,95 H 9,39% Gef. C 79,70 H 9,40%

1.6.3. *Erhitzung des Cyclohexenons 37 in Decan*. 194 mg **37** wurden in 10 ml Decan im Bombenrohr 46 Std. auf 180° erhitzt. Man isolierte 75 mg (38%) *2-Allyl-4-methyl-cyclohex-3-en-1-on*. - IR. (Film): 1720 ( $\text{>C=O}$ ), 1646 ( $\text{>C=C<}$ ), 995, 916 ( $\text{>CH=CH}_2$ ). - NMR.: 5,95-5,50 (m; H an C(2')); 5,38 (s mit Feinstr.; H an C(3)); 5,18-4,90 (m; 2 H an C(3')); 2,90-2,60 (m; H an C(2)); 2,60-1,90 (m; je 2 H an C(5), C(6) und C(1')); 1,78 (s mit Feinstr.;  $\text{CH}_3$  an C(4)). - MS.: 150 ( $M^+$ , 100), 148 (55), 109 (65), 93 (70), 81 (67), 79 (63).

1.7. *4-Allyl-4-phenyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (41)*. - 1.7.1. *4-Propargyl-4-phenyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (42)*. Zu einer Lösung von 4,0 g (0,071 mol) Kaliumhydroxid in 45 ml Wasser gab man 17,0 g (0,10 mol) 4-Phenylphenol. Nach der Zugabe von 50 mg Kupferpulver tropfte man zu der Lösung unter starker Vibromischung 12,0 g (0,10 mol) Propargylbromid. Nach 2stdg. Reaktionsdauer extrahierte man mit Pentan. Die Pentananszüge wurden mit 10proz. Kalilauge

mehrfach extrahiert und getrocknet. Der Rückstand kristallisierte zum Teil; das Kristallisat (*Propargyl-(4-phenyl-phenyl)-äther*, Smp. 81–82° (Hexan)) wurde verworfen und aus den Mutterlaugen durch präp. DC. (Pentan/Äther 8:2) das Produkt mit dem kleinsten  $R_f$ -Wert isoliert. Es stellte das gewünschte **42** dar; Ausbeute 100 mg (0,5%). Das Produkt wurde nicht destilliert. - IR. (Film): 3300 ( $-C\equiv C-H$ ), 1669 ( $>C=O$ , Dienon), 1629 ( $>C=C<$ ). - NMR.: 7,27 (br. s; 5 arom. H); 6,87 ( $\delta$  mit Feinstr.,  $J_{3,2} = J_{5,6} = 10$  Hz; H an C(3) und C(5)); 6,22 ( $\delta$  mit Feinstr.,  $J_{3,2} = J_{6,5} = 10$  Hz; H an C(2) und C(6)); 2,86 ( $\delta$ ,  $J_{1',2'} = 2,8$  Hz; 2 H an C(1')); 1,98 (t,  $J_{2',1'} = 2,8$  Hz; H an C(3')).

1.7.2. *4-Allyl-4-phenyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on* (**41**). 60 mg **42** wurden in 18 ml Hexan in Gegenwart von 12 mg Lindlar-Katalysator unter Normaldruck bei RT. hydriert. Die Ausbeute an **41** betrug 60 mg (96%). - IR. (Film): 1661 ( $>C=O$ , Dienon), 1620, 1610 ( $>C=C<$ ), 990, 915 ( $-CH=CH_2$ ). - NMR.: 7,26 (br. s; 5 arom. H); 6,81 ( $\delta$  mit Feinstr.,  $J_{3,2} = J_{5,6} = 10$  Hz; H an C(3) und C(5)); 6,21 ( $\delta$  mit Feinstr.,  $J_{2,3} = J_{6,5} = 10$  Hz; H an C(2) und C(6)); 5,80–5,30 (m; H an C(2')); 5,20–4,90 (m; 2 H an C(3')); 2,80 ( $\delta$  mit Feinstr.,  $J_{1',2'} \approx 7$  Hz; 2 H an C(1')).

Versuche, **41** durch Allylierung von 4-Phenylphenol in Kalilauge mit Allylbromid (analog zu 1.7.1.) zu gewinnen, führten nicht zum Ziel. Die isolierten Produkte stellten Allyl-(4-phenylphenyl)-äther, 2-Allyl-4-phenylphenol und 6,6-Diallyl-4-phenyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on dar.

1.8. *4-Benzyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on* (**40**) wurde nach einer früher beschriebenen Methode [19] hergestellt. Smp. 83–84°. - MS.: 198 ( $M^+$ , 12), 91 (100), 77 (7).

1.9. *5-Methyl-5-phenyl-octa-3,7-dien-2-on* (**43**). - 1.9.1. *2-Methyl-2-phenyl-pent-4-en-al* (**45**). 40 g (0,30 mol) Hydratropalddehyd wurden in 90 ml Benzol mit 17,0 g (0,52 mol) Pyrrolidin wie unter 1.1.3. beschrieben zum Enamin umgesetzt, von dem (undestilliert) 30 g (54%) erhalten wurden. Man löste das Enamin (0,13 mol) in 200 ml Acetonitril und versetzte tropfenweise mit 24 g (0,20 mol) Allylbromid. Anschließend erhitzte man 5 Std. unter Rückfluss. Nach dem Abdestillieren des Acetonitrils nahm man den Rückstand in Wasser auf, erwärmte kurz auf dem Wasserbad und extrahierte mit Äther. Den Rückstand der Ätherauszüge chromatographierte man an der 30fachen Menge Kieselgel (Pentan/Äther 9:1) und destillierte bei 50°/0,01 Torr; Ausbeute an reinem **45**: 20 g (87%). - IR. (Film): 2810, 2710, 1728 ( $-CHO$ ), 1643 ( $>C=CH_2$ ), 920, 998 ( $-CH=CH_2$ ). - NMR.: 9,40 (s; H an C(1)); 7,50–7,00 (m; 5 arom. H); 5,95–4,75 (m; H an C(4) und 2 H an C(5)); 2,59 ( $\delta$  mit Feinstr.,  $J_{3,4} = 6,5$  Hz; 2 H an C(3)); 1,37 (s;  $CH_3$  an C(2)).

1.9.2. *5-Methyl-5-phenyl-octa-3,7-dien-2-on* (**43**) (vgl. [20]). Zu einer Lösung von 500 mg (0,022 mol) Natrium in 8 ml trockenem Äthanol gab man bei 0° 20,0 g (0,11 mol) **45** und 300 ml (0,5 mol) Aceton (getrocknet und über Kaliumpermanganat destilliert). Man rührte während 17 Std. bei RT., goss die rotbraune Lösung in Eiswasser, neutralisierte mit 50proz. Schwefelsäure und extrahierte mehrfach mit Äther. Man chromatographierte den Rückstand der Ätherauszüge an Kieselgel (Pentan/Äther 19:1) und destillierte bei 115°/0,01 Torr; Ausbeute 5,4 g (22%). - IR. (Film): 1697, 1679 ( $>C=C-C=O$ ), 1641, 1622 ( $>C=C<$ ), 995, 920 ( $-CH=CH_2$ ). - NMR.: 7,50–7,10 (schmales m; 5 arom. H); 6,90 ( $\delta$ ,  $J_{4,3} = 16$  Hz; H an C(4)); 5,98 ( $\delta$ ,  $J_{3,4} = 16$  Hz; H an C(3)); 6,00–4,80 (m; H an C(7) und 2 H an C(8)); 2,56 ( $\delta$  mit Feinstr.,  $J_{8,7} \approx 6,5$  Hz; 2 H an C(6)); 2,14 (s; 3 H an C(1)); 1,40 (s;  $CH_3$  an C(5)).

$C_{18}H_{18}O$  (214,29) Bcr. C 84,07 H 8,47% Gef. C 83,81 H 8,57%

1.9.3. *Erhitzung des Vinylketons 43 in Decan*. 350 mg **43** wurden in 6 ml Decan 15 Std. auf 170° erhitzt. Es entstanden zwei Produkte im Verhältnis 83:17. Das in grösserer Menge entstandene Produkt wurde durch präp. DC. (Pentan/Äther 9:1) gereinigt und bei 80°/0,01 Torr destilliert. Es stellte *3-Allyl-5-phenyl-hex-4-en-2-on* (**47**) dar. - IR. (Film): 1713 ( $>C=O$ ), 1643 ( $>C=CH_2$ ), 998, 917 ( $-CH=CH_2$ ). - NMR.: 7,40–7,00 (m; 5 arom. H); 5,90–5,40 (m; H an C(4) und C(2')); 5,15–4,80 (m; 2 H an C(3')); 3,41 ( $\delta \times t$ ,  $J_{3,4} = 10$  Hz,  $J_{3,1'} = 7$  Hz; H an C(3)); 2,37 ( $\delta \times \delta$  mit  $t$ -artiger Feinstr.,  $J_{gem} = 15$  Hz,  $J_{1',2'} = 7$  Hz; 2 H an C(1')); 2,06 ( $\delta$ ,  $J_{6,4} \approx 1,5$  Hz; 3 H an C(6)); 2,02 (s; 3 H an C(1)). - MS.: 214 ( $M^+$ , 5), 170 (21), 143 (12), 129 (100), 115 (10), 105 (8), 91 (21), 43 (28).

$C_{18}H_{18}O$  (214,29) Bcr. C 84,07 H 8,47% Gef. C 84,10 H 8,38%

Das in kleinerer Menge entstandene Produkt zeigte eine wesentlich kleinere Retentionszeit im GC. als **47**; es wurde nicht isoliert.



1.10. **5,5-Dimethyl-octa-3,7-dien-2-on (44)**. - 1.10.1. 2,2-Dimethyl-pent-4-en-al (46) wurde nach der Methode von Brannock [14] aus Isobutyraldehyd-diallylacetal bereitet (vgl. 1.6.1.).

1.10.2. **5,5-Dimethyl-octa-3,7-dien-2-on (44)**. Man löste 6,0 g (0,26 mol) Natrium in 100 ml Äthanol und gab 61 g (0,54 mol) 46 und 150 g (2,57 mol) Aceton bei 0° dazu. Nach 12stdg. Reaktion bei RT. wurde wie unter 1.9.2. beschrieben aufgearbeitet. Destillation bei 101–103°/30 Torr lieferte 44,3 g (53%) 44, das einen intensiven, angenehmen Geruch aufwies. - IR. (Film): 1698, 1675 ( $\text{>C=C-O}$ ), 1640, 1625 ( $\text{>C=C<}$ ), 1387, 1360 ( $\text{>C(CH}_3)_2$ ), 918, 987 ( $\text{-CH=CH}_2$ ). - NMR.: 6,66 (d,  $J_{3,4} = 16$  Hz; H an C(4)); 5,85 (d,  $J_{3,4} = 16$  Hz; H an C(3)); 6,05 5,35 (m; H an C(7)); 5,16–4,75 (m; 2 H an C(8)); 2,15 (s; 3 H an C(1)); 2,20–1,95 (m; 2 H an C(6)); 1,06 (s; 2 CH<sub>3</sub> an C(5)). MS.: 152 ( $M^+$ , <2), 111 (83), 109 (40), 93 (15), 67 (14), 55 (18), 43 (100).

$C_{10}H_{16}O$  (152,23) Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,73 H 10,50%

1.10.3. **Erhitzung des Vinylketons 44 in Decan**. 250 mg 44 wurden in 4 ml Decan 24 Std. auf 185° erhitzt, wobei man ein ca. 2:1-Gemisch aus 3-Allyl-5-methyl-hex-4-en-2-on (48) und dem Edukt 44 erhielt (bei einer 37stdg. analytischen Erhitzung von 44 auf 185° erhielt man etwa 70% 48 und 30% 44). 48 liess sich durch präp. DC. rein erhalten (vgl. 1.9.3.). - IR. (Film): 1712 ( $\text{>C=O}$ ), 1642 ( $\text{>C-CH}_2$ ), 993, 913 ( $\text{-CH=CH}_2$ ). - NMR.: 5,90–5,45 (d x d x t; H an C(2')); 5,15–4,80 (m; 2 H an C(3') und H an C(4)); 3,25 (d x t,  $J_{3,4} = 10$  Hz,  $J_{3,1'} = 7$  Hz; H an C(3)); 2,27 (d x d mit Feinstr.,  $J_{gem} = 14$  Hz,  $J_{1',2} = 7$  Hz; 2 H an C(1')); 1,98 (s; 3 H an C(1)); 1,75 und 1,71 (2 d,  $J = 1,5$  Hz; 3 H an C(6) und CH<sub>3</sub> an C(5)). - MS.: 152 ( $M^+$ , 3), 111 (47), 109 (95), 67 (83), 55 (33), 43 (100).

$C_{10}H_{16}O$  (152,23) Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 79,06 H 10,48%

**2. Umlagerung der Cyclohexenole, Cyclohexadienole und offenkettigen Allylalkohole**. - Man gewann die im Titel genannten Verbindungen durch Reduktion der entsprechenden Ketoderivate (vgl. exper. Teil, Abschnitt 1) mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther. Zu etwa 0,5M ätherischer Lösung der Ketoverbindung wurde die berechnete Menge einer etwa 0,12M ätherischen LiAlH<sub>4</sub>-Lösung bei RT. getropft. Man kochte 1 Std. unter Rückfluss, versetzte mit Wasser, 10proz. Schwefelsäure und extrahierte die wässrige Phase mit Äther. Die entsprechenden Alkohole wurden durch präp. DC. (Pentan/Äther 8:2) gereinigt und im Hochvacuum destilliert. Man erhielt sie als *syn/anti*-Gemische. Eine Strukturzuordnung (*syn/anti*) wurde nicht vorgenommen. Wenn nicht besonders vermerkt, wurden die Cyclohexenole, Cyclohexadienole und Allylalkohole in Essigsäureanhydrid (*puriss., Fluka*), das 1 Vol-% 98proz. Schwefelsäure enthielt, umgesetzt.

2.1. **4-Allyl-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-ol (15)**. 2.1.1. **Nach Reduktion des Ketons 34**: Destillation bei 120°/0,03 Torr; Ausbeute an gereinigtem 15: 70%; im GC. zwei Pike (*syn/anti*) im Verhältnis 4:1. IR. (Film): 3320 (breit, OH), 1639 ( $\text{>C-CH}_2$ ), 915, 998 ( $\text{-CH=CH}_2$ ). - NMR.: 7,40–6,95 (m; 5 arom. H); 5,88 und 5,78 (2 s im Verhältnis 4:1; H an C(2) und C(3) in *syn*- bzw. *anti*-Form); 5,70–5,25 (m; H an C(2')); 5,10–4,80 (m; 2 H an C(3')); 4,20–3,90 (m; H an C(1)); 3,10 (br. s; OH); 2,52 und 2,32 (je ein d x d mit Feinstr.,  $J_{gem} = 14$  Hz,  $J_{1,2} = 6$  und 8 Hz; 2 H an C(1')); 2,0–1,1 (m; je 2 H an C(5) und C(6)). - MS.: 214 ( $M^+$ , <1), 173 (100), 155 (43), 128 (14), 115 (16), 91 (42).

$C_{15}H_{18}O$  (214,29) Ber. C 84,07 H 8,47% Gef. C 83,85 H 8,26%

2.1.2. **4-Allyl-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-yl-acetal (53)**. Umsetzung von 15 mit Essigsäureanhydrid in Pyridin lieferte 53. - IR. (Film): 1735 ( $\text{>C=O}$ , Ester), 1641 ( $\text{>C-CH}_2$ ), 1240, 1030 ( $\text{-C-O-}$ , Ester), 1000, 918 ( $\text{-CH=CH}_2$ ). - NMR.: 7,40–7,00 (m; 5 arom. H); 6,10–4,80 (m; je 1 H an C(1), C(2), C(3), C(2') und 2 H an C(3')); 2,70–2,20 (m; 2 H an C(1')); 1,98 und 1,94 (2 s; CH<sub>3</sub>COO- in *syn*- bzw. *anti*-Form); 1,90–1,20 (m; je 2 H an C(5) und C(6)). - MS.: 256 ( $M^+$ , nicht erkennbar), 215 (4), 196 (<1), 173 (2), 155 (100), 128 (9), 115 (10), 91 (9).

$C_{17}H_{20}O_2$  (256,34) Ber. C 79,65 H 7,86% Gef. C 79,95 H 7,69%

2.1.3. **Umlagerung des Cyclohexenols 15**. Nach einer Reihe von Vorversuchen erwiesen sich die folgenden Reaktionsbedingungen für die Umlagerung von 15 als besonders günstig: 100 mg (0,47 mmol) 15 wurden bei RT. mit 2,0 ml 98proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ac<sub>2</sub>O (1:99) versetzt und die Lösung 2 Std. unter Argon bei 20–25° gerührt. Dann versetzte man mit Wasser und extrahierte mehrmals mit Benzol. Die organische Phase wusch man mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung säurefrei,

schüttelte mit Wasser und trocknete über Kaliumcarbonat. Anschliessend reinigte man das Produkt durch präp. DC. (Pentan). Man erhielt nach Destillation bei 120°/0,01 Torr 30 mg (33%) im GC. einheitliches *4-Allyl-biphenyl* (**50**), das im Eisschrank erstarrte (Smp.  $\approx$  10–15°). **50** war in allen chromatographischen und spektroskopischen Eigenschaften identisch mit unabhängig synthetisiertem Material (vgl. 3.1.). – UV. (Äthanol):  $\lambda_{\max} = 251$  (log  $\epsilon = 4,30$ ). – IR. (Film): 1640 ( $\text{>C=C<}$ ), 1600, 1585, 1485 (Aromat), 995, 915 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). – NMR.: 7,55–7,05 (*m*; 9 arom. H); 6,15–5,75 ( $\delta \times \delta \times t$ ,  $J_{2',3'} = 17$  Hz (*trans*), 10 Hz (*cis*),  $J_{2',1'} = 6,5$  Hz; H an C(2')); 5,20–4,90 (*m*; 2 H an C(3')); 3,35 ( $\delta$  mit Feinstr.,  $J_{1',2'} = 6,5$  Hz; 2 H an C(1')). – MS.: 194 ( $M^+$ , 100) 178 (24), 165 (44), 152 (34), 115 (46), 91 (12).

2.1.4. *Umlagerung des Cyclohexenols 15 mit Biphenyl als Standard.* 10 mg **15** und eine entsprechende Menge Biphenyl wurden in Äther gelöst. Die mittels GC. bestimmte Zusammensetzung ergab 61,6% **15** und 38,4% Biphenyl. Der Äther wurde abgezogen und das Gemisch aus **15** und Biphenyl in 2,0 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ac}_2\text{O}$  1:99 bei 20–25° 4 Std. geführt. Die nach der Aufarbeitung mittels GC. bestimmte Zusammensetzung betrug: 11,3% **50** und 88,7% Biphenyl, d.h. die Ausbeute an **50** betrug 18,3%.

2.1.5. *Weitere Umlagerungen des Cyclohexenols 15.* Das *Biphenylderivat 50* wurde als einziges Produkt auch erhalten, wenn die Umlagerung von **15** unter vollständigem Luftausschluss im Hochvacuum ausgeführt wurde. Weiterhin bildete sich **50** auch beim Stehenlassen von **1** ( $\approx$  50 mg) in 98proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$  1:99 (2,0 ml) während 16 Std. bei 20–25°<sup>28)</sup>. Beim Stehenlassen von **15** in reiner Essigsäure trat keine Reaktion ein. Bei der Umlagerung von **15** in Essigsäureanhydrid, das 0,1–0,5% 98proz. Schwefelsäure enthielt, liessen sich nach 6 Std. neben **50** im GC. auch *syn/anti-53* nachweisen (**50/53**  $\approx$  1:1).

2.1.6. *Umlagerung des Cyclohexenylacetates 53.* 30 mg (0,12 mmol) **53** wurden in 2,0 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ac}_2\text{O}$  (1:99) gelöst und bei 20–25° 6 Std. geführt. Nach der Aufarbeitung liess sich im GC. nur **50** nachweisen.

2.2. *4-(2', 3', 3'-Trideuterio-allyl)-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-ol (d<sub>3</sub>-15).* – 2.2.1. *Reduktion des Ketons d<sub>3</sub>-34:* Aus 350 mg erhielt man 250 mg (71%) reines **d<sub>3</sub>-15**, das im GC. zwei Pike (*syn/anti*) im Verhältnis von 5,7:1 zeigte. – IR. (Film): 3320 (br., OH), 1648 ( $\text{>C=C<}$ ), keine Bande bei 915 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). – NMR.: 7,50–7,00 (*m*; 5 arom. H); 5,88 und 5,79 (2 *s* im Verhältnis 4,6:1; H an C(2) und C(3) in *syn*- bzw. *anti*-Form); 4,20–3,90 (*m*; H an C(1)); 2,58 (br. *s*; OH); 2,52 und 2,30 (je ein *d*,  $J_{\text{gem}} = 14$  Hz; 2 H an C(1')); 2,05–1,50 (*m*; je 2 H an C(5) und C(6)). Im Bereich von 5,7–4,8 (H an C(2') und an C(3')) waren keine integrierbaren Signale zu erkennen. – MS.: 217 ( $M^+$ , nicht erkennbar), 173 (100), 155 (85), 128 (42), 155 (58), 91 (75). Die Verbrennungsanalyse ergab 3,00 D/Molekül.

2.2.2. *Umlagerung des Cyclohexenols d<sub>3</sub>-15.* 100 mg (0,46 mmol) **d<sub>3</sub>-15** wurden wie unter 2.1.3. beschrieben umgelagert. Nach chromatographischer Reinigung und Destillation bei 120°/0,01 Torr erhielt man 20 mg (22%) im GC. einheitliches *4-(1', 1', 2'-Trideuterioallyl)-biphenyl* (**d<sub>3</sub>-50**). – IR. (Film): 1620 ( $\text{>C=C<}$ ), 1600, 1580, 1485 (Aromat), 915 ( $-\text{CD}=\text{CH}_2$ ). – NMR.: 7,60–7,00 (*m*; 9 arom. H); 5,04 (*s* mit Feinstr.; 2 H an C(3')). Unter Verwendung der 9 arom. H als Integrationsstandard (9 Integrationen) erhielt man für H an C(3') 1,904 H. Im Bereich von 3,35 ppm (H an C(1')) waren keine Rostprotonen integrierbar ( $< 0,1$  H). Ebenso konnte im Bereich von 6,15–5,75 (H an C(2')) kein H integriert werden. – MS.: 197 ( $M^+$ , 100) 196 (17), 180 (15), 167 (21), 152 (11), 120 (13), 117 (9). Die Verbrennungsanalyse lieferte 2,98 D/Molekül.

2.2.3. *Umlagerung des Cyclohexenols d<sub>3</sub>-15 mit Biphenyl als Standard.* Man verfuhr wie unter 2.1.4. für **15** beschrieben. Die mittels GC. bestimmte Zusammensetzung vor der Umlagerung betrug: 45,9% **d<sub>3</sub>-15** und 54,1% Biphenyl. Nach der Umlagerung erhielt man: 8,7% **d<sub>3</sub>-50** und 91,3% Biphenyl, d.h. die Ausbeute an **d<sub>3</sub>-50** betrug 19,0%.

2.3. *4-Crotyl-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-ol (17).* – 2.3.1. *Reduktion von 35:* Aus 2,0 g erhielt man nach Destillation bei 120°/0,01 Torr 2,0 g (99%) **17**, das im GC. drei Pike (1,5:1:1,3) zeigte, die auf *syn/anti*- und *trans, cis-17* zurückgeführt werden können. – IR.: 3600 und 3340 (OH, frei und geb.), 965 (*trans*,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ). – NMR.: 7,35–6,80 (*m*; 5 arom. H); 5,80 und 5,68 (2 *s* im Verhältnis 4,4:1; H an C(2) und C(3) in *syn*- bzw. *anti*-Form); 5,50–4,80 (*m*; je 1 H an C(2')

<sup>28)</sup> Bei 6stdg. Reaktionsdauer bildete sich als Hauptprodukt *syn/anti-53* neben Spuren von **50**.

und C(3')); 4,10-3,80 (*m*; H an C(1)); 3,34 (br. *s*; OH); 2,55-2,00 (*m*; 2 H an C(1')); 1,90-1,00 (*m*; je 2 H an C(5) und C(6); CH<sub>3</sub> an C(3')); 1,50 (*d* mit Feinstr.,  $J_{\text{CH}_3, \text{ar}} = 6 \text{ Hz}$ ; CH<sub>3</sub> an C(3')). - MS.: 228 ( $M^+$ , 4), 173 (100), 155 (51), 143 (10), 128 (16), 115 (17), 91 (46).

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O (228,33) Ber. C 84,16 H 8,82% Gef. C 83,95 H 9,06%

2.3.2. 4-Crotyl-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-yl-acetat (64). Umsetzung von 17 mit Essigsäureanhydrid in Pyridin lieferte 64. - IR. (Film): 1735 ( $>C=O$ , Ester), 1242, 1030 (Ester), 968 (*trans*,  $-CH=CH-$ ). - NMR.: 7,40-7,00 (*m*; 5 arom. H); 6,20-5,70 (*m*,  $J_{2,3} = 10 \text{ Hz}$ ; H an C(2) und C(3)); 5,60-4,90 (*m*; H an C(2') und C(3') sowie C(1)); 2,70-2,10 (*m*; 2 H an C(1')); 2,10-1,20 (*m*; je 2 H an C(5) und C(6), CH<sub>3</sub> in Acetatrest, CH<sub>3</sub> an C(3')); innerhalb dieses *m* erkennbar: 1,94 (*s*; CH<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>COO), 1,58 (*d* mit Feinstr.,  $J_{\text{CH}_3, \text{ar}} = 7 \text{ Hz}$ ; CH<sub>3</sub> an C(3')). - MS.: 270 ( $M^+$ , nicht erkennbar), 215 (3), 210 (6), 155 (100), 128 (15), 115 (24), 91 (18).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (270,37) Ber. C 79,96 H 8,20% Gef. C 79,76 H 7,90%

2.3.3. Umlagerung des Cyclohexenols 17: 650 mg (2,85 mmol) 17 wurden in 6,0 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ac<sub>2</sub>O (1:99) während 2 Std. bei 20-25° gerührt. Die Aufarbeitung des Ansatzes (vgl. 2.1.3.) ergab nach Destillation bei 110°/0,01 Torr 560 mg eines Gemisches, das laut GC. zu etwa 43% aus *syn*/*anti*-64 und zu etwa 57% aus *syn*/*anti*-5-(1'-Acetoxyäthyl)-1-phenyl-bicyclo[2.2.2]oct-2-en (*syn*/*anti*-65) bestand. Das Gemisch aus *syn*/*anti*-64 und -65 (560 mg) wurde in 6,0 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ac<sub>2</sub>O 1:99 gelöst und weitere 2,5 Std. bei 20-25° gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man nach Destillation bei 110°/0,01 Torr 480 mg im GC. einheitliches *syn*/*anti*-65 im Verhältnis von etwa 1:1,1; Ausbeute 62%. - IR. (Film): 1730 ( $>C=O$ , Ester), 1600, 1580, 1495 (Aromat), 1240 ( $-C-O-$ , Ester). - NMR.: 7,40-7,00 (*m*; 5 arom. H); 6,40-6,05 (*m*; je 1 H an C(2) und C(3)); 4,60-4,25 (*m*; H an C(1')); 2,60 (br. *s* mit Feinstr.; H an C(4)); 1,96 und 1,90 (2 *s*; CH<sub>3</sub> im Acetatrest in *syn*- und *anti*-Form); 2,00-1,00 (*m*; je 2 H an C(6), C(7) und C(8), H an C(5) sowie 3 H an C(2')); 1,14 und 1,05 (2 *d*,  $J_{2,1} = 6 \text{ Hz}$ ; 3 H an C(2') in *syn*- und *anti*-Form). - MS.: 270 ( $M^+$ , 13), 210 (33), 195 (4), 182 (73), 156 (100), 155 (51), 141 (12), 128 (13), 115 (16), 91 (23), 77 (21), 43 (90).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (270,37) Ber. C 79,96 H 8,20% Gef. C 79,68 H 8,02%

Wurde *syn*/*anti*-64 (vgl. 2.3.2.) unter den gleichen Bedingungen während 2 Std. bei 20-25° stehengelassen, so erhielt man laut GC. *syn*/*anti*-65 im Verhältnis von 1,2:1.

2.3.3.1. *syn*/*anti*-5-(1'-Hydroxyäthyl)-1-phenyl-bicyclo[2.2.2]oct-2-en (*syn*/*anti*-66). 60 mg (0,22 mmol) *syn*/*anti*-65 wurden in 5 ml Äther gelöst, unter Rühren tropfenweise mit einem Überschuss (etwa 50 mg) DIBAL in 5 ml Äther versetzt und 30 Min. bei 20-25° gehalten. Man versetzte das Gemisch zuerst mit Wasser, dann mit 2N Schwefelsäure und schüttelte mit Äther aus. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde das rohe *syn*/*anti*-66 bei 110°/0,01 Torr destilliert; Ausbeute 50 mg (98%). - IR. (Film): 3350 (OH), 1604, 1583, 1498 (Aromat). - NMR.: 7,50-7,00 (*m*; 5 arom. H); 6,50-6,10 (*m*; H an C(2) und C(3)); 3,60-2,50 (*m*; H an C(1') und C(4)); 2,20-1,30 (*m*; je 2 H an C(6), C(7), C(8), H an C(5) sowie OH); 1,09 (2 überlagerte *d*; 3 H an C(2') in *syn*- und *anti*-Form). - MS.: 228 ( $M^+$ , 14), 210 (10), 200 (5), 184 (7), 183 (6), 173 (12), 156 (100), 155 (57), 141 (8), 128 (10), 115 (13), 91 (23), 77 (20).

2.3.3.2. 5-Acetyl-1-phenyl-bicyclo[2.2.2]oct-2-en (67). 50 mg (0,22 mmol) *syn*/*anti*-66 wurden in 2 ml Aceton gelöst und unter Rühren mit 0,5 ml Jones-Reagens [58] versetzt. Nach 5 Min. gab man 10 ml Wasser hinzu und extrahierte mit Äther. Die Acetylverbindung 67 wurde durch Destillation bei 90°/0,01 Torr rein erhalten; Ausbeute 35 mg (70%). - IR. (Film): 1710 ( $>C=O$ ), 1604, 1582, 1495 (Aromat). - NMR.: 7,45-7,00 (*m*; 5 arom. H); 6,26 (*d* mit Feinstr.,  $J_{2,3} \approx 9 \text{ Hz}$ ; H an C(2)); 6,17 (*t*,  $J_{3,3} \approx J_{3,4} \approx 9 \text{ Hz}$ ; H an C(3)); 3,00 (br. *s* mit Feinstr.; H an C(4)); 2,70 (*d*  $\times$  *d*  $\times$  *d*, leicht überlagert,  $J_{5,6} \approx 6$  und  $8 \text{ Hz}$ ;  $J_{5,4} \approx 2 \text{ Hz}$ ; H an C(5)); 2,04 (*s*; CH<sub>3</sub> in Acetylrest); 2,00-1,40 (*m*; je 2 H an C(6), C(7) und C(8)). - MS.: 226 ( $M^+$ , 23), 198 (6), 183 (16), 156 (83), 155 (100), 141 (16), 128 (18), 115 (23), 91 (28), 77 (35).

Beim 17stdg. Erhitzen von 67 mit Deuteriumoxid in Dioxan auf 95° wurden H an C(5) und die Protonen der CH<sub>3</sub>-Gruppe im Acetylrest durch Deuterium ersetzt. Im NMR. fehlten die entsprechenden Signale bei 2,70 und 2,04. - MS.: 230 ( $M^+$ , 23), 202 (5), 184 (14), 156 (100), 155 (20), 141 (6), 128 (8), 115 (10), 91 (12), 77 (12).

2.3.3.3. 3-Acetyl-1-phenyl-bicyclo[2.2.2]octan (68). 100 mg (0,44 mmol) der Acetylverbindung 67 wurden in 30 ml Hexan in Gegenwart von 5proz. Pd/C unter Normaldruck hydriert. Man

erhielt 95 mg (95%) der hydrierten Verbindung **68**. - IR. (Film): 1710 ( $\text{>C=O}$ ), 1605, 1583, 1498 (Aromat). - NMR.: 7,35-6,90 (*m*; 5 arom. H); 2,85-2,60 (*m*; H an C(4)); 2,50-2,20 (*m*; H an C(3)); 2,06 (*s*;  $\text{CH}_3$  in Acetylgruppe); 1,90-1,40 (*m*; je 2 H an C(2), C(5), C(6), C(7) und C(8)). - MS.: 228 ( $M^+$ , 70), 185 (51), 158 (59), 157 (100), 156 (78), 143 (21), 129 (22), 115 (25), 91 (88).

2.3.3.4. *3-Aceloxy-1-phenyl-bicyclo[2.2.2]octan* (**69**). 150 mg (0,65 mmol) der Acetylverbindung **68** wurden in 10 ml Methylchlorid gelöst und die Lösung mit 120 mg (0,70  $\mu\text{mol}$ ) *m*-Chlorperbenzoesäure versetzt. Man rührte 16 Std. bei 20-25°, wusch die organische Phase mit ges. Natriumhydrogensulfid- und Natriumcarbonat-Lösung sowie Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Präp. DC. (Pentan/Äther 9:1) lieferte nach Destillation bei 105°/0,01 Torr 140 mg (87%) **69**. - IR. (Film): 1730 ( $\text{>C=O}$ , Ester), 1600, 1580, 1495 (Aromat), 1240, 1020 ( $\text{-C-O-Ester}$ ). - NMR.: 7,40-7,00 (*m*; 5 arom. H); 4,94 (*d* mit Feinstr.; H an C(3)); 2,45, 2,15 (*m*; H an C(4)); 1,96 (*s*;  $\text{CH}_3$  in Acetatrest); 2,15-1,50 (*m*; je 2 H an C(2), C(5), C(6), C(7) und C(8)). - MS.: 244 ( $M^+$ , 33), 202 (8), 184 (98), 156 (100), 155 (72), 143 (16), 130 (18), 129 (18), 128 (16), 115 (24), 91 (57).

2.3.3.5. *4-Phenyl-bicyclo[2.2.2]octan-2-ol* (**70**). 100 mg (0,41 mmol) des Acetats **69** wurden in 5 ml Äther mit einem molaren Überschuss von  $\text{LiAlH}_4$  reduziert und **70** nach der üblichen Aufarbeitung durch präp. DC. (Pentan/Äther 4:1) gewonnen. Umkristallisation aus Pentan ergab 77 mg (93%) **70** in farblosen Nadeln vom Smp. 105°. - IR.: 3620, 3400 (OH frei und geb.). - MS.: 202 ( $M^+$ , 45), 184 (36), 156 (32), 155 (61), 91 (94), 77 (100).

2.3.3.6. *4-Phenyl-bicyclo[2.2.2]octan-2-on* (**71**). 100 mg (0,49 mmol) des Alkohols **70** wurden wie unter 2.3.3.2. beschrieben mit Jones-Reagens in Aceton oxydiert und der Ansatz anschliessend aufgearbeitet. Umkristallisation aus Pentan/Äther ergab 87 mg (88%) **71** in farblosen Kristallen vom Smp. 84°. - IR.: 1728 ( $\text{>C=O}$ ). - NMR.: 7,35-7,00 (*m*; 5 arom. H); 2,42 (*s*; 2 H an C(5)); 2,27 (br. *s* mit Feinstr.; H an C(1)); 2,10-1,75 (schmales *m*; je 2 H an C(5), C(6), C(7) und C(8)). - MS.: 200 ( $M^+$ , 100), 172 (50), 157 (22), 156 (18), 143 (37), 130 (64), 129 (37), 115 (37), 91 (50). - Durch Umsetzung von **71** mit Toluol-4-sulfonsäurehydrazid in siedendem Methanol erhielt man das *p*-Tosylhydrazon von **71**, das nach Umkristallisation aus Benzol in farblosen Nadeln vom Smp. 178-179° anfiel.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	Ber. C 68,44	H 6,56	N 7,60	S 8,70%
(368,45)	Gef. „ 68,40	„ 6,47	„ 7,59	„ 8,25%

2.3.3.7. *1-Phenyl-bicyclo[2.2.2]octan* (**72**) (vgl. [28]). 20 mg (0,10 mmol) des Ketons **71** wurden mit 10 mg (0,20 mmol) Hydrizinhydrat, 1 ml 0,1*N* Natronlauge und 2 ml Diäthylenglykoldimethyläther im evakuierten Bombenrohr 2 Std. auf 195° gehalten. Anschliessend extrahierte man mit Pentan/Äther 4:1 und trocknete die organische Phase über Kaliumcarbonat. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Pentan umkristallisiert: Smp. 78° (Smp. 78-80° [28]). - IR. (in Klammern die Werte aus [28]): 2930 (2910), 2860 (2825), 1600 (1590), 1490 (1490), (755), 695 (695). - NMR.: 7,35-7,03 (7,35-7,03 [28]) (*m*; 5 arom. H); 1,74 (1,72-1,53 [28]) (br. *s*; 13 H). - MS.: 186 ( $M^+$ , 100), 157 (33), 143 (26), 130 (74), 129 (37), 115 (35), 104 (44), 91 (44).

2.4. *4-(2'-Methylallyl)-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-ol* (**18**). - 2.4.1. *Reduktion von 36*: Aus 400 mg (1,77 mmol) erhielt man nach Destillation bei 100°/0,01 Torr 370 mg (92%) **18**. - IR.: 3600 und 3360 (OH, frei und geb.), 1640 ( $\text{>C=C<}$ ), 893 ( $\text{>C=CH}_2$ ). - NMR.: 7,35-6,95 (*m*; 5 arom. H); 5,91 und 5,73 (2 *d* mit Feinstr.,  $J_{2,3} \approx 10$  Hz; H an C(2) und C(3)); 4,70 und 4,51 (2 *s* mit Feinstr.; 2 H an C(3')); 4,15-3,85 (*m*; H an C(1)); 3,15 (*s*; OH); 2,39 (*AB*-System,  $J_{gem} = 14$  Hz; 2 H an C(1')); 1,34 (*s*;  $\text{CH}_3$  an C(2')); 2,10-1,05 (*m*; je 2 H an C(5) und C(6)). Bei 6,00 und 5,80 waren zwei schwache *d* zu erkennen, die sehr wahrscheinlich zu H an C(2) und C(3) in *syn*- bzw. *anti*-**18** gehören. Ebenso war bei 2,42 ein zweites schwaches *AB*-System ( $J_{gem} = 14$  Hz) für 2 H an C(1') in *syn*- bzw. *anti*-**18** zu erkennen. - MS.: 228 ( $M^+$ , 5), 173 (100), 155 (45), 128 (16), 115 (19), 91 (63).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$ (228,33)	Ber. C 84,16	H 8,82%	Gef. C 84,43	H 8,60%
---	--------------	---------	--------------	---------

2.4.2. *4-(2'-Methylallyl)-4-phenyl-cyclohex-2-en-1-yl-acetat*. Umsetzung von **18** mit Essigsäureanhydrid in Pyridin lieferte das Acetat. - IR. (Film): 1730 ( $\text{>C=O}$ , Ester), 1645 ( $\text{>C=C<}$ ), 1240, 1030 ( $\text{-C-O-}$ , Ester), 898 ( $\text{>C=CH}_2$ ). - NMR.: 7,40-7,00 (*m*; 5 arom. H); 6,07 und 5,75 (2 *d* mit Feinstr.,  $J_{2,3} \approx 10$  Hz; H an C(2) und C(3)); 5,30-5,00 (*m*; H an C(1)); 4,69 und 4,50 (2 *s* mit Feinstr.; 2 H an C(3')); 2,42 (*AB*-System,  $J_{gem} = 14$  Hz; 2 H an C(1')); 1,95 und 1,90

(2 s im Verhältnis 1:4; CH<sub>3</sub> in Acetatrest in *syn*- und *anti*-Form); 1,31 (*s* mit Feinstr.; CH<sub>3</sub> an C(2')), 2,00–1,20 (*m*; je 2 H an C(5) und C(6)). – MS.: 270 (*M*<sup>+</sup>, nicht erkennbar) 215 (2), 210 (4), 155 (100), 128 (12), 115 (15), 91 (15).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (270,37) Ber. C 79,96 H 8,20% Gef. C 79,75 H 8,14%

2.4.3. *Versuche zur Umlagerung des Cyclohexenols 18 bzw. seines Acetats.* Das Cyclohexenol 18 wurde wie unter 2.1.3. beschrieben umgelagert. Es wurden keine Produkte isoliert. Das Acetat (*syn*-/*anti*-Gemisch) lieferte unter den Umlagerungsbedingungen ebenfalls keine Produkte. In beiden Fällen wurden die Edukte langsam zerstört.

2.5.4. **4-Diphenyl-cyclohex-2-en-1-ol (19)** (vgl. [59]). – 2.5.1. *Herstellung.* Man erhielt 19 aus dem entsprechenden Enon durch die übliche Reduktion in 89% Ausbeute. Nach Umkristallisation aus Äthanol schmolz 19 bei 104–105°. – IR.: 3600, 3280 (OH, frei und geb.), 1598, 1580, 1490 (Aromat). – NMR.: 7,40–7,00 (schmales *m*; 10 arom. H); 6,05 (br. *d*, *J*<sub>3,2</sub> = 10 Hz; H an C(3)); 5,83 (*d* × *d*, *J*<sub>2,3</sub> = 10 Hz, *J*<sub>2,1</sub> = 3 Hz; H an C(2)); 4,20 4,00 (*m*; H an C(1)); 2,80 (*s*; OH); 2,55–1,40 (*m*; je 2 H an C(5) und C(6)). – MS. (vgl. [59]): 250 (*M*<sup>+</sup>, 24), 232 (20), 207 (88), 165 (35), 159 (40), 146 (100), 128 (32), 115 (55), 91 (65).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O (250,34) Ber. C 86,36 H 7,24% Gef. C 86,51 H 7,25%

2.5.2. **4,4-Diphenyl-cyclohex-2-en-1-yl-acetat (55).** Man bereitete 55 in der üblichen Weise aus dem Enol 19 und reinigte es durch präp. DC. und anschließende Destillation im Hochvacuum (120°/0,01 Torr). – IR.: 1730 (>C=O, Ester), 1600, 1492 (Aromat), 1238, 1028 (—C—O—, Ester). – NMR.: 7,40–7,00 (schmales *m*; 10 arom. H); 6,20 (br. *d*, *J*<sub>3,2</sub> = 10 Hz; H an C(3)); 5,87 (*d* × *d*, *J*<sub>2,3</sub> = 10 Hz, *J*<sub>2,1</sub> = 3 Hz; H an C(2)); 5,30–5,10 (*m*; H an C(1)); 2,45–2,20 (*m*; 2 H an C(6)); 1,93 (*s*; CH<sub>3</sub> in Acetatrest), 1,90–1,50 (*m*; 2 H an C(5)). – MS.: 292 (*M*<sup>+</sup>, 10), 250 (12), 232 (100), 155 (31), 128 (20), 115 (20), 91 (40).

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (292,37) Ber. C 82,16 H 6,89% Gef. C 82,20 H 7,10%

2.5.3. *Umlagerung des Cyclohexenols 19.* 100 mg (0,4 mmol) 19 wurden wie unter 2.1.3. beschrieben während 5 Std. bei 20–25° umgelagert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man in 48% Ausbeute ein, laut GC., etwa (1:1)-Gemisch aus *o*-Terphenyl (56) und 2,3-Diphenyl-cyclohexa-1,4-dien (57). Der GC.-Vergleich mit authentischen Proben ergab, dass weder *m*- noch *p*-Terphenyl im Gemisch vorhanden waren (Nachweisbarkeitsgrenze: ~0,3%). Durch präp. DC. (Pentan) liessen sich beide Reaktionsprodukte in reiner Form gewinnen.

*o*-Terphenyl (56) wurde aufgrund des Vergleichs seiner spektroskopischen Daten mit einer authentischen Probe (EGA, Chemie KG) identifiziert. Der Misch-Smp. (57–58°) zeigte keine Depression.

2,3-Diphenyl-cyclohexa-1,4-dien (57). Smp.: 45°. – UV. (Hexan): λ<sub>max</sub> 245 (3,88), 315 (2,95); λ<sub>min</sub> 294 (2,82) nm (log *s*). – IR. (Film): 2870, 2845, 2810 (aliph. C—H), 1632 (>C=C<) 1600, 1487, 1450, 1442 (Aromat). – NMR.: 7,05 (br. *s* mit Feinstr.; 10 arom. H); 6,08 (*t*-artiges *m*; H an C(1)); 5,75 (*m*, schwach erkennbares AB-System; je 1 H an C(4) und C(5)); 4,45–4,25 (*m*; H an C(3)); 3,05–2,85 (*m*; 2 H an C(6)). – MS.: 232 (*M*<sup>+</sup>, 100), 155 (18), 154 (20), 141 (24), 128 (19), 115 (18), 91 (39).

Lies man 19 wie oben beschrieben bei 0° während 2 Std. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ac<sub>2</sub>O 1:99 reagieren, so konnten neben 57 (62,5%) und 55 (28,4%) noch 2,9% *o*-Terphenyl (56) sowie zwei nicht identifizierte Produkte in Mengen von 5,1% und 1,2% nachgewiesen werden. Das Acetat 55 wurde aus dem Gemisch durch präp. DC. (Pentan) isoliert. Es war identisch mit der auf unabhängigem Wege (vgl. 2.5.2.) hergestellten Verbindung. Sowohl 55 als auch 57 wurden unter den oben genannten Reaktionsbedingungen in *o*-Terphenyl (56) umgewandelt.

2.6. **4-Allyl-4-methyl-cyclohex-2-en-1-ol (16).** · 2.6.1. *Reduktion des Cyclohexenons 37:* Man erhielt 16 nach Destillation bei 50°/0,01 Torr in 77% Ausbeute. Im GC. liess sich ein *syn*-/*anti*-16-Verhältnis von 1:1,3 bestimmen. – IR. (Film): 3330 (OH), 1640 (>C=C<), 990, 910 (—CH=CH<sub>2</sub>). – NMR.: 6,00–5,30 (*m*; je ein H an C(2), C(3) und C(2')); 5,10–4,80 (*m*; 2 H an C(3')); 4,22 (*s*; OH); 4,00 (*m*; H an C(1)); 2,10–1,00 (*m*; je 2 H an C(5), C(6) und C(1')); 0,98 und 0,92 (2 *s*; CH<sub>3</sub> an C(4) in *syn*- und *anti*-16; Verhältnis 1:1,24). – MS.: 152 (*M*<sup>+</sup>, < 5), 111 (100), 93 (78), 81 (28), 41 (74).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O (152,23) Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,63 H 10,68%

2.6.2. *4-Allyl-4-methyl-cyclohex-2-en-1-yl-acetat* (**60**). In üblicher Weise (Pyridin/ $\text{Ac}_2\text{O}$ ) erbielt man aus **16** das Acetat **60** in 82% Ausbeute und einem *syn-anti-60* Verhältnis von 1:1,3 (GC.). Es wurde bei  $80^\circ/0,1$  Torr destilliert. — IR. (Film): 1735 ( $\text{>C=O}$ ), 1643 ( $\text{>C=C<}$ ), 1242, 1030 ( $\text{—C—O—}$ , Ester), 918 ( $\text{—CH=CH}_2$ ). — NMR.: 5,95–5,50 (*m*; je ein H an C(3), C(2) und C(2')); 5,20–4,85 (*m*; 2 H an C(3'), H an C(1)); 2,20–1,30 (*m*; je 2 H an C(5), C(6) und C(1')); 1,96 (*s*;  $\text{CH}_3$  im Acetatrest); 1,02 und 0,96 (*s*;  $\text{CH}_3$  an C(4) in *syn-* und *anti-60*; Verhältnis 1:1,5). — MS.: 194 ( $M^+$ , nicht erkennbar), 134 (9), 111 (9), 93 (100), 77 (20).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (194,27) Ber. C 74,19 H 9,33% Gef. C 74,30 H 9,44%

2.6.3. *4-Allyl-4-methyl-cyclohex-2-en-1-yl-(3,5-dinitrobenzoat)* (**61**). 238 mg (1,56 mmol) **16** wurden in 3 ml Pyridin unter Eiskühlung mit 957 mg (4,2 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid umgesetzt. Nach 24stdg. Reaktionsdauer bei  $20^\circ$  wurde wie üblich aufgearbeitet. **61** wurde aus Hexan umkristallisiert. Man erhielt 364 mg (67%) *syn-anti-61*-Gemisch vom Smp.  $39-40^\circ$ . — IR.: 1730 ( $\text{>C=O}$ , Ester), 1630 ( $\text{>C=C<}$ ), 1545, 1345 ( $\text{—NO}_2$ ), 1275, 1170 ( $\text{—C—O—}$ , Ester), 992, 917 ( $\text{—CH—CH}_2$ ). — NMR.: 9,20–9,00 (*m*; 3 arom. H); 5,85–5,30 (*m*; je 1 H an C(3), C(2) und C(2')); 5,20–4,90 (*m*; 2 H an C(3'), H an C(1)); 2,25–1,35 (*m*; je 2 H an C(5), C(6) und C(1')); 1,10 und 1,04 (*s*;  $\text{CH}_3$  an C(4) in *syn-* und *anti-61*; Verhältnis 1:1,16). — MS.: 347 ( $M^+$ , nicht erkennbar), 305 (< 1), 195 (13), 149 (9), 134 (4), 103 (3), 93 (100), 75 (16).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8$  (346,33) Ber. C 58,95 H 5,23% Gef. C 58,74 H 4,94%

2.6.4. *Umlagerung des Cyclohexenols 16*. 300 mg (1,97 mmol) wurden wie unter 2.1.3. beschrieben während 1 Std. bei  $20-25^\circ$  umgelagert. Man isolierte nach der üblichen Aufarbeitung und präp. DC. (Pentan) 78 mg (30%) *4-Allyltoluol* (**6**) und 150 mg (39%) des *Acetats 60* (*syn-anti-60* im Verhältnis 1,0:1,15). Beide Substanzen wurden durch Destillation gereinigt und durch spektralen und GC.-Vergleich mit authentischen Proben (vgl. [3] und 2.6.2.) identifiziert.

Durch GC.-Vergleich konnte gezeigt werden, dass das Acetat **60** unter den Umlagerungsbedingungen des Cyclohexenols **16** ebenfalls in **6** umgewandelt wurde.

2.6.5. *Acetolyse des Dinitrobenzoats 61*. 8,6 mg (0,025 mmol) **61** wurden in 2,5 ml frisch destillierter Essigsäure gelöst, mit 2,1 mg wasserfreiem Natriumacetat versetzt und 6 Std. bei  $118^\circ$  unter Rückfluss gekocht. Danach setzte man 3,7 mg Cyclohex-2-enyl-acetat als GC.-Standard zu und arbeitete wie üblich auf. Die Ausbeute an Acetatgemisch betrug 90%. Im GC. traten 4 Pike in Anteilen von 6,0, 7,0, 45,0 und 42,0% (geordnet nach steigender Retentionszeit) auf. Durch Zumischen konnte im GC. gezeigt werden, dass es sich bei den beiden Hauptprodukten um *syn-* und *anti-60* handelte. Die beiden Nebenprodukte (6,0 und 7,0%) stellen wahrscheinlich *syn-* und *anti-6-Allyl-6-methyl-cyclohex-2-en-1-yl-acetat* (*syn-* und *anti-62*) dar.

Aus einem präparativen Ansatz erhielt man ein Acetatgemisch, das folgendes NMR.-Spektrum zeigte: 6,05–5,50 (*m*; 3 H); 5,20–4,80 (*m*; 3 H); 1,98 (*s*; 3 H); 2,18–1,40 (*m*; 6 H); 1,03 und 0,96 (*s*;  $\text{CH}_3$  an C(4) in *syn-* und *anti-60*). Zwei weitere *s* bei 1,28 und 0,91 (Verhältnis ca. 1:0,6) können  $\text{CH}_3$  an C(6) in *syn-* und *anti-62* zugeordnet werden.

2.6.6. *Hydrolyse des Dinitrobenzoats 61*. 8,0 mg (0,023 mmol) **61** wurden in 2,6 ml 80proz. wässrigem Aceton gelöst und im abgeschmolzenen Bombenrohr während 24 Std. auf  $100^\circ$  erhitzt. Man setzte 1,7 mg Cyclohex-2-en-1-ol als GC.-Standard zu, destillierte das Aceton ab und extrahierte mit Pentan. Man erhielt laut GC. 90,5% eines Gemisches aus 4 Substanzen in Anteilen von 8,2, 9,0, 41,5 und 41,3%. Durch GC.-Vergleich konnten die beiden Hauptprodukte als *syn-* und *anti-16* identifiziert werden. Bei den Nebenprodukten handelte es sich wahrscheinlich um *syn-* und *anti-6-Allyl-6-methyl-cyclohex-2-en-1-ol* (*syn-* und *anti-63*).

Das aus einem präparativen Ansatz isolierte Produktgemisch zeigte folgendes NMR.-Spektrum: 6,00–5,30 (*m*; 3 H); 5,15–4,80 (*m*; 2 H); 4,02, 3,78 und 3,64 (*m*); 2,40 (br. *s*; OH); 2,10–1,25 (*m*; 6 H); 0,98 und 0,93 (*s*;  $\text{CH}_3$  an C(4) in *syn-* und *anti-16*). Zwei weitere *s* bei 1,40 und 0,89 (Verhältnis ca. 1:1) können  $\text{CH}_3$  an C(6) in *syn-* und *anti-63* zugeordnet werden.

2.7. *4-Allyl-4-phenyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ol* (**20**). — 2.7.1. *Reduktion des entsprechenden Dienons 41*: 60 mg wurden in üblicher Weise reduziert (vgl. auch [3]) und nach Aufarbeitung und präp. DC. im Hochvacuum von Lösungsmittelresten befreit; Ausbeute 94%. Das Dienol **20** zeigte in DC. (Pentan/Äther 8:2) nur einen Fleck. — IR. (Film): 3300 (OH), 1640 ( $\text{>C=C<}$ ), 1598, 1490, 1445 (Aromat), 1010, 910 ( $\text{—CH=CH}_2$ ). — NMR.: 7,4–7,0 (*m*; 5 arom. H); 6,0–5,4 (*m*; je 1 H an C(2), C(3), C(5), C(6) und C(2')); 5,1–4,8 (*m*; 2 H an C(3')); 4,38 (br. *s*; H an C(1)); 2,52 (*d* mit

Feinstr.,  $J = 6$  Hz; 2 H an C(1')); 2,20 (s; OH). Schwache Signale im Bereich von 1,9–0,8 zeigten geringe Mengen Dienol mit aushydrirter Allyl-Seitenkette an. Ein Hinweis auf das Vorliegen von *syn-anti*-Isomeren konnte aus den spektralen Daten nicht erhalten werden. Das Dienol **20** wurde ohne weitere Reinigung für die säurekatalysierte Umlagerung eingesetzt.

2.7.2. *Umlagerung des Cyclohexadienols 20*. 30 mg (0,14 mmol) **20** wurden wie üblich in 2 ml  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  99:1 während 2 Std. geführt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Produktgemisch im GC. mit authentischen Materialien (vgl. 3.1., 3.2. und 3.3.) verglichen. Man identifizierte *Biphenyl*, 2-, 3- und 4-Allyl-biphenyl (**51**, **52** bzw. **50**) im Verhältnis von 2,6:4,6:1,3:1,0. Führt man die Umlagerung von **20** bei 0° durch, so betrug das Verhältnis der Produkte 1,2:2,9:1,0:2,5. Die Identität der Produkte wurde an zwei verschiedenen Glaskapillarkolonnen (XE60 und F50) und bei zwei verschiedenen Temperaturen sichergestellt. Die Allylbiphenyle waren unter den Umlagerungsbedingungen stabil.

2.8. *4-Benzyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ol (21)*. 2.8.1. *Reduktion des Cyclohexenons 40*: 180 mg (0,91 mmol) wurden in üblicher Weise behandelt und die *syn-anti*-Isomeren des entstandenen Dienols **21** durch präp. DC. (Pentan/Äther 4:1) aufgetrennt. Vom schneller laufenden Isomeren ( $R_f = 0,43$ ) erhielt man nach Trocknung im Hochvacuum 56 mg (31%) und vom langsamer laufenden Isomeren ( $R_f = 0,32$ ) 59 mg (32%).

Dienol **21** mit  $R_f = 0,43$  (Kieselgel; Pentan/Äther 4:1). - IR. (Film): 3540, 3340 (OH), 1675 ( $\text{>C=C<}$ ), 1605, 1491, 1450 (Aromat). - NMR.: 7,30–6,80 (m; 5 arom. H); 5,75–5,60 (schmales m; je 1 H an C(2), C(3), C(5) und C(6)); 4,00 (br. s; H an C(1)); 2,60 (s; 2 H an C( $\alpha$ )); 1,14 (s;  $\text{CH}_3$  an C(4)); OH nicht erkennbar.

Dienol **21** mit  $R_f = 0,32$  (Kieselgel; Pentan/Äther 4:1). - IR. (Film): 3320 (OH), 1675 ( $\text{>C=C<}$ ), 1605, 1491, 1450 (Aromat). - NMR.: 7,30–6,85 (m; 5 arom. H); 5,90–5,30 (m; je 1 H an C(2), C(3), C(5) und C(6)); 2,54 (s; 2 H an C( $\alpha$ )); 2,08 (br. s; OH), 1,06 (s;  $\text{CH}_3$  an C(4)).

2.8.2. *Umlagerung der beiden isomeren Cyclohexadienole 21*. Die Dienole **21** mit  $R_f = 0,43$  (56 mg) und 0,32 (59 mg) wurden unter gleichen Bedingungen bei 25° in je 2 ml  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  99:1 während 2 Std. gerührt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 25 mg (49%) bzw. 22 mg (41%) Reaktionsgemisch, das in beiden Fällen laut GC. aus 92,7% 2-Benzyltoluol (**97**) und 7,3% 4-Benzyltoluol (**98**) bestand. Die Identifizierung von **97** und **98** erfolgte mit authentischen Vergleichssubstanzen (vgl. 3.4. und 3.5.) aufgrund der Retentionszeiten im GC. und der NMR.-Spektren der Reaktionsgemische.

2.9. *5-Methyl-5-phenyl-octa-3,7-dien-2-ol (22)*. 2.9.1. *Reduktion des Dienons 43* in üblicher Weise (vgl. 2.) und Destillation bei 110°/0,01 Torr ergab aus 5,4 g (25 mmol) **43** in 92% Ausbeute den Allylalkohol **22**. Im GC. zeigte **22** nur einen Pik. - IR. (Film): 3340 (OH), 1640 ( $\text{>C=C<}$ ), 995, 980, 941 und 915 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$  und *trans*,  $-\text{C}=\text{CH}-$ ). - NMR. (60 MHz): 7,45–6,95 (br. s mit Feinstr.; 5 arom. H); 6,0–5,15 (m; je ein H an C(3), C(4) und C(7)); 5,15–4,70 (m; 2 H an C(8)), 4,20 (qi,  $J_{2,1} \approx J_{2,3} \approx 6$  Hz; H an C(2)); 3,41 (br. s; OH); 2,47 (d,  $J_{6,7} = 6,6$  Hz; 2 H an C(6)); 1,32 (s;  $\text{CH}_3$  an C(5)); 1,18 (d;  $f_{1,2} = 6$  Hz; 3 H an C(1)).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$  (216,32) Ber. C 83,28 H 9,31% Gef. C 83,79 H 9,49%

2.9.2. *5-Methyl-5-phenyl-octa-3,7-dien-2-yl-acetat (73)*. Der Allylalkohol **22** wurde in üblicher Weise in Pyridin mit Essigsäureanhydrid zum Acetat **73** umgesetzt. - IR. (Film): 1732 ( $\text{>C=O}$ , Ester), 1640 ( $\text{>C=C<}$ ), 1235, 1040 ( $-\text{C}-\text{O}-$ , Ester), 995, 980, 950 und 913 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$  und *trans*,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ). - NMR.: 7,40–7,00 (br. s; 5 arom. H); 6,10–5,15 (m; je 1 H an C(2), C(3), C(4) und C(7)); 5,15–4,80 (m; 2 H an C(8)); 2,52 (d,  $J_{6,7} = 7$  Hz; 2 H an C(6)); 1,98 (s;  $\text{CH}_3$  im Acetatrest); 1,35 (s;  $\text{CH}_3$  an C(5)); 1,32 (d,  $J_{1,2} = 6$  Hz; 3 H an C(1)).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (258,36) Ber. C 79,03 H 8,58% Gef. C 78,82 H 8,55%

2.9.3. *Versuch der Umlagerung des Allylalkohols 22*. 1,00 g (4,6 mmol) **22** wurden in 3 ml  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  99:1 gelöst und 5 Std. bei 0° gerührt. Die übliche Aufarbeitung ergab in 50% Ausbeute ein Reaktionsgemisch, in welchem sich drei Produkte im Verhältnis von 3,1:1:13,3 im GC. (geordnet nach steigender Retentionszeit) nachweisen liess. Durch präp. DC. (Pentan/Äther 19:1) konnten die Produkte mit der grössten und mit der kleinsten Retentionszeit isoliert werden. Ersteres stellte das Acetat **73** dar und letzteres 5-Methyl-5-phenyl-octa-1,3,7-trien (**74**).

Trien **74**: IR. (Film): 1640 ( $\text{>C=C<}$ ), 1603, 1495, 1445 (Aromat), 1005, 965, 912 und 900 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ , *trans*,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ). - NMR.: 7,10–6,60 (m; 5 arom. H); 6,25–5,00 (m; je 1 H an C(2),

C(3), C(4) und C(7)); 5,00–4,40 (*m*; je 2 H an C(1) und C(8)); 2,26 (*d* mit Feinstr.,  $J \approx 7$  Hz; 2 H an C(6)); 1,13 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(5)). – Das Trien **74** wurde auch erhalten, wenn man **22** in Pyridin mit *p*-Toluolsulfonylchlorid bei 0° 16 Std. rührte.

2.10. **5,5-Dimethyl-octa-3,7-dien-2-ol (23)**. – 2.10.1. *Reduktion des Ketons 44* in üblicher Weise (vgl. 2. und [3]); die Destillation bei 50°/0,01 Torr gab den Allylkohol **23** in 76% Ausbeute. – IR. (Film): 3335 (OH), 1642 ( $\text{>C=C<}$ ), 1385, 1365 ( $\text{>C(CH}_3)_2$ ), 996, 973, 945 und 912 (–CH=CH<sub>2</sub> und *trans*, –CH=CH–). – NMR. (60 MHz): 6,05 5,25 (*m*; je 1 H an C(3), C(4) und C(7)); 5,25–4,70 (*m*; 2 H an C(8)); 4,15 (*d*  $\times$  *q*, schwach aufgelöst,  $J_{2,1} \approx J_{2,2} \approx 6$  Hz; H an C(2)); 3,57 (*s*; OH); 2,00 (*d* mit Feinstr.,  $J_{6,7} = 7$  Hz; 2 H an C(6)), 1,20 (*d*,  $J_{1,2} = 6,3$  Hz; 3 H an C(1)); 0,98 (*s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(5)).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O (154,25) Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,43 H 11,33%

2.10.2. **5,5-Dimethyl-octa-3,7-dien-2-yl-acetat (75)**. Umsetzung des Allylkohols **23** mit Pyridin/Essigsäureanhydrid ergab das Acetat **75**, das bei 60°/0,01 Torr destilliert wurde. – IR. (Film): 1733 ( $\text{>C=O}$ , Ester), 1641 ( $\text{>C=C<}$ ), 1238, 1040 (–C–O–, Ester), 998, 972, 950 und 912 (–CH=CH<sub>2</sub> und *trans*, –CH=CH–). – NMR.: 5,90 5,10 (*m*; je 1 H an C(2), C(3), C(4) und C(7)); 5,10–4,80 (*m*; 2 H an C(8)); 2,15–1,90 (*m*; 2 H an C(6) sowie CH<sub>3</sub> im Acetatrest); 1,25 (*d* mit Feinstr.,  $J_{1,2} \approx 6$  Hz; 3 H an C(1)); 0,98 (*s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(5)).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (196,29) Ber. C 73,42 H 10,27% Gef. C 73,34 H 10,24%

2.10.3. *Versuch der Umlagerung des Allylkohols 23*. 2,00 g (13 mmol) **23** wurden in 6 ml Ac<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 99:1 bei 0° 3 Std. gerührt. Nach der Aufarbeitung erhielt man in 50% Ausbeute ein Reaktionsgemisch, das laut GC. aus einem Hauptprodukt (95%) und einem Nebenprodukt (5%) mit wesentlich kleinerer Retentionszeit bestand.

Das Hauptprodukt, **5,5-Dimethyl-octa-3,7-dien-2-yl-acetat (75)**, konnte durch präp. DC. (Pentan/Äther 19:1) isoliert werden. Es enthält laut GC. ein Nebenprodukt. Das IR. war nahezu identisch mit demjenigen von reinem **75**; im NMR. traten alle Signale von **75** auf. Zusätzlich fanden sich noch Signale von **5,5-Dimethyl-octa-2,7-dien-4-yl-acetat (78)**: 2,05 (CH<sub>3</sub>COO); 1,72 (*d*,  $J \approx 6$  Hz; CH<sub>3</sub> an C(2)); 0,86 und 0,83 (2 *s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(5)). Aufgrund der Integration bestand das Präparat aus ca. 81% **75** und 19% **78**.

Das Nebenprodukt mit sehr kurzer GC.-Retentionszeit in bezug auf **75** konnte ebenfalls durch präp. DC. (Pentan/Äther 19:1) isoliert werden. Es stellte **5,5-Dimethyl-octa-1,3,7-trien (76)** dar. – IR.: 1640 ( $\text{>C=C<}$ ), 1384, 1364 ( $\text{>C(CH}_3)_2$ ), 992, 972, 915 (–CH=CH<sub>2</sub> und *trans*, –CH=CH–). – NMR.: 6,40–5,50 (*m*; je 1 H an C(2), C(3), C(4) und C(7)); 5,15–4,80 (*m*; je 2 H an C(1) und C(8)); 2,03 (*d* mit Feinstr.,  $J_{6,7} \approx 6$  Hz; 2 H an C(6)); 1,01 (*s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(5)). – Das Olefin **76** entstand auch, wenn **23** in Pyridin mit *p*-Toluolsulfonylchlorid bei 0° während 16 Std. gerührt wurde.

2.11. **4,4-Dimethyl-hepta-1,6-dien-3-ol (24)**. – 2.11.1. *Herstellung aus 2,2-Dimethyl-pent-4-en-ol (46)*. 10,0 g (0,08 mol) **46** wurden in 12 ml trockenem Äther gelöst und zu 54 ml Vinylmagnesiumchlorid-Lösung in Tetrahydrofuran (THF) (0,112 mol Vinylmagnesiumchlorid; hergestellt aus Vinylchlorid und Magnesium in THF [60]) getropft. Anschliessend wurde die Lösung 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde unter Eiskühlung mit 12 ml Eiswasser hydrolysiert und so viel ges. Ammoniumchloridlösung zugegeben, bis der Niederschlag aufgelöst war. Die wässrige Phase wurde 2mal mit Äther extrahiert, die vereinigten organischen Phasen 2mal mit ges. Natriumhydrogensulfid-Lösung, 2mal mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 2mal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren von Äther und THF wurde **24** bei 70°/17 Torr fraktioniert. Man erhielt 7,0 g (78,5%) reines **24**. – IR. (Film): 3430 (geb. OH), 1643 ( $\text{>C=C<}$ ), 1034 ( $\text{>C-O-}$ ), 995, 920 (–CH=CH<sub>2</sub>). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3620 (freies OH). – NMR. (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): 6,15–5,35 (*m*; 2 H an C(2) und C(6)); 5,25–4,65 (*m*; 4 H an C(1) und C(7)); 3,70 (*d* mit Feinstr.,  $J_{3,2} = 6,5$  Hz; H an C(3)); 1,96 (*d* mit Feinstr.,  $J_{5,6} = 7$  Hz; 2 H an C(5)); 1,63 (*s*; OH); 0,83 (*s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(4)). – MS.: 140 (*M*<sup>+</sup>; nicht erkennbar), 83 (48), 82 (34), 69 (10), 67 (16), 57 (31), 55 (100), 41 (70).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O (140,22) Ber. C 77,08 H 11,50% Gef. C 76,88 H 11,44%

2.11.2. **1,4-Dimethyl-hepta-1,6-dien-3-yl-tosylat (79)**. 1,4 g (0,01 mol) **24** wurden in 4 ml trockenem Pyridin gelöst und unter Rühren bei –20° portionenweise mit 2,1 g (0,011 mol)



*p*-Toluolsulfonylchlorid versetzt. Man rührte 36 Std. bei 0° und gab dann 1,5 ml Eiswasser zu. Nach 1 Std. Rühren bei 0° gab man das Reaktionsgemisch in 5 ml Eiswasser und säuerte mit 50proz. Schwefelsäure an (Umschlag von Kongorot). Es wurde 3mal mit Äther extrahiert und die vereinigten organischen Phasen 2mal mit je 3 ml 1proz. Schwefelsäure, 1mal mit 3,5 ml Wasser, 2mal mit je 3 ml 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 2mal mit je 3,5 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Anschliessend wurde der Äther bei 20° abdestilliert und olefinische Zersetzungsprodukte im Hochvacuum während 2 Std. unter Verwendung einer mit Stickstoff beschickten Kapillare abgezogen. Das Produkt wurde wegen seiner Empfindlichkeit nicht weiter gereinigt; Ausbeute 1,93 g (65%). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 1642 ( $\text{>C=C<}$ ), 1602, 1500 (Aromat), 1366, 1185, 1174 ( $-\text{O}-\text{SO}_2-$ ), 994, 914 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). NMR.: 7,58 und 7,12 (je ein *d*, AA'BB'-System des Tosylrestes,  $J_{A,B} = J_{A',B'} = 8$  Hz); 6,1, 4,7 (*m*; 6 H an C(1), C(2), C(6) und C(7)); 4,55 (*d*,  $J_{3,4} = 7$  Hz; H an C(3)); 2,17 (*s*; CH<sub>3</sub> im Tosylrest); 1,95 (*d* mit Feinstr.,  $J_{5,6} = 7$  Hz; 2 H an C(5)); 0,83 und 0,73 (je ein *s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(4)).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>S (294,41) Ber. C 65,27 H 7,53 S 10,89% Gef. C 65,11 H 7,50 S 10,61%

2.11.3. 4,4-Dimethyl-hepta-1,6-dien-3-yl-acetat (80). 140 mg (1,00 mmol) **24** wurden in 3 ml trockenem Pyridin gelöst und mit 112 mg (1,10 mmol) Essigsäureanhydrid versetzt. Man rührte das Gemisch über Nacht bei 100°; anschliessend goss man es in Eiswasser und säuerte mit 50proz. Schwefelsäure an. Die wässrige Phase wurde 2mal mit Äther extrahiert und die vereinigten Ätherphasen wurden 2mal mit 1proz. Schwefelsäure, 1mal mit Wasser, 2mal mit 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 2mal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers reinigte man das Acetat **80** durch präp. DC. Es war noch mit einem nicht identifizierten Nebenprodukt verunreinigt; Ausbeute an Rohprodukt: 144 mg (79%). - IR. (Film): 1737 ( $-\text{CO}-$ ), 1644 ( $\text{>C=C<}$ ), 1235 ( $-\text{COO}-$ ), 992, 918 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). - NMR.: 6,1-4,7 (*m*; 7 H an C(1), C(2), C(3), C(6) und C(7)); 1,98 (*d* mit Feinstr.; 2 H an C(5)); 1,96 (*s*; CH<sub>3</sub> des Acetatrestes); 0,87 (*s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(4)).

2.11.4. trans-4,4-Dimethyl-hepta-2,6-dien-1-yl-acetat (83). 2.11.4.1. trans-1-Chlor-4,4-dimethyl-hepta-2,6-dien. 467 mg (3,33 mmol) 4,4-Dimethyl-hepta-1,6-dien-3-ol (**24**) wurden in 3,0 ml Pyridin gelöst, bei -20° mit 502 mg (3,66 mmol) Thionylchlorid versetzt, und die Lösung über Nacht bei 0° gerührt. Dann wurde sie auf Eiswasser gegeben und mit 50proz. Schwefelsäure angesäuert. Die wässrige Phase wurde 2mal mit Äther extrahiert und die vereinigten Ätherphasen wurden nacheinander 2mal mit 1proz. Schwefelsäure, 1mal mit Wasser, 2mal mit 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 2mal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde die Chlorverbindung durch präp. DC. gereinigt; Ausbeute: 210 mg (34,5%). - IR. (Film): 1641 ( $\text{>C=C<}$ ), 1248, 684 ( $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 993, 913 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 967 (*trans*,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ). - NMR.: 6,05-4,65 (*m*; 5 H an C(2), C(3), C(6) und C(7)); 3,93 (*d*,  $J_{1,2} = 6$  Hz; 2 H an C(1)); 2,00 (*d*,  $J_{5,6} = 6,5$  Hz; 2 H an C(5)); 1,00 (*s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(4)).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl (158,67) Ber. C 68,12 H 9,52 Cl 22,34% Gef. C 67,80 H 9,49 Cl 23,37%

2.11.4.2. trans-4,4-Dimethyl-hepta-2,6-dien-1-yl-acetat (83). 158 mg (1,00 mmol) trans-1-Chlor-4,4-dimethyl-hepta-2,6-dien wurden in 3 ml Eisessig gelöst, mit 90 mg (1,10 mmol) Natriumacetat versetzt und die Lösung 2 Tage bei 100° geführt. Dann wurde mit Wasser verdünnt und 3mal mit Pentan/Äther 1:1 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 2mal mit Wasser, 2mal mit 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und erneut 2mal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde **83** durch präp. DC. gereinigt; Ausbeute: 111 mg (61,50%). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 1735 ( $-\text{CO}-$ ), 1643 ( $\text{>C=C<}$ ), 1225 ( $-\text{COO}-$ ), 1023 ( $\text{>C=O}$ ), 994, 914 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 974 (*trans*,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ). - NMR.: 5,95-4,65 (*m*; 5 H an C(2), C(3), C(6) und C(7)); 4,38 (*d*,  $J_{1,2} = 5,5$  Hz; 2 H an C(1)); 2,00 (*d*; 2 H an C(5)); 1,95 (*s*; CH<sub>3</sub> im Acetatrest); 0,97 (*s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(4)).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (182,26) Ber. C 72,48 H 9,95% Gef. C 72,59 H 10,08%

2.11.5. Acetolyse von 4,4-Dimethyl-hepta-1,6-dien-3-yl-losylat (79). Zu einer Lösung von 34,5 mg (0,41 mmol) wasserfreiem Natriumacetat in 7,4 ml CH<sub>3</sub>COOH/Ac<sub>2</sub>O 99:1 gab man bei 80° 100 mg (0,34 mmol) **79** und hielt während 17 Std. unter Rühren auf 95°. Nach dem Abkühlen versetzte man mit Wasser und extrahierte 3mal mit einem Pentan/Äther 1:1. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschliessend mit Wasser, 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung,

nochmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel konnten im Rückstand durch GC.-Vergleich mit authentischen Materialien 4,4-Dimethyl-hepta-1,6-dien-3-yl-acetat (**80**) und trans-4,4-Dimethyl-hepta-2,6-dien-1-yl-acetat (**83**) nachgewiesen werden. - IR. (CCl<sub>4</sub>, Film): 1734 (—CO— in **80** und **83**), 1639 ( $\text{>C=C<}$  in **80** und **83**), 1225 (—COO— in **80** und **83**), 1022 ( $\text{>C-O-}$  in **80** und **83**), 992, 911 (—CH=CH<sub>2</sub> in **80** und **83**), 971 (trans, —CH=CH— in **83**). - NMR. (100 MHz): 6,0-4,8 (m; **80**: H an C(1), C(2), C(3), C(6) und C(7)); **83**: H an C(2), C(3), C(6) und C(7)); 4,44 (d, J<sub>1,2</sub> = 6 Hz, H an C(1) in **83**); 2,04 (d mit Feinstr.; **80**: H an C(5), **83**: H an C(5)); 2,00 (s; CH<sub>3</sub> des Acetatrestes in **80**); 1,97 (s; CH<sub>3</sub> des Acetatrestes in **83**); 1,00 (s; **80**: 2 CH<sub>3</sub> an C(4); **83**: 2 CCl<sub>3</sub> an C(4)).

2.11.5.1. *Quantitative Acetolyse von 79 mit Natriumacetat*: 34,6 mg (0,42 mmol) Natriumacetat, 17,5 mg Cyclohexylacetat (als Standard) und 104,2 mg (0,35 mmol) **79** wurden in 2 ml CII<sub>3</sub>COOH/Ac<sub>2</sub>O 99:1 gelöst und im Bombenofen während 35 Min. auf 105° erhitzt. Man arbeitete wie unter 2.11.5. beschrieben auf und ermittelte im GC. folgende Produktzusammensetzung: 15% **80**, 58% **83** und 24% 4,4-Dimethyl-hepta-1,6-dien-3-ol (**24**).

2.11.5.2. *Quantitative Acetolyse von 79 ohne Natriumacetat*: 96,2 mg (0,33 mmol) **79** und 14,7 mg Cyclohexylacetat (als Standard) wurden in 2 ml Eisessig gelöst und 18 Min. im Bombenofen auf 105° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung ergab die GC.-Analyse eine Produktzusammensetzung von 20% **80** und 79% **83**.

2.11.6. *Formolyse von 4,4-Dimethyl-hepta-1,6-dien-3-yl-tosylat (79)*. 52,1 mg (0,18 mmol) **79** und 13,0 mg Cyclohexylacetat (als Standard) wurden in 1,0 ml Ameisensäure gelöst und während 1,5 Std. bei 20° stehengelassen. Dann arbeitete man wie üblich auf (vgl. 2.11.5.). Laut GC.-Analyse hatten sich in 80% Gesamtausbeute 9,8% 4,4-Dimethyl-hepta-1,6-dien-3-yl-formiat (**81**) und 70,2% trans-4,4-Dimethyl-hepta-2,6-dien-1-yl-formiat (**84**) gebildet.

2.11.7. *Formolyse von 4,4-Dimethyl-hepta-1,6-dien-3-ol (24)*. Ca. 90 mg **24** wurden in 3 ml Ameisensäure während ca. 20 Std. bei 20° stehengelassen<sup>20)</sup>. Nach der üblichen Aufarbeitung (vgl. 2.11.5.) wurde ein Gemisch, bestehend aus 63,5% 4,4-Dimethyl-hepta-1,6-dien-3-yl-formiat (**81**) und 36,5% trans-4,4-Dimethyl-hepta-2,6-dien-1-yl-formiat (**84**), erhalten. - IR. (Film): 1732 (—CO— in **81** und **84**), 1646 ( $\text{>C=C<}$  in **81** und **84**), 1171 (—COO— in **81** und **84**), 998, 921 (—CH=CH<sub>2</sub> in **81** und **84**), 978 (trans, —CH=CH— in **84**). - NMR. (100 MHz): 7,99 (s; H im Formiatrest in **81**); 7,93 (s; H im Formiatrest in **84**); 6,0-4,8 (m; H an C(1), C(2), C(3), C(6) und C(7) in **81** und H an C(2), C(3), C(6) und C(7) in **84**); 4,55 (d, J<sub>1,2</sub> = 6 Hz; H an C(1) in **84**); 2,01 (d mit Feinstr., J<sub>5,6</sub> = 7,5 Hz; H an C(5) in **81** und H an C(5) in **84**); 1,00 (s; CH<sub>3</sub> an C(4) in **84**); 0,92 und 0,89 (je ein s; CH<sub>3</sub> an C(4) in **81**). - MS.: 168 (M<sup>+</sup>; nicht erkennbar), 127 (21), 122 (7), 107 (8), 83 (71), 81 (86), 67 (100), 57 (97), 55 (97).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (168,23) Ber. C 71,39 H 9,58% Gef. C 71,67 H 9,87%

2.11.8. *Solvolyse von 4,4-Dimethyl-hepta-1,6-dien-3-yl-tosylat (79) in N,N-Dimethylformamid (DMF)*. - 2.11.8.1. *In Gegenwart von N-Äthyl-diisopropylamin (HB)*: 809,4 mg (2,75 mmol) **79** und 358,1 mg (2,79 mmol) HB wurden in 40 ml wasserfreiem DMF gelöst und die Lösung 43 Std. auf 99,5° erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzte man mit Wasser und extrahierte 2mal mit Pentan/Äther 1:1. Die Pentan/Äther-Auszüge wurden 5mal mit Wasser, 2mal mit 1proz. Schwefelsäure, noch 1mal mit Wasser, 2mal mit 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und schliesslich noch 5mal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand durch präp. DC. aufgetrennt. Man erhielt dabei 24,8 mg (6,5%) 4,4-Dimethyl-hepta-1,6-dien-3-ol (**24**), 27,9 mg (7,3%) trans-4,4-Dimethyl-hepta-2,6-dien-1-ol (**82**) und 68,1 mg (14,8%) trans-4,4-Dimethyl-hepta-2,6-dien-1-yl-formiat (**84**).

**82**: IR. (Film): 3600-3100 (geb. OH), 1642 ( $\text{>C=C<}$ ), 1020 ( $\text{>C-O-}$ ), 994, 912 (—CH=CH<sub>2</sub>), 973 (trans, —CH=CH—). - NMR.: 6,1-4,65 (m; H an C(2), C(3), C(6) und C(7)); 3,98 (d, J<sub>1,2</sub> = 4 Hz; 2 H an C(1)); 2,10 (s; OH); 2,00 (d, J<sub>5,6</sub> = 6,5 Hz; 2 H an C(5)); 1,00 (s; 2 CH<sub>3</sub> an C(4)).

**84**: IR. (Film): 1725 (—CO—), 1642 ( $\text{>C=C<}$ ), 1162 (—COO—), 995, 915 (—CH=CH<sub>2</sub>), 975 (trans, —CH=CH—). - NMR.: 7,90 (s; H im Formiatrest); 5,95-4,7 (m; H an C(2), C(3), C(6) und C(7)); 4,53 (d, J<sub>1,2</sub> = 5,5 Hz; 2 H an C(1)); 2,02 (d, J<sub>5,6</sub> = 7 Hz; 2 H an C(5)); 1,02 (s; 2 CH<sub>3</sub> an

<sup>20)</sup> Gleiche Resultate wurden erzielt, wenn **24** in Ameisensäure während 15 Min. auf 65° erhitzt wurde.

C(4)). - MS.: 168 ( $M^+$ ; nicht erkennbar), 127 (9), 122 (13), 107 (44), 93 (27), 91 (39), 81 (100), 79 (68), 41 (77).

*Ermittlung der quantitativen Produktzusammensetzung:* 74,5 mg (0,25 mmol) **79**, 11,7 mg Mesitylen (als Standard) und 37,3 mg (0,29 mmol) HB wurden in 2 ml DMF während 18 Std. im Bombenofen auf 104° erhitzt. Nach der Aufarbeitung ergab die GC.-Analyse folgende Werte: 11,6% **24**, 1,7% 4,4-Dimethyl-hepta-1,6-dien-3-yl-formiat (**81**), 9,7% **82**, 14,8% **84**. Dies entspricht einer Gesamtausbeute von 37,8%.

2.11.8.2. *In Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat:* Man bereitete eine Stammlösung von 253,2 mg (0,86 mmol) **79** in 5 ml DMF. Jeweils 0,5 ml dieser Lösung wurde unter Zugabe von Kaliumcarbonat (vgl. unten) während 1 Std., 4 Std. bzw. 8 Std. im Bombenofen auf 102° erhitzt. Nach dem Erhitzen setzte man Cyclohexylacetat (als Standard) zu und arbeitete wie unter 2.11.8.1. beschrieben auf. Resultate: 1 Std. (16,3 mg (0,118 mmol) Kaliumcarbonat, 10,1 mg Cyclohexylacetat): 37,9% **24**, 5,9% **81**, 19,1% **82**, 37,1% **84** (Gesamtausbeute: 100%). 4 Std. (18,6 mg (0,135 mmol) Kaliumcarbonat, 5,2 mg Cyclohexylacetat): 29,6% **24**, 6,8% **81**, 10,2% **82**, 26,2% **84** (Gesamtausbeute: 72,8%). 8 Std. (ca. 50 mg Kaliumcarbonat, 6,2 mg Cyclohexylacetat): 18,2% **24**, 2,5% **81**, 11,6% **82**, 16,5% **84** (Gesamtausbeute: 48,8%).

2.12. 4,4-Dimethyl-pent-1-en-3-ol (**25**) (vgl. [61-63]). 2.12.1. *Herstellung aus Pivalaldehyd.* 7,78 g (0,09 mol) Pivalaldehyd wurden in 10 ml trockenem Äther zu 54,7 ml (0,113 mol) Vinylmagnesiumchlorid-Lösung in THF getropft und anschliessend 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Man hydrolysierte unter Kühlung mit 12 ml Eiswasser und löste den Magnesiumhydroxid-Niederschlag in ca. 300 ml ges. Ammoniumchloridlösung. Die wässrige Phase wurde 2mal mit je 60 ml Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander 2mal mit je 30 ml gesätt. Natriumhydrogensulfid-Lösung, ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren von Äther und THF wurde **25** bei 45°/14 Torr destilliert; Ausbeute 7,1 g (70%). - IR. ( $CCl_4$ ): 3620, 3450 (OH, frei und geb.), 1644 ( $\text{>C=C<}$ ), 1050 ( $\text{>C-O-}$ ), 990, 922 ( $\text{-CH=CH}_2$ ). - NMR.: 6,1-5,6 (m; H an C(2)); 5,4 4,9 (m; 2 H an C(1)); 3,70 (d mit Feinstr.,  $J_{3,2} = 6,5$  Hz; H an C(3)); 1,50 (s;  $OH$ ); 0,97 (s; 3  $CH_3$  an C(4)). - MS.: 114 ( $M^+$ ; nicht erkennbar), 57 (100).

$C_7H_{14}O$  (114,18) Ber. C 73,63 H 12,35% Gef. C 73,92 H 12,17%

2.12.2. 4,4-Dimethyl-pent-1-en-3-yl-tosylat (**85**) (vgl. [62]). 1,14 g (0,01 mol) **25** wurden in 4 ml Pyridin mit 2,1 g (0,011 mol) *p*-Toluolsulfonylchlorid wie unter 2.11.2. beschrieben zum Tosylat **85** umgesetzt. Nach dem Abziehen flüchtiger Produkte im Hochvacuum erhielt man 1,72 g (64%) **85**. - IR. ( $CCl_4$ ): 1650 ( $\text{>C=C<}$ ), 1602 (Aromat), 1364, 1185, 1174 ( $\text{-O-SO}_2$ ), 990, 918 ( $\text{-CH=CH}_2$ ). - NMR.: 7,73 und 7,27 (je ein d.  $AA'BB'$ -System des Tosylrestes,  $J_{A,B} = J_{A',B'}$  = 8,5 Hz); 6,0-4,9 (m; H an C(2) und 2 H an C(1)); 4,60 (d,  $J_{3,2} = 7$  Hz; H an C(3)); 2,47 (s;  $CH_3$  im Tosylrest); 0,96 (s; 3  $CH_3$  an C(4)).

$C_{14}H_{20}O_3S$  (268,37) Ber. C 62,65 H 7,51 S 11,95% Gef. C 62,56 H 7,45 S 11,23%

2.12.3. 4,4-Dimethyl-pent-1-en-3-yl-brosylat. 1,14 g (0,01 mol) **25** wurden in 4 ml Pyridin mit 2,8 g (0,011 mol) *p*-Brombenzolsulfonylchlorid in Analogie zu 2.11.2. zum Brosylat umgesetzt, wobei die Reaktionsdauer 15 Std. betrug. Nach der Abdestillation des Äthers erhielt man 1,03 g (31%) Brosylat. - IR. ( $CCl_4$ ): 1578 (Aromat), 1373, 1365, 1182, 1173 ( $\text{-O-SO}_2$ ), 1068 ( $\text{>C-O-}$ ), 990, 914 ( $\text{-CH=CH}_2$ ). - NMR.: 7,53 (s; 4 H des Brosylrestes); 6,0-4,8 (m; H an C(2) und 2 H an C(1)); 4,55 (d mit Feinstr.,  $J_{3,2} = 7$  Hz; H an C(3)); 0,86 (s; 3  $CH_3$  an C(4)).

2.12.4. 4,4-Dimethyl-pent-1-en-3-yl-mesylat. 1,14 g (0,01 mol) **25** wurden in 4 ml Pyridin gelöst und mit 1,3 g (0,011 mol) Methansulfonylchlorid in Analogie zu 2.11.2. zum Mesylat umgesetzt, wobei die Reaktionsdauer 15 Std. betrug. Nach der Abdestillation des Äthers erhielt man 1,37 g (71,5%) des Mesylats. - IR. ( $CCl_4$ ): 1362, 1173 ( $\text{-O-SO}_2$ ), 995, 915 ( $\text{-CH=CH}_2$ ). - NMR.: 6,15-5,05 (m; H an C(2) und 2 H an C(1)); 4,52 (d,  $J_{3,2} = 7$  Hz; H an C(3)); 2,81 (s;  $CH_3$  des Mesylrestes); 0,93 (s; 3  $CH_3$  an C(4)).

2.12.5. 4,4-Dimethyl-pent-1-en-3-yl-acetat (**86**). 114 mg (1,00 mmol) **25** wurden in 3 ml Pyridin gelöst und mit 112 mg (1,10 mmol) Essigsäureanhydrid wie unter 2.11.3. beschrieben zum Acetat **86** umgesetzt; Ausbeute: 108 mg (69%). - IR. (Film): 1739 ( $\text{-CO-}$ ), 1645 ( $\text{>C=C<}$ ), 1237 ( $\text{-COO-}$ ), 1020 ( $\text{>C-O-}$ ), 992, 906 ( $\text{-CH=CH}_2$ ). - NMR.: 6,15-5,05 (m; H an C(2) und 2 H an C(1)); 4,97 (d,  $J_{3,2} = 7$  Hz; H an C(3)); 2,05 (s;  $CH_3$  des Acetatrestes); 0,95 (s; 3  $CH_3$  an C(4)).

2.12.6. *trans-4,4-Dimethyl-pent-2-en-1-yl-acetat* (**89**). 552 mg (4,8 mmol) **25** wurden wie unter 2.11.4. beschrieben via 1-Chlor-4,4-dimethyl-pent-2-en (vgl. [61] [64]) zum Acetat **89** umgesetzt; Ausbeute: 181 mg (24%). - IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1735 ( $-\text{CO}-$ ), 1228 ( $-\text{COO}-$ ), 1026 ( $\text{>C-O-}$ ), 971 (*trans*,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ). - NMR.: 5,9-4,8 (*m*; 2 H an C(2) und C(3)); 4,40 (*d*,  $J_{1,2} = 5,5$  Hz; 2 H an C(1)); 1,96 (*s*;  $\text{CH}_3$  des Acetatrestes); 1,01 (*s*; 3  $\text{CH}_3$  an C(4)).

2.12.7. *Acetolyse von 4,4-Dimethyl-pent-1-en-3-yl-tosylat* (**85**). 120 ml Eisessig und 1,2 ml Essigsäureanhydrid wurden 1 Std. lang auf  $80^\circ$  erhitzt, dann wurde 1,1 g (4,12 mmol) **85** zugegeben und das Gemisch 15 Min. auf  $80^\circ$  gehalten. Man liess abkühlen, versetzte mit 300 ml Wasser und arbeitete wie üblich auf (vgl. 2.11.5.). Destillation bei  $85^\circ/50$  Torr lieferte 307,9 mg (48%) eines Gemisches aus 15% *4,4-Dimethyl-pent-1-en-3-yl-acetat* (**86**) und 33% *trans-4,4-Dimethyl-pent-2-en-1-yl-acetat* (**89**). Die Identifizierung von **86** und **89** erfolgte durch GC.-Vergleich mit den unabhängig synthetisierten Acetaten.

2.12.7.1. *Quantitative Acetolyse von 85 mit Natriumacetat*: Man erhitzte eine Lösung von 62,8 mg (0,23 mmol) **85**, 20,5 mg (0,25 mmol) Natriumacetat und 10 mg Cyclohexylacetat (als Standard) in 1,5 ml Eisessig 40 Min. im Bombenofen auf  $102^\circ$ . Nach der üblichen Aufarbeitung lieferte die GC.-Analyse folgende Werte: 10,5% *4,4-Dimethyl-pent-1-en-3-ol* (**25**), 29,3% **86**, 56,8% **89**, was einer Gesamtausbeute von 96,6% entspricht.

2.12.7.2. *Quantitative Acetolyse von 85 ohne Natriumacetat*: 75,1 mg (0,28 mmol) **85** und 13 mg Cyclohexylacetat wurden in 1,5 ml Eisessig 20 Min. im Bombenofen auf  $102^\circ$  erhitzt. Nach der Aufarbeitung enthielt das Gemisch laut GC.-Analyse 17,6% **86** und 56,9% **89**, was einer Gesamtausbeute von 74,5% entspricht.

2.12.8. *Solvolyse von 4,4-Dimethyl-pent-1-en-3-yl-tosylat* (**85**) in DMF in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat. 130,8 mg (0,49 mmol) **85** wurden in 3 ml DMF gelöst und jeweils 0,5 ml dieser Lösung in Gegenwart von Kaliumcarbonat (siehe unten) während 1 Std. bzw. 4 Std. im Bombenofen auf  $103^\circ$  erhitzt. Vor der Aufarbeitung wurde Cyclohexylacetat (als Standard) zugegeben (siehe unten). Resultate [1 Std., 25,7 mg (0,186 mmol) Kaliumcarbonat, 8,2 mg Cyclohexylacetat]: 6,0% *4,4-Dimethyl-pent-1-en-3-ol* (**25**), 6,9% *4,4-Dimethyl-pent-1-en-3-yl-formiat* (**87**), 12,0% *4,4-Dimethyl-pent-2-en-1-ol* (**88**), 24,9% *4,4-Dimethyl-pent-2-en-1-yl-formiat* (**90**) (Gesamtausbeute: 49,8%); [4 Std., 19,1 mg (0,138 mmol) Kaliumcarbonat, 11,3 mg Cyclohexylacetat]: 5,2% **25**, 7,8% **87**, 10,4% **88**, 24,9% **90** (Gesamtausbeute: 48,3%). Im GC. waren die Retentionszeitenverhältnisse bei einer Kolonnentemperatur von  $50^\circ$ : **87/25** = 1,31, **88/25** = 1,61 und **90/25** = 1,77; im Vergleich dazu: **81/24** = 1,34, **82/24** = 1,66 und **84/24** = 1,75 bei einer Kolonnentemperatur von  $70^\circ$ .

2.12.9. *Acetolyse von 4,4-Dimethyl-pent-1-en-3-yl-brosylat*. Da das Brosylat sehr zersetzlich war, wurde für die Acetolyse das Reaktionsgemisch der Brosylat-Herstellung (vgl. 2.12.3.) direkt wie folgt acetolysiert: 1,14 g (0,01 mol) *4,4-Dimethyl-pent-1-en-3-ol* (**25**) wurden in 4 ml Pyridin portionsweise mit 2,8 g (0,011 mol) *p*-Brombenzolsulfonylchlorid versetzt. Nach 12 Std. bei  $0^\circ$  gab man das Gemisch in 228 ml Eisessig und hielt während 48 Std. auf  $50^\circ$ . Die übliche Aufarbeitung lieferte 774 mg (49%) Acetatgemisch, das an Kieselsigel (Pentan/Äther 9:1) chromatographiert wurde. Durch Destillation bei  $60^\circ/11$  Torr erhielt man 551 mg (35%) eines Gemisches von *4,4-Dimethyl-pent-1-en-3-yl-acetat* (**86**) und *trans-4,4-Dimethyl-pent-2-en-1-yl-acetat* (**89**), in welchem laut NMR. **86** zu 45% und **89** zu 55% vertreten waren. - IR. (Film): 1740 ( $-\text{CO}-$  in **86** und **89**), 1235 ( $-\text{COO}-$  in **86** und **89**), 1020 ( $\text{>C-O-}$  in **86** und **89**), 992, 908 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$  in **86**), 972 (*trans*,  $-\text{CH}=\text{CH}-$  in **89**). - NMR. (100 MHz, Aceton- $d_6$ ): 6,0-4,9 (*m*; H an C(1), C(2) und C(3) in **86** und H an C(2) und C(3) in **89**); 4,46 (*d*,  $J_{1,2} = 6$  Hz; H an C(1) in **89**); 2,01 (*s*;  $\text{CH}_3$  des Acetatrestes in **86**); 1,95 (*s*;  $\text{CH}_3$  des Acetatrestes in **89**); 1,00 (*s*;  $\text{CH}_3$  an C(4) in **89**); 0,90 (*s*;  $\text{CH}_3$  an C(4) in **86**). - MS.: 156 ( $M^+$ , 0,5), 96 (37), 81 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$  (156,22) Ber. C 69,19 H 10,32% Gef. C 69,93 H 10,66%

2.12.10. *Acetolyse von 4,4-Dimethyl-pent-1-en-3-yl-mesyilat*. 136 mg (0,71 mmol) bzw. 100 mg (0,52 mmol) des Mesyilats wurden in einer Lösung von 56 mg (0,68 mmol) bzw. 50 mg (0,61 mmol) Natriumacetat in 8 ml Eisessig während 48 Std. auf  $55^\circ$  bzw. 16 Std. auf  $95^\circ$  erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung konnten im GC. in beiden Fällen nur *4,4-Dimethyl-pent-1-en-3-yl-acetat* (**86**) und *trans-4,4-Dimethyl-pent-2-en-1-yl-acetat* (**89**) im Verhältnis von ca. 1:2 nachgewiesen werden. Führt man die Acetolyse während 16 Std. unter Rückfluss durch, so konnten im GC. keine Produkte nachgewiesen werden.

**3. Herstellung von Vergleichssubstanzen.** – 3.1. *4-Allyl-biphenyl* (**50**) (vgl. [65]). 6,0 g (0,025 mol) 4-Brombiphenyl wurden in 35 ml Äther mit 0,600 g (0,025 mol) Magnesiumspänen zur *Grignard*-Verbindung umgesetzt. Zur Lösung tropfte man 3,0 g (0,025 mol) Allylbromid in 5 ml Äther und kochte 1 Std. unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen versetzte man mit *Seignette*-Salzlösung und arbeitete wie üblich auf. Verbindung **50** wurde durch präp. DC. (Pentan) gereinigt und bei 65°/0,01 Torr destilliert. Das Destillat erstarrte im Eisschrank: Smp. 10 15°. – IR. (Film): 1640 ( $\text{>C=C<}$ ), 1600, 1585, 1487 (Aromat), 995, 915 ( $\text{--CH=CH}_2$ ). – NMR.: 7,55–7,05 (*m*; 9 arom. H); 6,15–5,75 ( $\delta \times d \times t$ ,  $J_{2,3} = 17$  Hz (*trans*), 10 Hz (*cis*),  $J_{2,1} = 6,5$  Hz; H an C(2')); 5,20–4,90 (*m*; 2 H an C(3')); 3,35 ( $\delta$  mit Feinstr.,  $J_{1,2} = 6,5$  Hz; 2 H an C(1')).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}$  (194,27) Ber. C 92,73 H 7,26% Gef. C 92,62 H 7,54%

3.2. *2-Allyl-biphenyl* (**51**) (vgl. [66]): Man gewann **51** über eine *Grignard*-Reaktion aus 2-Brombiphenyl und Allylbromid wie es für das *p*-Isomere unter 3.1. beschrieben wurde. Das GC.-Retentionszeitverhältnis von **50/51** (Emulphor-Säule) betrug 1,00:0,32. Nach Destillation bei 70°/0,01 Torr erhielt man **51** als farbloses Öl. – IR. (Film): 1640 ( $\text{>C=C<}$ ), 1600, 1478 (Aromat), 993, 910 ( $\text{--CH=CH}_2$ ). – NMR.: 7,40–7,00 (*m*; 9 arom. H); 6,05–5,60 (*m*; H an C(2')); 5,10–4,70 (*m*; 2 H an C(3')); 3,28 ( $\delta$  mit *t*-Feinstr.,  $J = 6$  Hz; 2 H an C(1')).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}$  (194,27) Ber. C 92,73 H 7,26% Gef. C 92,55 H 7,49%

3.3. *3-Allyl-biphenyl* (**52**): 2-Allyl-4-phenyl-phenol wurde nach [67] durch *Claisen*-Umlagerung von Allyl-(4-phenyl-phenyl)-äther bereitet, nach [3] mit Diäthylphosphit umgesetzt und das erhaltene Phosphat mit Natrium in flüssigem Ammoniak zu **52** reduziert (vgl. auch [68]). Man erhielt **52** nach Destillation bei 70°/0,01 Torr als farbloses Öl. Das GC.-Retentionszeitverhältnis von **50/52** (Emulphor-Säule) betrug 1,00:0,85. – IR. (Film): 1640 ( $\text{>C=C<}$ ), 1600, 1575, 1478 (Aromat), 991, 912 ( $\text{--CH=CH}_2$ ). – NMR. (60 MHz): 7,65–6,95 (*m*; 9 arom. H); 6,40–5,65 (*m*; H an C(2')); 5,30–4,80 (*m*; 2 H an C(3')); 3,43 ( $\delta$  mit Feinstr.,  $J = 6,5$  Hz; 2 H an C(1')).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}$  (194,27) Ber. C 92,73 H 7,26% Gef. C 92,71 H 7,24%

3.4. *4-Benzyl-toluol* (**98**) (vgl. [69]): Man reduzierte 4-Methyl-benzophenon nach *Clemmensen* (vgl. [70]) und erhielt **98** in 81% Ausbeute. – IR. (Film): 1600, 1510, 1493 (Aromat), 1450, 1432 ( $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$ ). – NMR.: 7,30–6,85 (*m*; 9 arom. H; bei 6,97 s mit 5 arom. H); 3,86 (s; 2 H an C( $\alpha$ )); 2,26 (s;  $\text{CH}_3$  an C(1)).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$  (182,26) Ber. C 92,25 H 7,74% Gef. C 91,95 H 8,00%

3.5. *2-Benzyl-toluol* (**97**) [69]: Man bereitete **97** aus  $\alpha$ -Chlor-*o*-xylole und Phenylmagnesiumbromid in Äther. Ausbeute nach Destillation 11%. – IR. (Film): 1600, 1585, 1493 (Aromat), 1450, 1380 ( $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$ ). – NMR.: 7,55–6,85 (*m*; 9 arom. H); 3,90 (s; 2 H an C( $\alpha$ )); 2,16 (s;  $\text{CH}_3$  an C(1)). Die Verbindung enthielt laut GC. 15% eines nicht charakterisierten Nebenproduktes.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H.-J. Hansen, *Chimia* 29, 25 (1975).
- [2] a) H. Plieninger & G. Keilich, *Angew. Chem.* 68, 618 (1956); b) B. Miller in B. S. Thyagarajan's 'Mechanisms of Molecular Migrations', Interscience Publ., New York 1968, Vol. 1, S. 247.
- [3] H.-J. Hansen, B. Sutter & H. Schmid, *Helv.* 51, 828 (1968).
- [4] U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 56, 75 (1973); U. Widmer, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 56, 2644 (1973).
- [5] J. Zsindely, Dissertation, Universität Zürich 1971; J. Zsindely & H. Schmid, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [6] H. L. J. Beckwith, W. B. Renfrow, A. Renfrow & J. K. Teubner, *Tetrahedron Letters* 1968, 3463.
- [7] H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 55, 1113 (1972).
- [8] U. Widmer, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 56, 1895 (1973).
- [9] J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen, H. Schmid & R. Barner, *Helv.* 56, 14 (1973).
- [10] K.-H. Lai & B. Miller, *Tetrahedron* 28, 2221 (1972).
- [11] M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* 83, 859 (1971).
- [12] H. E. Zimmerman, K. G. Hancoch & G. C. Liche, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 4892 (1968).
- [13] A. J. Birch & J. S. Hill, *J. chem. Soc. (C)* 1967, 125.
- [14] K. C. Brannock, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 3379 (1959).

- [15] A. E. G. Miller, J. W. Biss & L. H. Schwartzman, *J. org. Chemistry* 24, 627 (1959).
- [16] M. Makosza & B. Serafin, *Roczniki Chem.* 39, 1805 (1965) [Chem. Abstr. 64, 17475h (1966)]; J. Dochx, *Synthesis* 1973, 441.
- [17] S. Yamada, K. Hiroi & K. Achiwa, *Tetrahedron Letters* 1969, 4233; S. Yamada & G. Otani, *ibid.* 1969, 4237.
- [18] G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkowicz & R. Terrel, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 207 (1963).
- [19] R. Barner, A. Bolter, J. Borgulya, F. G. Herzog, W. von Philipshorn, C. von Planta, A. Fürst & H. Schmid, *Helv.* 48, 94 (1965).
- [20] K. N. Campbell, *J. Amer. chem. Soc.* 59, 1980 (1937).
- [21] R. B. Woodward & T. Singh, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 494 (1950).
- [22] A. R. Abdur-Nur & F. G. Bordwell, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 5695 (1964).
- [23] H. F. Zimmerman & D. S. Crumrine, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 5612 (1968); T. M. Brennan & R. K. Hill, *ibid.* 90, 5614 (1968).
- [24] C. E. Griffin & G. Witschard, *J. org. Chemistry* 27, 3334 (1962).
- [25] D. J. Atkinson, M. J. Perkins & P. Ward, *J. chem. Soc. (C)* 1971, 3240.
- [26] A. Carbonaro, A. Greco & G. Dall'Asta, *J. org. Chemistry* 33, 3948 (1968).
- [27] J. Peter-Katalinić, Dissertation, Universität Zürich 1973.
- [28] N. B. Chapman, S. Sotheeswaran & K. J. Toyne, *J. org. Chemistry* 35, 917 (1970).
- [29] R. Zbinden & H. K. Hall, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 1215 (1960).
- [30] S. S. Pizey, *Synthetic Reagents*, Ellis Horwood Ltd., Chichester 1974, Vol. 1, S. 68 ff.
- [31] A. E. Hill & H. M. R. Hoffmann, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 4597 (1974).
- [32] H. M. R. Hoffmann, G. F. P. Kernaghan & G. Greenwood, *J. chem. Soc. (B)* 1971, 2257.
- [33] H. M. R. Hoffmann & N. F. Janes, *J. chem. Soc. (C)* 1969, 1456.
- [34] A. E. Hill, G. Greenwood & H. M. R. Hoffmann, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 1338 (1973).
- [35] R. C. Cookson, M. J. Nye & G. Subrahmanyam, *J. chem. Soc. (C)* 1967, 473.
- [36] H. M. R. Hoffmann, D. R. Joy & A. K. Suter, *J. chem. Soc. (B)* 1968, 57; H. M. R. Hoffmann & D. R. Joy, *ibid.* 1968, 1182.
- [37] M. J. Bishop & I. Fleming, *J. chem. Soc. (C)* 1970, 2524.
- [38] C. D. Nenitzescu, in G. A. Olah & P. von R. Schleyer's 'Carbonium Ions', Interscience Publ., New York 1968, Vol. 1, S. 1; S. Winstein, *ibid.* 1972, Vol. 3, S. 965; P. R. Story & B. C. Clark, *ibid.* 1972, Vol. 3, S. 1007.
- [39] S. Winstein & R. L. Hansen, *Tetrahedron Letters* 1960, No. 25, 4.
- [40] A. Streitwieser, 'Molecular Orbital Theory', Wiley & Sons, New York 1961, S. 386.
- [41] E. C. Friedrich & S. Winstein, *Tetrahedron Letters* 1962, 475; vgl. auch: S. Winstein, A. H. Lewin & K. C. Pande, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2324 (1963).
- [42] F. O. Rice & E. Teller, *J. chem. Physics* 6, 489 (1938); 7, 199 (1939); J. Hine, *J. org. Chemistry* 31, 1236 (1966); *idem*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 5525 (1966); S. I. Miller in V. Gold's 'Advances in Physical Organic Chemistry', Academic Press, London and New York 1968, Vol. 6, S. 301.
- [43] H.-J. Hansen & H. Schmid, *Tetrahedron* 30, 1959 (1974) und dort angegebene Literatur.
- [44] H. Hogeveen, C. J. Gaasbeek & H. C. Volger, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 88, 379 (1969).
- [45] R. P. Gregson, R. N. Minington & K. J. Schmalz, *Austral. J. Chemistry* 25, 531 (1972).
- [46] P. T. Lansbury, P. C. Briggs, T. R. Demmin & G. E. Dubois, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 1311 (1971).
- [47] P. T. Lansbury, *Accounts chem. Res.* 5, 311 (1972).
- [48] N. C. Deno, H. G. Richey, jr., J. D. Hodge & M. J. Wisotsky, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 1498 (1962).
- [49] N. C. Deno, in G. A. Olah & P. von R. Schleyer's 'Carbonium Ions', Wiley-Interscience, New York 1970, Vol. 2, S. 802.
- [50] C. D. Nenitzescu, in G. A. Olah & P. von R. Schleyer's 'Carbonium Ions', Wiley-Interscience, New York 1970, Vol. 2, S. 470 ff.
- [51] A. T. Balaban, W. Schroth & G. Fischer in A. It. Katritzky & A. J. Boulton's 'Advances in Heterocyclic Chemistry', Academic Press, New York 1969, Vol. 10, S. 241.
- [52] P. von R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders & J. C. Rosenfeld, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 5174 (1969); vgl. auch N. C. Deno, R. C. Haddon & F. N. Nowak, *ibid.* 92, 6691 (1970).
- [53] E. Schmid, Gy. Fráter, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 55, 1625 (1972).

- [54] *K. Grob*, *Helv.* **48**, 1362 (1965); **51**, 718 (1968).  
 [55] *J. Horacek*, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **26**, 772 (1961).  
 [56] *A. Habich, R. Barner, W. von Philipshorn & H. Schmid*, *Helv.* **48**, 1297 (1965).  
 [57] *E. Vogel*, *Practical Organic Chemistry*, Longmans, London 1962, 3. Aufl., S. 327.  
 [58] *L. F. Fieser & M. Fieser*, *Reagents for Organic Synthesis*, J. Wiley & Sons, New York 1967, S. 142.  
 [59] *R. T. Aplin, H. E. Browning & P. Chamberlain*, *Chem. Commun.* 1967, 1071.  
 [60] *H. E. Ramsden, J. R. Leebrick, S. D. Rosenberg, E. H. Miller, J. J. Walburn, A. F. Balint & R. Cserr*, *J. org. Chemistry* **22**, 1602 (1957).  
 [61] *P. B. D. de la Mare, E. D. Hughes, P. C. Merriman, L. Pichat & C. A. Vernon*, *J. chem. Soc.* 1958, 2563.  
 [62] *W. Kirmse & H. Urbach*, *Chem. Ber.* **105**, 840 (1972).  
 [63] *M. L. Sassiver & J. English*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4891 (1960).  
 [64] *C. A. Vernon*, *J. chem. Soc.* 1954, 423.  
 [65] *M. M. Martin & G. J. Gleicher*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 233 (1964).  
 [66] *I. A. Goodman & P. H. Wise*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 3076 (1950).  
 [67] *W. N. White, D. Gwynn, R. Schlitt, Ch. Girard & W. Fife*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 3271 (1958).  
 [68] *R. A. Rossi & J. F. Bunnell*, *J. org. Chemistry* **38**, 2314 (1973).  
 [69] *G. A. Olah & J. A. Olah*, *J. org. Chemistry* **32**, 1612 (1967).  
 [70] *L. Ulrich, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* **53**, 1323 (1970).

## 151. Beitrag zur Partialsynthese 18-oxygenierter Cortexone I. Synthese von 18-Hydroxy-cortexon

Über Steroide, 230. Mitteilung<sup>1)</sup>

von **Michel Biollaz**, **Jaroslav Kalvoda** und **Julius Schmidlin**

Departement Forschung, Division Pharma, Ciba-Geigy AG, Basel, Schweiz

(5. V. 75)

**Summary.** Two improved procedures for the synthesis of 18-hydroxycortexone and derivatives thereof are presented. One approach involved the development of an efficient method for preparing cyclic 20-enol ethers as key intermediates for the oxygenation at position 21. In an alternative sequence, starting from a 21-hydroxypregnene compound, 18-functionalization has been achieved as the final step by *hypiodite reaction*.

Beim Studium der Biogenese des Aldosterons (A) [2] stellte sich schon früh die Frage nach der physiologischen Bedeutung der Einführung von Sauerstoff in Stellung 18 bei anderen hormonal wirksamen, 18-unsubstituierten Steroiden, insbesondere solchen der Pregnanreihe. Es war daher naheliegend, dass sich unser Interesse im Anschluss an die Total- und Partialsynthese des Aldosterons der Herstellung derartiger Verbindungen zuwandte. Eine Reihe von Arbeiten betraf vor allem 18-oxygenierte Progesterone und 18-oxygenierte Cortexone, mit oder ohne zusätzliche Sauerstoff-Funktionen in 11- und 17-Stellung [3]. Die Mehrzahl dieser neuen Steroidhormonanaloge wurde der beschränkten Verfügbarkeit wegen bis heute biologisch noch wenig untersucht<sup>2)</sup>. Eine Ausnahme hiervon bildet neben 18-Hydroxy-corti-

<sup>1)</sup> 229. Mitt. s. [1a]; 228. Mitt. vgl. [1b].

<sup>2)</sup> Über eine vergleichende Untersuchung 18-oxygenierter Progesterone an Lymphblasten und Fibroblasten *in vitro* s. [4].