

## 240. Zur Stereochemie der aromatischen *Claisen*-Umlagerung. Thermische Umlagerung von erythroiden und threoiden ortho-Dienonen

von Alfred Wunderli<sup>1)</sup>, Tammo Winkler<sup>2)</sup>  
und Hans-Jürgen Hansen

Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg, Pérolles, CH-1705 Fribourg

(24.VIII.77)

On the Stereochemistry of the Aromatic *Claisen* Rearrangement. Thermal Rearrangement of  
erythroid and threoid ortho-Dienones.

### Summary

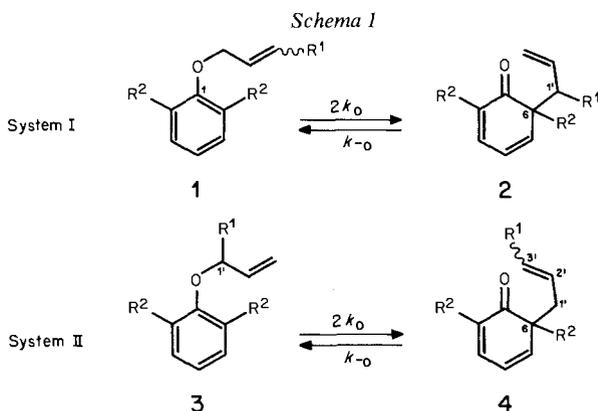
*Erythro*- and *threo*-1-methyl-1-(1'-methyl-2'-propynyl)-2-oxo-1,2-dihydronaphthalene (*erythro*- and *threo*-**6**) as well as *erythro*- and *threo*-2,6-dimethyl-6-(1'-methyl-2'-propynyl)-cyclohexa-2,4-dien-1-one (*erythro*- and *threo*-**8**) were obtained together with the corresponding aromatic ethers **5** and **7** by alkylation of 1-methyl-2-naphthol and 2,6-dimethyl-phenol, respectively in alcoholic potassium hydroxide solution with 1-methyl-2-propynyl *p*-toluenesulfonate (*Scheme 2*). The diastereoisomeric dienones **6** and **8** were easily separated by column chromatography on silica gel and its relative configuration at C(1) or C(6) and C(1') deduced from the chemical shifts in their <sup>1</sup>H-NMR.-spectra (*Table 1*). Hydrogenation of **6** and **8** using *Lindlar* catalyst yielded the corresponding *erythro*- and *threo*-configured (1'-methyl-2'-propenyl)-dienones **10** and **13**, respectively (*Scheme 3*) the thermal rearrangement of which were studied. The following results were obtained: *threo*-**10** rearranged in benzene at 85–105° preferentially *via* a chair-like (**C**) transition state to yield 99,5% (*E*)- and 0,5% (*Z*)-(2'-butenyl)1-methyl-2-naphthyl ether ((*E*)- and (*Z*)-**14**;  $\Delta\Delta G_{105,7^\circ}^\ddagger$  (**C/B**) = -4,0 kcal/mol). On the other hand, *erythro*-**10** when heated at 105–125° in benzene gave 84,7% (*E*)- and 15,3% (*Z*)-**14**, *i.e.* in this case a boat-like (**B**) transition state is favoured ( $\Delta\Delta G_{105,7^\circ}^\ddagger$  (**C/B**) = +1,3 kcal/mol) (*Scheme 5* and *Table 2*). The thermal rearrangement of dienones **13** led to the corresponding ethers **12** as well as *p*-allyl-phenols **11**. Thus, heating of *threo*-**13** at 20–42° in cyclohexane resulted in the formation of 2,5% of ether **12**, consisting of 98% of the (*E*)- and 2% of the (*Z*)-isomer, and 97,5% of (*E*)-**11** which contained, at a maximum, 0,5% of the (*Z*)-isomer (*Scheme 6* and *Table 3*). This means that both rearrangements occurred with a strong preference of the **C** transition state ( $\Delta\Delta G_{41,6^\circ}^\ddagger$  (**C/B**, phenol) = -3,3 kcal/mol). On the contrary, *erythro*-**13** when heated at 42–68° in cyclohexane yielded a 3:2 mixture of ether **12** and phenol **11** (*Scheme 6*). The ethereal part consisted of 88,0% of the (*E*)- and 12,0% of the (*Z*)-isomer which

<sup>1)</sup> Grösstenteils aus der Diplomarbeit von A. W., Zürich 1969; gegenwärtige Adresse: Stauffer Chemical SA, CH-1227 Carouge (GE).

<sup>2)</sup> Gegenwärtige Adresse: Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel.

again shows that the **B** geometry predominated in the *erythro* transition state leading to the ether ( $\Delta\Delta G_{42,7}^{\ddagger}(\text{C/B}) = +1,3$  kcal/mol). In the phenolic part 36–40% of the (*E*)-isomer and 64–60% of (*Z*)-isomer were found which means that in the *para*-Claisen rearrangement of *erythro*-**13** the **C** arrangement is only slightly favoured ( $\Delta\Delta G_{42,7}^{\ddagger}(\text{C/B}) = -0,36$  kcal/mol).

**1. Einleitung.** – Die experimentelle Bestimmung der geometrischen Anordnung des Übergangszustandes von [3s, 3s]-sigmatropischen Umlagerungen<sup>3)</sup> erfordert zwei, sich auf die beiden allylischen Hälften erstreckende Konfigurationsermittlungen im Reaktanden und im Produkt [2] (vgl. auch [1] [3]). Für die aromatische *ortho*-Claisen-Umlagerung ( $1 \rightleftharpoons 2$  bzw.  $3 \rightleftharpoons 4$ , *Schema 1*) bedeutet dies, dass beim Äther **1** die Konfiguration an der Doppelbindung (*E* oder *Z*) des Allylteiles<sup>4)</sup> und bei dem aus **1** sich thermisch bildenden *o*-Dienon **2** die relative Konfiguration (*ery*-



throid oder threoid<sup>5)</sup>) an C(6) und C(1') bekannt sein muss (System I). Die einzige andere Möglichkeit zur Ableitung der durchlaufenden Übergangszustandsordnung (**C** und/oder **B**) bietet die Umlagerung  $3 \rightleftharpoons 4$  (System II). Hier ist beim Äther **3** die Kenntnis der absoluten Konfiguration (*R* oder *S*) an C(1')<sup>4)</sup> und beim *o*-Dienon **4** jene der absoluten Konfiguration an C(6) und der (*E*)- oder (*Z*)-Anordnung der Substituenten an der C(2'), C(3')-Doppelbindung notwendig<sup>6)</sup>. Die

<sup>3)</sup> Vierzentrenanordnung = sesselartige (**C**) und Sechszentrenanordnung = wannen- bzw. bootartige (**B**) Geometrie [1].

<sup>4)</sup> Die *cis*-Lage von R<sup>2</sup> in bezug auf die C(1),O-Bindung ist natürlich durch den Benzolring vorgegeben.

<sup>5)</sup> Die *erythroide* Konfiguration wird in dieser Mitteilung jenen diastereoisomeren *o*-Dienonen zugeordnet, die bei einer ekliptischen *Newman*-Projektion entlang der C(6), C(1')-Bindung die Substituenten gleicher Priorität an C(6) und C(1'), eingestuft nach der Sequenzregel [4], hintereinanderstehend tragen.

<sup>6)</sup> Solche stereochemischen Reaktand-Produkt-Korrelationen geben streng genommen nur Aufschluss über die Anordnung der Zentren der [3,3]-Umlagerung (vgl.<sup>3)</sup>) im Augenblick der Lösung der alten  $\sigma$ -Bindung. Das Ausmass der Bildung der neuen  $\sigma$ -Bindung zu diesem Zeitpunkt ist ohne Belang, d.h. die Korrelationen gelten sowohl für einen Synchron- als auch für einen Nichtsynchron-Prozess, der im Extremfall über ein Singulett-1,4-diradikal erfolgen könnte (vgl. [5]).

Schwierigkeit der Bestimmung der **C**- und/oder **B**-Anordnung für den unter Desaromatisierung erfolgenden  $k_o$ -Schritt liegt darin, dass *o*-Dienone vom Typ **2** und **4** in der Regel wesentlich energiereicher sind als ihre entsprechenden aromatischen Äther **1** bzw. **3**. Dies hat zur Folge, dass einerseits das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite der Allyläther liegt<sup>7)</sup> und andererseits *o*-Dienone vom Typ **2** und **4** unter den thermischen Umlagerungsbedingungen der Äther raschen Folgereaktionen unterliegen. Diese stellen bei  $R^2=H$  meistens die Enolisierung zu den **2** bzw. **4** entsprechenden Phenolen dar, wodurch die für die Ermittlung der durchlaufenen **C**- oder **B**-Anordnung unerlässliche Konfiguration an C(6) verlorengeht<sup>8)</sup>. Bei  $R^2\neq H$  tritt unter Einbeziehung des Allylsystems C(4,5,6) eine *Cope*-Umlagerung (aromatische *para-Claisen*-Umlagerung) mit Wanderung des 6-ständigen Allylrestes in **2** bzw. **4** nach C(4) ein, und es kommt nach Enolisierung zur Bildung von 4-allylierten Phenolen. Aus der Konfiguration (*E* oder *Z*) der 4-ständigen Allylkette kann nur bedingt ein Rückschluss auf die Geometrie des Übergangszustandes der *ortho*-Umlagerung gezogen werden, da hierzu die Kenntnis des Anteiles der **C**- und **B**-Anordnung bei der *para*-Umlagerung sowie des  $k_{-o}/k_p$ -Verhältnisses für die diastereoisomeren *o*-Dienone erforderlich ist (vgl. [8b]). Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass bisher<sup>9)</sup> noch keine exakten experimentellen Bestimmungen der bei der *ortho-Claisen*-Umlagerung eingehaltenen Geometrie des Übergangszustandes vorgenommen wurden. Eine Untersuchung des stereochemischen Verlaufs der thermischen Umlagerung von (*E*)- und (*Z*)-(2'-Butenyl)-3,5- sowie 2,6-dimethylphenyläther und (1'-Methylallyl)-2-alkylphenyläthern liess allerdings erkennen, dass die aromatische *ortho-Claisen*-Umlagerung wie diejenige einfacher Allyl-vinyläther [2b] [12] bevorzugt über die **C**-Anordnung erfolgt [8b].

Um die eingangs geschilderten Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Übergangszustandsanordnung der aromatischen *ortho-Claisen*-Umlagerung zu umgehen, wurde in dieser Arbeit versucht, erythroide und threoide Dienone des Typs **2** durch Alkylierung entsprechender Phenole zu synthetisieren, ihre Konfiguration eindeutig festzulegen und ihre thermische Umlagerung in (*E*)- und (*Z*)-konfigurierte Äther des Typs **1** durchzuführen. Aufgrund des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität gibt der  $k_{-o}$ -Schritt - gleiche Bedingungen vorausgesetzt - auch die stereochemischen Verhältnisse des  $k_o$ -Schrittes wieder. Da *o*-Dienone in der Regel konkurrierend zur Umlagerung zum Äther auch die *para-Claisen*-Umlagerung eingehen [13], kann bei der bekannten Konfiguration der

<sup>7)</sup> Allyl-2,4,6-trimethylphenyläther ergibt beim Erhitzen auf 170° ein Gleichgewichtsgemisch, in welchem der Äther zu ca. 98% und das entsprechende *o*- und *p*-Dienon zu 0,5 bzw. 1,5% vertreten sind [6]. Beim Erhitzen von Allyl-(1-allyl-2-naphthyl)äther auf 194° bildet sich ca. 55% 1,1-Diallyl-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin [7]. Andererseits entsteht aus (2'-Butenyl)-1-allyl-2-naphthyläther bei 194° nur 1-Allyl-2-naphthol [7].

<sup>8)</sup> Äther des Typs **1** mit  $R^2=H$ , die aber Alkylsubstituenten an C(3) und C(5) tragen, bilden bei der thermischen Umlagerung (*N,N*-Diäthylanilin, 186°) diastereoisomere *o*-Dienone **2**, bei denen in *N,N*-Diäthylanilin die *para-Claisen*-Umlagerung nach C(4) mit der Enolisierung konkurrieren kann (vgl. [8] und anschliessenden Text).

<sup>9)</sup> Vorläufige Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden schon im Zusammenhang mit anderen Arbeiten diskutiert [3] [9] [10] (bezüglich eines weiteren Beispiels vgl. [11]).

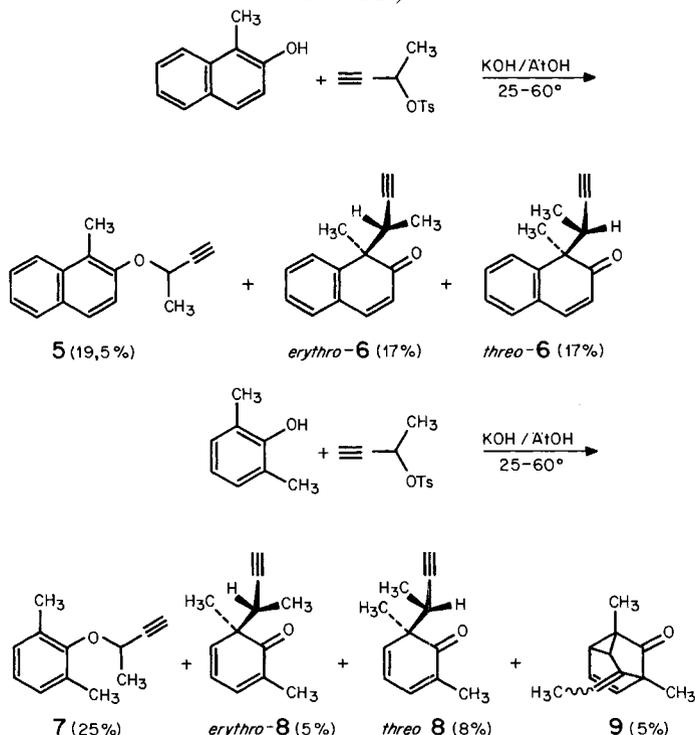
*o*-Dienone der stereochemische Verlauf dieser Umlagerung ebenfalls ermittelt werden<sup>10)</sup>. Nachfolgend beschreiben wir unsere Versuche.

**2. Herstellung und Konfigurationszuordnung diastereoisomerer (1'-Methyl-2'-propenyl)-substituierter *o*-Dienone.** - Die Bereitung allylierter Dienone erfolgt in der Regel durch *C*-Allylierung entsprechend alkylierter Phenole oder Naphthole, wobei bisher vor allem Allyl-, 2-Butenyl- und 3-Methyl-2-butenylhalogenide als Alkylierungsmittel verwendet wurden [13-18] (vgl. auch [19]). Hierbei entstehen erwartungsgemäss ausschliesslich die einer  $S_N2$ -Reaktion entsprechenden Dienone. Die direkte Einführung des 1-Methyl-2-propenylrestes in methylsubstituierte Phenole zum Aufbau diastereoisomerer *o*-Dienone vom Typ **2** ( $R^1=R^2=CH_3$ ) scheint aus sterischen Gründen nur schwer durchführbar zu sein, denn bei der Alkylierung des Natriumsalzes von 2-Methyl-resorcin-monomethyläther mit racemischen 1-Methyl-2-propenylchlorid in Benzol wurde nur ein Gemisch des entsprechenden (2'-Butenyl)-äthers und -dienons erhalten [11]. Ebenso wurde bei der Umsetzung von racemischen 1-Methyl-2-propenylchlorid mit Natrium-2,6-dimethylphenolat in Wasser ganz überwiegend das (2'-Butenyl)-substituierte *o*-Dienon vom Typ **4** ( $R^1=R^2=CH_3$ ) gebildet [8b]. Die Alkylierung von 4-Brom-2,6-di(*t*-butyl)-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on mit Tri(1-methyl-2-propenyl)phosphit in Benzol lieferte neben anderen Produkten gleichfalls nur 4-(2'-Butenyl)-2,6-di(*t*-butyl)-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on [20]. Auch mit anderen, sterisch gehinderten *C*-Nucleophilen setzen sich (1-Methyl-2-propenyl)-Verbindungen ausschliesslich oder wenigstens in überwiegender Masse in einer  $S_N2'$ -Reaktion um [18] [21]<sup>11)</sup>. Wir fanden nun, dass sich methylsubstituierte Phenole und Naphthole als Kaliumsalze in alkoholischer Lösung mit racemischen *p*-Toluolsulfonsäure-(1-methyl-2-propinyl)ester ausgezeichnet alkylieren lassen, wobei Produkte einer  $S_N2'$ -Reaktion nahezu nicht gebildet werden (vgl. auch [22]). So entstand aus 1-Methyl-2-naphthol und dem Sulfonsäureester in Gegenwart der äquimolaren Menge Kaliumhydroxid in alkoholischer Lösung in 64% Gesamtausbeute ein *ca.* (1:1:1)-Gemisch aus dem (1'-Methyl-2'-propinyl)-äther **5** und den diastereoisomeren Dienonen *erythro*- und *threo*-**6**<sup>5)</sup> (*Schema 2*). Der Äther **5** und die diastereoisomeren Dienone **6** liessen sich leicht durch Chromatographie an Kieselgel voneinander trennen. Die weitere Reinigung der beiden Dienone geschah durch Umkristallisation aus Hexan (vgl. *exper. Teil*).

In gleicher Weise wie 1-Methyl-2-naphthol setzte sich auch 2,6-Dimethylphenol mit racemischen *p*-Toluolsulfonsäure-(1-methyl-2-propinyl)ester um, wobei in 71% Gesamtausbeute ein Gemisch aus dem Äther **7** ( $\equiv \mathbf{3}$  mit  $R^1=R^2=CH_3$ ) [23], den Dienonen *erythro*- und *threo*-**8** ( $\equiv \mathbf{2}$  mit  $R^1=R^2=CH_3$ ) sowie dem tricyclischen Keton **9** [23] isoliert wurde. Durch sorgfältige Chromatographie an Kieselgel

<sup>10)</sup> Die thermische Umlagerung eines zu **4** analogen, optisch aktiven *p*-Dienons in optisch aktive *o*-Phenole (reverse *para-Claisen*-Umlagerung) verlief bevorzugt über eine *C*-Anordnung des Übergangszustandes [14].

<sup>11)</sup> Einen Ausweg bietet die Umsetzung von methylsubstituierten Phenolen mit racemischen (*E*)-1-Methyl-2-butenylbromid, bei welcher *erythroide* und *threoide* *o*-Dienone gebildet werden [11]. Die Schwierigkeit liegt hier in der Gewinnung der isomerenreinen *o*-Dienone und deren Strukturzuordnung [11].

Schema 2<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf die aufgetrennten und gereinigten Verbindungen. In diesem und den folgenden Schemata ist jeweils nur ein Enantiomeres der racemischen Verbindungen gezeigt. Bei den Diskussionen im Text wird immer nur auf die gezeigten Formen Bezug genommen.

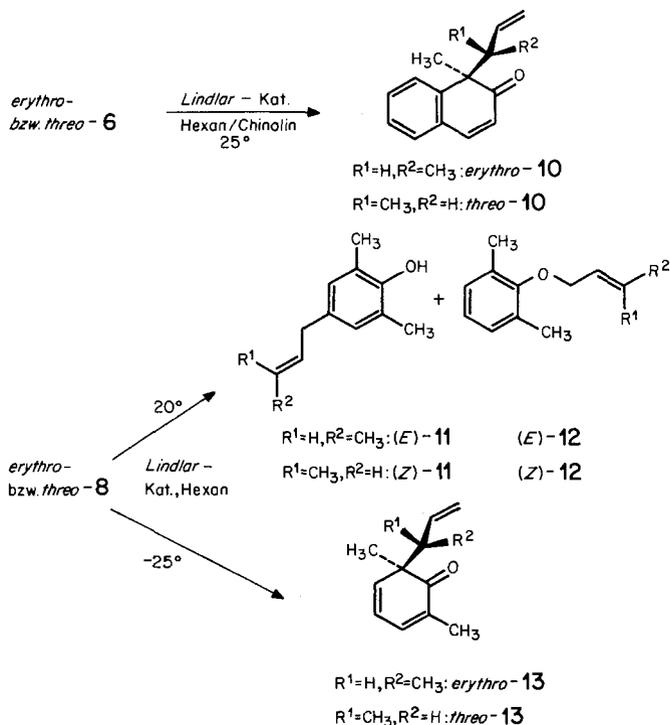
wurden die Verbindungen in reiner Form erhalten. Im Gegensatz zu *erythro*- und *threo*-6 stellten die diastereoisomeren Dienone 8 schwach gelbgefärbte, ölige Verbindungen dar, von denen *erythro*-8, selbst in verdünnter Pentanlösung bei  $-20^\circ$ , leicht dimerisierte (vgl. hierzu [24-26])<sup>12)</sup>. Das Auftreten des tricyclischen Ketons 9 zeigt an, dass aus dem Sulfonsäureester durch  $S_N2'$ -Reaktion in untergeordnetem Masse offenbar auch 6-(1',2'-Butadienyl)-2,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on gebildet wird<sup>13)</sup>, aus dem durch intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion dann 9 entsteht [23]. Das Keton 9 ist auch das Produkt der thermischen Umlagerung des Äthers 7 [23].

Reines *erythro*-6 und *threo*-6 liessen sich in Hexanlösung in Gegenwart von *Lindlar*-Katalysator und Chinolin bei Raumtemperatur leicht zu den 1-(1'-Methyl-2'-propenyl)-Verbindungen *erythro*- und *threo*-10 hydrieren (Schema 3). Die

<sup>12)</sup> Auch 2,6-Dimethyl-6-(2'-propenyl)-cyclohexa-2,4-dien-1-on dimerisiert sich leicht in Pentanlösung schon bei  $-20^\circ$  [27].

<sup>13)</sup> Produkte, die sehr wahrscheinlich  $S_N2'$ -Reaktionen entstammten, wurden auch bei der Alkylierung von 2,4,6-Trimethylphenol in alkoholischer Kaliumhydroxidlösung mit *p*-Toluolsulfonsäure-(1-methyl-2-propenyl)-ester bzw. 1,1-Dimethyl-2-propinylchlorid beobachtet [22].

Schema 3



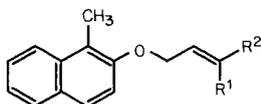
gereinigten Verbindungen zeigten keine Tendenz zur Kristallisation und waren im Gegensatz zu *erythro*- und *threo*-6 im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, Pentan/Äther 3:1) nicht unterscheidbar. Aus ihren NMR.-Spektren (*vide infra* und exper. Teil) war jedoch ersichtlich, dass die Hydrierung 6→10 nicht von einer Epimerisierung an C(1') der Propenylkette begleitet worden war (vgl. hierzu [14] und dort zitierte Literatur).

Die Hydrierung von *erythro*- und *threo*-8 in Hexanlösung in Gegenwart von Lindlar-Katalysator bei Raumtemperatur führte nicht zu den gewünschten *o*-Dienonen *erythro*- und *threo*-13, sondern gerade zu ihren Umlagerungsprodukten, nämlich (*E*)- und (*Z*)-4-(2'-Butenyl)-2,6-dimethylphenol ((*E*)- und (*Z*)-11) sowie (*E*)- und (*Z*)-(2'-Butenyl)-2,6-dimethylphenyläther ((*E*)- und (*Z*)-12). Die Herstellung von *erythro*- und *threo*-13 in kleinen Mengen (~100 mg) gelang jedoch durch Hydrierung von *erythro*- und *threo*-8 bei  $-25^\circ$ . Da dabei auf eine Zugabe von Chinolin verzichtet werden musste<sup>14</sup>), traten als Nebenprodukte – besonders bei der Hydrierung von *threo*-8 – «überhydrierte» Verbindungen auf. Die beiden diastereoisomeren (1'-Methyl-2'-propenyl)-dienone 13 besaßen im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, Pentan/Äther 49:1) die gleichen  $R_f$ -Werte, so dass ihre Diastereoisomerenreinheit nicht mehr überprüft werden konnte. Aufgrund der

<sup>14</sup>) Die hohe Reaktivität von *erythro*- und *threo*-13 erlaubte keine weitere Reinigungsoperation nach der Hydrierung.

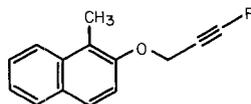
Ergebnisse der Hydrierung von *erythro*- und *threo*-**6** darf aber angenommen werden, dass auch bei der Hydrierung von *erythro*- und *threo*-**8** keine Epimerisierung an C(1') auftrat.

Zu Vergleichszwecken wurde noch reiner (*E*)- bzw. (*Z*)-(2'-Butenyl)-1-methyl-2-naphthyläther ((*E*)- bzw. (*Z*)-**14**) bereitet, und zwar (*E*)-**14** durch Alkylierung von 1-Methyl-2-naphthol mit reinem (*E*)-2-Butenylchlorid und (*Z*)-**14** durch Hydrierung des (2'-Butenyl)-äthers **16** in Gegenwart von Lindlar-Katalysator. Der Äther **16** wurde durch Methylierung des (2'-Propinyl)-äthers **15** gewonnen (vgl. [8b] [16b]).



R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>: (*E*)-**14**

R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=H: (*Z*)-**14**



R=H: **15**

R=CH<sub>3</sub>: **16**

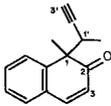
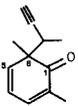
Die relative Konfiguration der diastereoisomeren *o*-Dienone **6** und **8**, mit denen **10** und **13** eindeutig durch Hydrierung verknüpft sind, wurde aus den chemischen Verschiebungen in ihren <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren<sup>15)</sup> abgeleitet. In *Tabelle 1* sind die chemischen Verschiebungen der in der Nähe der Carbonylgruppe sich befindenden H-Atome in **6**, **8**, 2,4,6-Trimethyl-6-(1'-methyl-2'-propinyl)-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**17**) [22] sowie 2-Methyl-2-(1'-methyl-2'-propinyl)-1-oxo-1,2-dihydronaphthalin (**18**) [29] zusammengestellt. Man erkennt, dass an der Zuordnung innerhalb dieser Reihe von diastereoisomeren *o*-Dienonen kein Zweifel bestehen kann. Die Differenzen in den chemischen Verschiebungen ( $\Delta\delta$ ) des H-Atoms und der Methylgruppe an C(1') betragen  $-0,50$  bis  $-0,24$  ppm bzw.  $+0,35$  bis  $+0,23$  ppm. Das gleiche gilt für das H-Atom an C(3'), bei dem  $\Delta\delta$ -Werte von  $-0,31$  bis  $-0,23$  ppm beobachtet werden. Auch die Lösungsmittelleffekte ( $\Delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CCl}_4}$ ) verlaufen bei den Dienonen, die der gleichen stereochemischen Reihe angehören, gleichsinnig<sup>16)</sup>. Es genügt also, wenn bei einem Diastereoisomerenpaar die relative Konfiguration (*erythro*id oder *threo*id) bestimmt wird<sup>17)</sup>. Hierfür eignet sich besonders gut das Paar von **6**, dessen 100 MHz-NMR.-Spektren in *Figur 1* wiedergegeben sind. Der auffallendste Unterschied in den Spektren ist durch die starke Verschiebung eines der aromatisch gebundenen H-Atome von *threo*-**6** nach tieferen Feld (8,05 ppm) gegeben. Ein solcher Verschiebungseffekt wird weder im Spektrum von *erythro*-**6** noch in demjenigen von 1-Methyl-1-(2'-propinyl)-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin [16b] beobachtet. Bei dem im Spektrum von *threo*-**6** bei 8,05 ppm erscheinenden

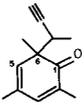
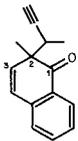
<sup>15)</sup> Bezüglich <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren von *threo*-**6** und *erythro*- und *threo*-3,6-Dimethyl-6-(1'-methyl-2'-propinyl)-cyclohexa-2,4-dien-1-on siehe [28].

<sup>16)</sup> Alle *threo*-Verbindungen zeigen im Dünnschichtchromatogramm im Vergleich zu den *erythro*-Formen mit Pentan/Äther-Gemischen auf Kieselgel die grösseren R<sub>f</sub>-Werte (vgl. exper. Teil und [22]).

<sup>17)</sup> Bei den *erythro*- und *threo*-Isomeren von 1,2-disubstituierten 1-Arylpropanen erscheint in ihren <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren das Signal für 3H-C(3) (CH<sub>3</sub>-C(1') entsprechend bei den diastereoisomeren Dienonen in *Tabelle 1*) bei allen untersuchten *erythro*-Formen bei tieferen Feld als bei den *threo*-Formen [30].

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ ) in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von erythroiden und threoiden (1'-Methyl-2'-propinyl)-Dienonen<sup>a</sup>

Substituent						
	<i>erythro</i>	<i>threo</i>	$\Delta\delta$	<i>erythro</i>	<i>threo</i>	$\Delta\delta$
CH <sub>3</sub> -C(1 bzw. 6)	1,54 (1,58)	1,55 (1,61)	-0,01 (-0,03)	1,12 (1,03)	1,24 (1,31)	-0,12 (-0,28)
H-C(3 bzw. 5)	6,03 (6,04)	6,10 (6,09)	-0,07 (-0,05)	6,322 <sup>b</sup>	6,465 <sup>b</sup>	-0,143
CH <sub>3</sub> -C(1')	1,01 (0,98)	0,78 (0,81)	+0,23 (+0,17)	1,18 (1,02)	0,84 (0,88)	+0,32 (+0,14)
H-C(1')	2,79 (2,80)	3,29 (3,45)	-0,50 (-0,65)	2,79 (2,93)	3,04 (3,29)	-0,25 (-0,36)
H-C(3')	2,04 (2,05)	2,27 (2,15)	-0,23 (-0,10)	1,80 (1,78)	2,09 (1,93)	-0,29 (-0,15)

Substituent						
	<i>erythro</i>	<i>threo</i>	$\Delta\delta$	<i>erythro</i>	<i>threo</i>	$\Delta\delta$
CH <sub>3</sub> -C(6 bzw. 2)	1,08 -	1,19 -	-0,11 -	1,23 (1,12)	1,33 (1,35)	-0,10 (-0,23)
H-C(5 bzw. 3)	5,87 -	6,09 -	-0,22 -	6,16 (5,95)	6,37 (6,35)	-0,21 (-0,40)
CH <sub>3</sub> -C(1')	1,16 -	0,81 -	+0,35 -	1,20 (1,04)	0,89 (0,90)	+0,31 (+0,14)
H-C(1')	2,74 -	2,98 -	-0,24 -	2,83 (2,95)	3,18 (3,35)	-0,35 (-0,40)
H-C(3')	1,79 -	2,10 -	-0,31 -	1,79 (1,69)	2,14 (1,99)	-0,35 (-0,30)

<sup>a</sup>) Angaben in ppm in bezug auf Tetramethylsilan als internen Standard; Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff; für Werte in Klammern Benzol; weitere Angaben siehe exper. Teil.

<sup>b</sup>)  $\delta$  in Hexadeuterio-aceton einem berechneten Spektrum entnommen. Wir danken Dr. W. Regel für die Aufnahme und Berechnung dieser Spektren.

H-Atom muss es sich um H-C(5) oder H-C(8) handeln, da nur eine ortho-Kopplung von ca. 7,2 Hz erkennbar ist. Die Entschirmung wird ganz offensichtlich durch die magnetische Anisotropie der Dreifachbindung (vgl. [31]) des (1'-Methyl-2'-propinyl)-Restes an C(1) hervorgerufen, denn nach der Hydrierung von *threo*-6 zu *threo*-10 erscheint das bei *threo*-6 entschirmte H-Atom im Bereich der übrigen aromatisch gebundenen H-Atome (7,1-7,5 ppm; vgl. exper. Teil). Damit kann das Signal bei 8,05 ppm aber nur von H-C(8) herrühren, denn Modellbetrachtungen lassen sofort erkennen, dass die Distanz zwischen H-C(5) und der C(2'), C(3')-Dreifachbindung für einen magnetischen Anisotropieeffekt zu gross

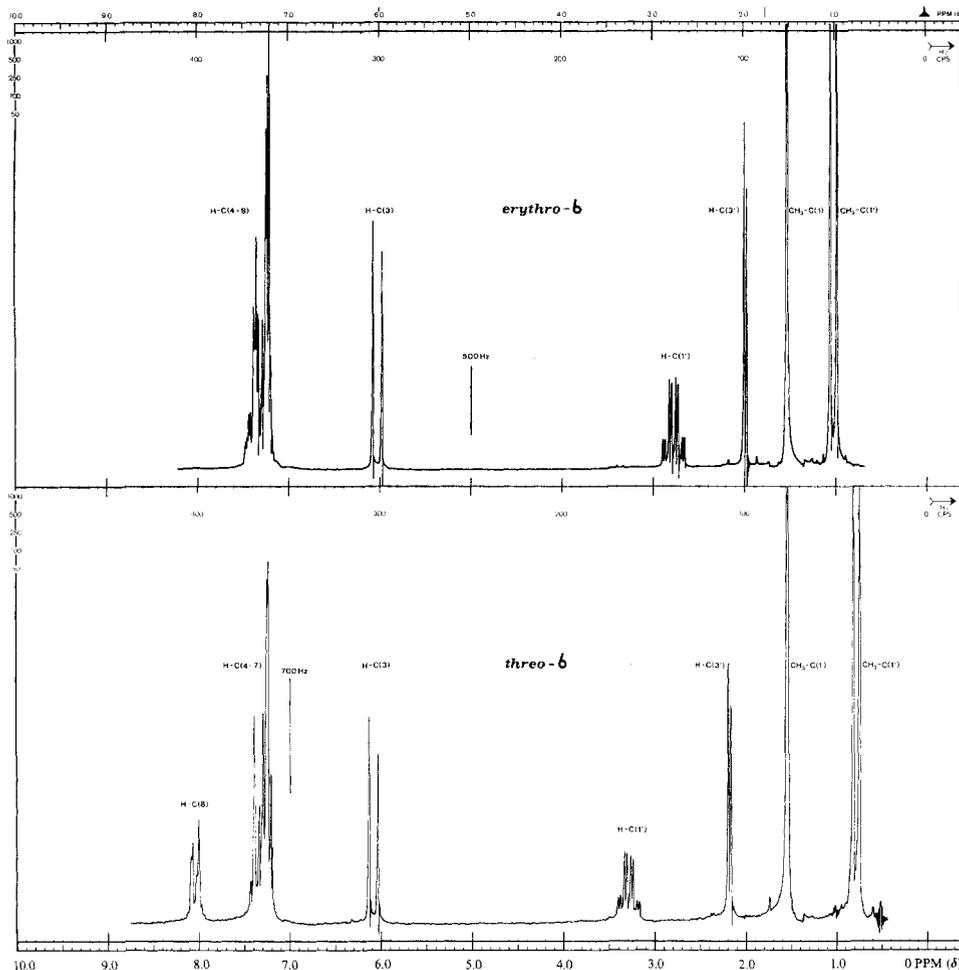
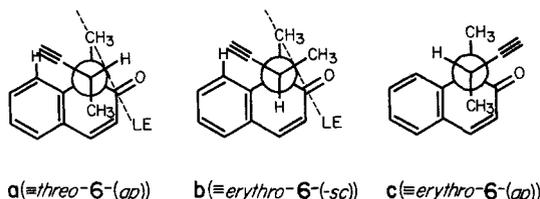


Fig. 1.  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektren (100 MHz) von erythro- und threo-1-Methyl-1-(1'-methyl-2'-propinyl)-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin (erythro- und threo-6) in Tetrachlorkohlenstoff

ist. Die Methylgruppe an C(1') in *threo*-6 muss also – im Mittel gesehen – die Einstellung einer Konformation, die die Dreifachbindung der Propinylgruppe in die Nähe von H-C(8) bringt, begünstigen. Die geringen  $\Delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CCl}_4}$ -Werte für CH<sub>3</sub>-C(1) zeigen, dass sich diese Gruppe in beiden Formen im Mittel in einer pseudoäquatorialen Lage befinden sollte (vgl. [32] [33]). Mit diesen Informationen lassen sich unter der Annahme, dass nur gestaffelte Anordnungen der Substituenten an C(1) und C(1') Bedeutung haben, die beiden Konformationen **a** und **b** (Schema 4) aufstellen, von denen **a** in bezug auf die Methylgruppen der antiperiplanaren Konformation (ap) von *threo*-6 und **b** einer (-)-synclinalen Konformation (-sc) [34] von *erythro*-6 entspricht. In **a** gerät H-C(1') vor die Lösungsmittellebene (LE) der Carbonylgruppe und sollte dementsprechend einen negativen Lösungsmittelfekt aufweisen, was auch beobachtet wird ( $\Delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CCl}_4} = -0,16$  ppm). Der für

CH<sub>3</sub>-C(1') beobachtete  $\Delta_{C_6H_6}^{CCl_4}$ -Wert von -0,03 ppm ist zu klein, um mit **b** vereinbar zu sein, zumal dann auch der stark negative Wert für H-C(1') keine Erklärung findet. Damit kann jenem Isomeren von **6**, das im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das entschirmte H-C(8) aufweist, die *threo*-Konfiguration zugeschrieben werden. Da im Spektrum von *erythro*-**6** für CH<sub>3</sub>-C(1') sogar ein schwach positiver  $\Delta_{C_6H_6}^{CCl_4}$ -Wert von +0,03 ppm gefunden wird, kann die Konformation **b** keine Bedeutung besitzen. Die Beobachtung, dass auch H-C(1') nahezu keinen Lösungsmittelleffekt ( $\Delta_{C_6H_6}^{CCl_4} = -0,01$  ppm) aufweist, lässt sich am besten mit einer Bevorzugung der antiperiplanaren Konformation **c** von *erythro*-**6** in Einklang bringen.

Schema 4



Die Lösungsmittelleffekte von *erythro*- und *threo*-**8** stehen mit den getroffenen Konfigurationszuordnungen in guter Übereinstimmung. Der positive  $\Delta_{C_6H_6}^{CCl_4}$ -Wert für CH<sub>3</sub>-C(6) von *erythro*-**8** deutet darauf hin, dass bei diesem Dienon Konformationen mit einer pseudoaxial stehenden Methylgruppe an C(6) zu berücksichtigen sind. Der deutlich positive Lösungsmittelleffekt für CH<sub>3</sub>-C(1') ( $\Delta_{C_6H_6}^{CCl_4} = +0,16$  ppm) und der negative für H-C(1') lässt sich mit einer im Mittel (+) -> -) inclinalen Anordnung (+*sc*) der Methylgruppen an C(6) und C(1') deuten. Für *threo*-**8**, das aufgrund des Lösungsmittelleffektes von CH<sub>3</sub>-C(6) eher eine Konformation mit pseudoäquatorialer Methylgruppe populieren sollte, findet man für H-C(1') wieder einen ausgeprägten negativen Lösungsmittelleffekt von -0,25 ppm und nahezu keinen für CH<sub>3</sub>-C(1'), was für die bevorzugte Einhaltung einer antiperiplanaren Konformation in bezug auf die C(6), C(1')-Bindung spricht. Hierbei muss die Dreifachbindung der Propinylkette aber in die Nähe der H, C(5)-Bindung geraten. Dass dieses für *threo*-**8** wie auch für *threo*-**17** und *threo*-**18** (hier H, C(3)-Bindung) zutrifft, erkennt man an dem Erscheinen der entsprechenden H-Atome bei tieferen Feld als in den *erythro*-Verbindungen ( $\delta_{erythro} - \delta_{threo} = -0,14$  bis  $-0,22$  ppm), was wiederum der magnetischen Anisotropiewirkung der Dreifachbindung zugeschrieben werden kann. Der Effekt geht bei der Hydrierung von z. B. *erythro*- und *threo*-**18** zu den entsprechenden Propenylverbindungen ( $\delta(H-C(3))_{erythro} = 6,03$  ppm und  $\delta(H-C(3))_{threo} = 5,97$  ppm in CCl<sub>4</sub> [29]) vollständig verloren.

Mit den hier getroffenen Konfigurationszuordnungen lässt sich auch die Lage der diastereotopen H-Atome (H<sub>R</sub>, H<sub>S</sub> [35]) am prochiralen C(1') in den <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren einer Reihe von 6-Methyl-6-(2'-propinyl)-cyclohexa-2,4-dien-1-onen (vgl. [16b] [22] [27]) bestimmen. Von den eine chemische Verschiebungsdifferenz von 0,2-0,4 ppm aufweisenden H-Atomen sollte H<sub>R</sub> im Vergleich zu H<sub>S</sub> bei höherem Feld erscheinen (Konfiguration der Dienone wie in *Schema 2*).

**3. Thermische Umlagerung der diastereoisomeren *o*-Dienone.** - Die Umlagerung von *erythro*- und *threo*-**10**, in ca. 0,24 M Hexadeuteriobenzollösung in Gegenwart von Methyl-2-naphthyläther (als NMR.-Integrationsstandard) bei 85–125° durchgeführt, ergab ausschliesslich (*E*)- und (*Z*)-(2'-Butenyl)-1-methyl-2-naphthyläther ((*E*)- und (*Z*)-**14**) (*Schema* 5). Die Abnahme der Reaktandkonzentration wurde NMR.-spektroskopisch verfolgt (vgl. exper. Teil). Die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung und die aus ihrer Temperaturabhängigkeit berechneten Aktivierungsgrössen der Umlagerungen sind in *Tabelle* 2 angegeben. *Erythro*-**10** lagerte sich bei 105,7° ( $\tau_{1/2}$  = 130 Min.) etwa 9 mal langsamer um als *threo*-**10** ( $\tau_{1/2}$  = 14 Min.). Hierbei bildete sich aus *erythro*-**10** unabhängig vom Ausmass der Umlagerung im Temperaturbereich von 105,7–125,8° 84,7% (*E*)-**14** und 15,3% (*Z*)-**14**. Andererseits lieferte die Umlagerung von *threo*-**10** im Temperaturbereich von 85,3–105,7° 99,5% (*E*)- und 0,5% (*Z*)-**14**, d.h. die Umwandlung vom *erythro*-**10** erfolgte bevorzugt über eine **B**-Anordnung des aktivierten Komplexes ( $\Delta\Delta G_{105,7}^{\ddagger}(\text{C/B}) = +1,3$  kcal/mol) und die von *threo*-**10** fast ausschliesslich über die **C**-Anordnung ( $\Delta\Delta G_{105,7}^{\ddagger}(\text{C/B}) = -4,0$  kcal/mol). Um sicher zu sein, dass die bei der Umlagerung von *erythro*-**10** bei 125,8° beobachteten Anteile von (*E*)- und (*Z*)-**14** (84,7 und 15,3%) kinetisch kontrolliert waren<sup>18</sup>), wurde das Produktgemisch in Toluol während 100 Std. auf 163° erhitzt. Das Produktgemisch bestand danach zu 94% aus 1-Methyl-2-naphthol und zu 6% aus (*E*)- und (*Z*)-**14** in einer Zusammensetzung von 75,5% (*E*)- und 24,5% (*Z*)-**14**, die auch durch längeres Erhitzen nicht mehr geändert wurde. Das beobachtete (*E*)/(*Z*)-**14**-Verhältnis entspricht einem  $\Delta G_{163}(\text{E/Z})$ -Wert von -0,98 kcal/mol, der mit denjenigen einer Reihe von (*E*)/(*Z*)-2-(2'-Butenyl)-phenolen sehr gut übereinstimmt (vgl. [37]). Wahrscheinlich erfolgte die (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung des Äthers **14** *via* die reversiblen Umlagerungen **14**  $\rightleftharpoons$  **10** (vgl. [7]).

Erwartungsgemäss erwiesen sich *erythro*- und *threo*-**13** im Vergleich zu *erythro*- und *threo*-**10** als wesentlich umlagerungsfreudiger. Die Umlagerungen wurden, um einen Vergleich mit derjenigen von 2,6-Dimethyl-6-(2'-propenyl)-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**2**; R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>) zu gestatten [13], in Cyclohexanlösung ( $c = 2,3 \cdot 10^{-4}$  M) ausgeführt und die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerungen aus der zeitlichen Abnahme der Dienonmaxima bei 305 nm ermittelt (vgl. exper. Teil). Die Ergebnisse sind in *Schema* 6 und in *Tabelle* 3 zusammengefasst. Demnach erfolgte die Umlagerung von *erythro*-**13** bei 42° etwa 50mal langsamer als die von *threo*-**13**. Ein grosser Unterschied zeigte sich bei den beiden Diastereoisomeren auch in der Produktverteilung: Während *erythro*-**13** sich im Temperaturbereich von 42,7–68,0° in ein (3:2)-Gemisch aus (*E*)/(*Z*)-(2'-Butenyl)-2,6-dimethylphenyläther ((*E*)- und (*Z*)-**12**) und (*E*)/(*Z*)-4-(2'-Butenyl)-2,6-dimethylphenol ((*E*)- und (*Z*)-**11**) umlagerte, trat bei der Umlagerung von *threo*-**13** im Temperaturbereich von 20,0–41,6° der Äther (*E*)/(*Z*)-**12** neben (*E*)/(*Z*)-**11** nur in untergeordneten Mengen auf (**12**:**11** = 1:39). In beiden Fällen war die Produktzusammensetzung unabhängig von der Reaktionsdauer, was auch für die Anteile an (*E*)- und (*Z*)-Formen

<sup>18</sup>) Bei einem über freie Radikale verlaufenden Umlagerungsprozess wäre zu erwarten, dass das dabei auftretende 2-Butenylradikal unter den Reaktionsbedingungen einer raschen (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung unterliegt (vgl. [36]).

Tabelle 2. Reaktionsgrößen der thermischen Umlagerung von erythro- und threo-1-Methyl-1-(1'-methyl-2'-propenyl)-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin (erythro- und threo-10)<sup>a)</sup>

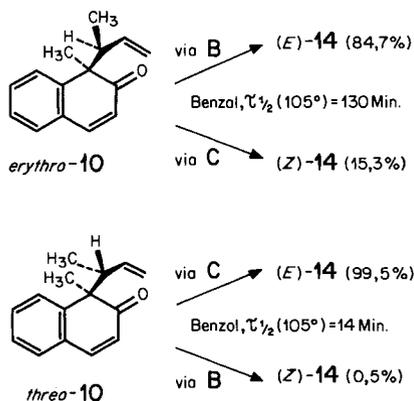
Dienon	Temperatur (°C/°K)	$k_{-o} \cdot 10^4$ (s <sup>-1</sup> )	$E_a^{b)}$ (kcal/mol)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal · grd <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )
erythro-10	105,7/378,9	0,89	27,7 ± 2,1 <sup>c)</sup>	26,9 ± 2,1	-7(B)/-10(C)
	115,1/388,3	2,25			
	125,8/399,0	5,68			
threo-10	85,3/358,5	1,23	25,1 ± 2,3	24,3 ± 2,3	-9(C)
	95,6/368,8	3,33			
	105,7/378,9	8,20			

a) In ca. 0,24M Hexadeuteriobenzollösung.

b) Fehlerangaben beziehen sich auf ein Signifikanzniveau von 95%.

c) Gleicher Wert für B- und C-Übergangszustand.

Schema 5


 Tabelle 3. Reaktionsgrößen der thermischen Umlagerung von erythro- und threo-2,6-Dimethyl-6-(1'-methyl-2'-propenyl)-cyclohexa-2,4-dien-1-on (erythro- und threo-13)<sup>a)</sup>

Dienon	Temperatur (°C/°K)	$k_{-o} \cdot 10^5$ (s <sup>-1</sup> )	$k_p \cdot 10^{5b)}$ (s <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kcal/mol)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S_{-o}^\ddagger$ (cal · grd <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_p^\ddagger$ (cal · grd <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )
erythro-13	42,7/315,9	1,27	0,84	23,8 ± 3,0 <sup>c)</sup>	23,2 ± 3,0	-8(B)/	-10,5(B)/-9,5(C)
	55,2/328,4	5,49	3,66				
	68,0/341,2	21,1	14,0				
threo-13	20,0/293,2	~0,2	11,5	19,4 ± 4,0 <sup>d)</sup>	18,8 ± 4,0	- <sup>f)</sup>	-12,5(C)
	31,8/305,0	~0,8	40,3				
	41,6/314,8	~2,0	113				

a) ( $k_{-o} + k_p$ ) in 2,3 · 10<sup>-4</sup>M Cyclohexanlösung bestimmt. Produktverteilungen in 2,3 · 10<sup>-2</sup>M Lösung ermittelt.

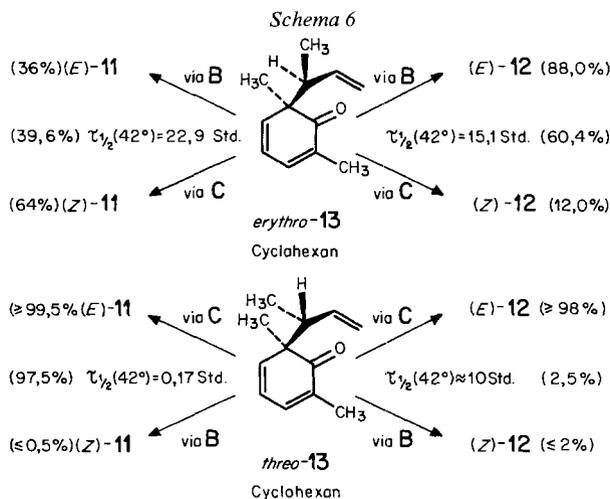
b) Geschwindigkeitskonstante der para-Claisen-Umlagerung.

c) Es wurden gleiche  $E_a$ -Werte für die ortho- und para-Claisen-Umlagerung gefunden.

d) Fehlerangaben beziehen sich auf ein Signifikanzniveau von 95%.

e)  $E_a$  der para-Claisen-Umlagerung.

f) Aufgrund der geringen Bildung vom Äther 12 nicht bestimmbar.



galt. Aus ihren Verhältnissen (vgl. *Schema 6*) lässt sich errechnen, dass der  $k_{-o}$ -Schritt von *erythro-13* wie der von *erythro-10* stark bevorzugt unter Einhaltung einer **B**-Anordnung verlief ( $\Delta\Delta G_{42,7}^{\ddagger}$  (**C/B**) = +1,3 kcal/mol), der  $k_p$ -Schritt sich aber unter leichter Begünstigung der **C**-Geometrie des Übergangszustandes abwickelte ( $\Delta\Delta G_{42,7}^{\ddagger}$  (**C/B**) = -0,36 kcal/mol). Für die Reaktion von *threo-13* lässt sich zuverlässig nur eine Aussage über die *para-Claisen*-Umlagerung machen: Hierbei ist die **C**-Anordnung des Übergangszustandes in überwiegendem Masse durchlaufen worden ( $\Delta\Delta G_{41,6}^{\ddagger}$  (**C/B**) = -3,3 kcal/mol). Das (*E*)/(*Z*)-Verhältnis liess sich beim Äther **12** aus *threo-13* aufgrund seiner geringen Menge nur abschätzen, doch kann die Menge von (*Z*)-**12** in (*E*)-**12** nicht  $\geq 2\%$  gewesen sein, d. h. auch die *ortho-Claisen*-Umlagerung von *threo-13* muss wie die von *threo-10* ganz überwiegend über die **C**-Anordnung eingetreten sein<sup>19</sup>).

In *Tabelle 4* sind die Reaktionsgrössen der Umlagerung von *erythro*- und *threo-13* denen von **2** ( $R^1=H, R^2=CH_3$ ) [13] gegenübergestellt. Man erkennt, dass die Einführung einer Methylgruppe an C(1') der Propenylkette von **2** ( $R^1=H, R^2=CH_3$ ) zu einer beachtlichen Erhöhung der Umlagerungsgeschwindigkeit führt. Hierfür sind vor allem Differenzen in den  $\Delta H^{\ddagger}$ -Werten verantwortlich, da die Aktivierungsentropien bei allen Umlagerungen sehr ähnlich sind. Da die  $CH_3$ -Gruppe an C(1') in *erythro*- und *threo-13* kaum zu einer besonderen Stabilisierung ihrer Übergangszustände im Vergleich zu dem von **2** ( $R^1=H, R^2=CH_3$ ) führen kann<sup>20</sup>),

<sup>19</sup>) Vergleichbare Ergebnisse wurden auch bei der Umlagerung der halbhydrierten *erythro*- und *threo*-Dienone aus **18** erzielt [29] (vgl. auch [10]).

<sup>20</sup>) Die Differenzen in den Standardbildungsenthalpien ( $\Delta H_f^{\circ}(g)$ ) von 1-Buten und (*Z*)-2-Buten bzw. (*E*)-2-Buten betragen +2,68 bzw. 1,66 kcal/mol (Mittelwerte aus [38]). Diese Beträge können in den Übergangszuständen von *erythro*- und *threo-13* im Vergleich zu den von **2** ( $R^1=H, R^2=CH_3$ ) nur zum Teil zur Geltung kommen, dies im besonderen bei den Umlagerungen zu den Äthern (*E*)- und (*Z*)-**12**, deren Übergangszustände aufgrund des *Hammond*-Prinzips [39] Reaktand-ähnlich sein sollten. Die beobachteten Differenzen in den  $\Delta H_f^{\ddagger}$ -Werten betragen aber 3,0 ( $\Delta H_f^{\ddagger}$  (**2**;  $R^1=H, R^2=CH_3$ )- $\Delta H_f^{\ddagger}$  (*erythro-13*)) bzw. 6,7 kcal/mol ( $\Delta H_f^{\ddagger}$  (**2**;  $R^1=H, R^2=CH_3$ )- $\Delta H_f^{\ddagger}$  (*threo-13*)) (vgl. *Tab. 4*).

Tabelle 4. Vergleich der Reaktionsgrößen der Umlagerung von erythro- und threo-2,6-Dimethyl-6-(1'-methyl-2'-propenyl)- (erythro- und threo-13) und von 2,6-Dimethyl-6-(2'-propenyl)-cyclohexa-2,4-dien-1-on (2; R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>)<sup>a)</sup>

Dienon	$(k_{-o} + k_p) \cdot 10^4$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{rel}$	$k_p/k_{-o}$	$\Delta H^{\ddagger b)}$ (kcal/mol)	$\Delta S^{\ddagger b)}$ (cal · grd <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )
erythro-13 <sup>c)</sup>	7,2	50	0,7	23,1 23,1	-9 -8
threo-13 <sup>c)</sup>	222	1540	39	19,4	-13
2 (R <sup>1</sup> =H, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> )	0,144	1	2,8	26,1 26,1	-9 -7

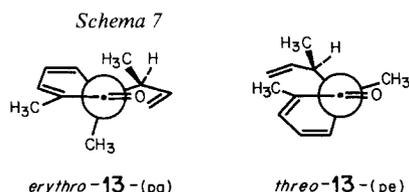
a) In Cyclohexan bei 75°.

b) Die Werte der 1. Zeile gelten für die para-Claisen-Umlagerung (C + B) und die der 2. Zeile für die ortho-Claisen-Umlagerung (C + B).

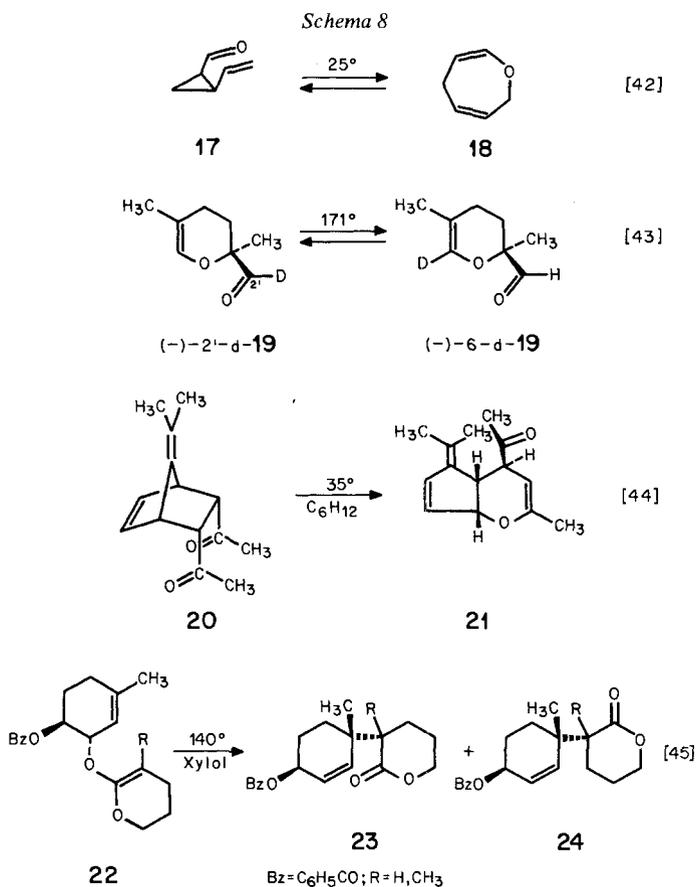
c) Werte aus den Aktivierungsparametern (vgl. Tab. 3) für 75° berechnet.

müssen die Differenzen in den  $\Delta H^{\ddagger}$ -Werten vor allem durch Differenzen in den Bildungsenthalpien der Reaktanden hervorgerufen werden. Ein Vergleich der  $k_p/k_{-o}$ -Verhältnisse zeigt, dass der Wert für das an C(1')-unsubstituierte *o*-Dienon **2** (R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>) gerade zwischen diejenigen von *erythro*- und *threo*-**13** fällt. Möglicherweise sind hierfür Konformationseffekte in den *o*-Dienonen verantwortlich. Wie voranstehend diskutiert wurde, lassen sich die Lösungsmittelleffekte ( $\Delta C_{6H_6}^{CCl_4}$ ) der Methylgruppe an C(6) in *erythro*- und *threo*-**8** am besten deuten, wenn man annimmt, dass *erythro*-**8** bevorzugt in einer Konformation mit pseudoaxialer (pa) CH<sub>3</sub>-Gruppe an C(6) vorliegt und in *threo*-**8** eher die Konformation mit pseudoäquatorialer (pe) CH<sub>3</sub>-Gruppe an C(6) populiert ist. Im Einklang mit diesen Annahmen stehen auch die beobachteten Differenzen in der chemischen Verschiebung von CH<sub>3</sub>-C(6) (vgl. Tab. 1) in den beiden Isomeren. Unter der Voraussetzung, dass durch die Halbhydrierung von **8** zu **13** keine Änderung in den Konformationen des Cyclohexadienonringes hervorgerufen wird, sollte auch *erythro*-**13** die Konformation mit pseudoäquatorialer CH<sub>3</sub>-Gruppe an C(6) bevorzugen (vgl. Schema 7). In *erythro*-**13**-(pa) kann aber aus sterischen Gründen nur die ortho-Claisen-Umlagerung zum Äther **12** eintreten, während *threo*-**13**-(pe) aus sterischen Gründen nur die para-Claisen-Umlagerung, aus der die Phenole **11** hervorgehen, erlaubt.

Nicht ganz verständlich sind die beobachteten (*E*)/(*Z*)-Verhältnisse, die den durchlaufenen C- und B-Anordnungen der Übergangszustände entsprechen. Bei offenkettigen Allyl-vinyläthern wird bei der thermischen Umlagerung stets die C-Geometrie des Übergangszustandes ganz bevorzugt durchlaufen (vgl. [3]

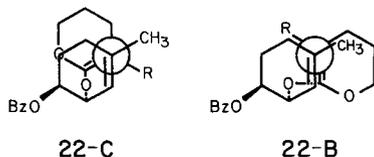


[12]), auch wenn sich im Übergangszustand Substituenten am Allyl-vinyläthersystem in pseudoaxialer Lage befinden. Die hohe C-Selektivität der *Claisen*-Umlagerung ist deshalb bestens für stereospezifische Synthesen geeignet (vgl. [40] [41]<sup>21</sup>). *Claisen*-Umlagerungen können aber auch, wenn aus sterischen Gründen die Einstellung eines C-Übergangszustandes sehr erschwert ist, über **B**-Anordnungen verlaufen wie die Beispiele in *Schema 8* zeigen. Zu dem System **17** ⇌ **18** gibt es noch ein entsprechendes bicyclisches Beispiel [46] und die entartete Umlagerung von **19** tritt irreversibel auch bei vergleichbaren 2-Vinyl-3,4-dihydro-2*H*-pyranen ein, die sich bei 200–250° über die **B**-Anordnung in 4-Acyl-cyclohexene umlagern [47]. Umlagerungen des Typs **20** → **21** wurden auch bei 2,3-Diaza-bicyclo-[2.2.1]hept-5-enen beobachtet [48]. Bei den bisher erwähnten Beispielen ist nur ein **B**-Übergangszustand aufgrund der vorgegebenen Reaktandstruktur möglich. Im Falle der Umlagerung von **22** lassen sich aber durch Drehung um die O,C(1)-



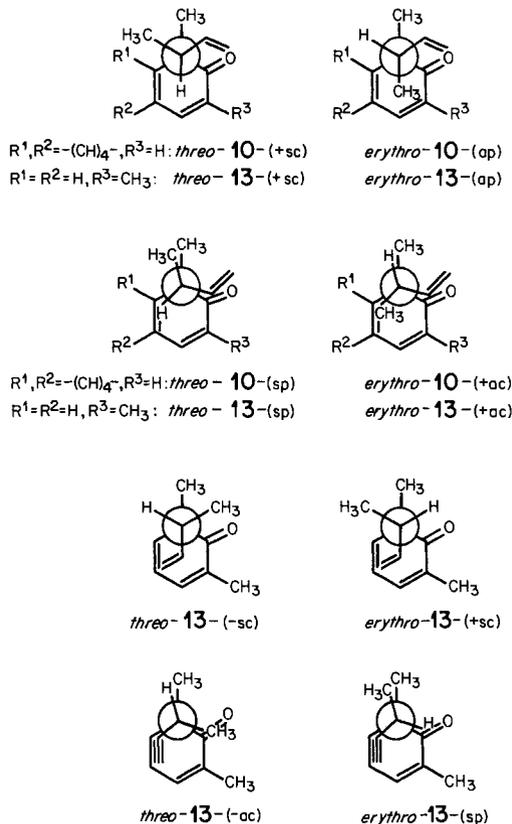
<sup>21</sup>) Die unter [41] zitierten Umlagerungen hätten allerdings auch über **B**-Übergangszustände erfolgen können.

Schema 9



Bindung die Konformationen **22-C** und **22-B** einstellen, die zu einem C- bzw. zu einem B-Übergangszustand führen sollten (Schema 9). Im Falle der Umlagerung von **22** mit R=H wurde nur das aus der B-Anordnung resultierende Produkt **23** erhalten, während mit R=CH<sub>3</sub> ein Gemisch aus **23** und **24** (R=CH<sub>3</sub>) gebildet wurde, was anzeigt, dass in diesem Falle zum Teil auch der Weg *via* C bei der Umlagerung beschränkt wurde. Diese Resultate lassen erkennen, dass die Lage des 3,4-Dihydro-2H-pyranringes über dem Cyclohexenring bei **22-C** energetisch ungünstiger ist als ekliptischen Anordnungen der an der Umlagerung direkt beteiligten Bindungen in **22-B**. Ähnliche Verhältnisse scheinen die Umlagerungen von *erythro*- und *threo*-**10** bzw. -**13** zu bestimmen. In Schema 10 sind die möglichen Ausgangskonformationen der Dienone **10** und **13**, die zu den C- und B-Übergangszuständen führen, zusammengestellt. Hierbei ist zu beachten, dass die Umlagerungen zu den Äthern **14** und **12** unter Aromatisierung erfolgen, während die Phenole **11** aus einer *o*-Dienon → *p*-Dienon-Umlagerung hervorgehen, d. h. die Übergangszustände der Äther-Umlagerungen sollten - wie schon erwähnt - nach dem Hammond-Prinzip Reaktand-ähnlich sein<sup>22)</sup>, während diejenigen der Dienon-Umlagerungen eher sowohl Reaktand- als auch Produkt-ähnlich sein sollten. Die Ergebnisse mit den *threo*-Verbindungen lassen sich bei Betrachtung der in Schema 10 gezeigten Reaktandkonformationen recht gut verstehen: Aus *threo*-**10**- bzw. -**13**-(+sc) geht die C-Anordnung des Übergangszustandes hervor, die zu (*E*)-**14** bzw. (*E*)-**12** führt. (*Z*)-**14** bzw. (*Z*)-**12** kann nur aus einer B-Anordnung entstehen, deren Vorläufer *threo*-**10**- bzw. -**13**-(sp) ist. Die Bildung der (*Z*)-Äther erfordert also die energetisch sehr ungünstige synperiplanare (sp) Anordnung der Methylgruppen an C(1) bzw. C(6) und C(1') (Konformationsenergie des Butans in der sp-Anordnung ca. 4-6 kcal/mol [49]). Hierzu kommt noch die bei der Bildung aller (*Z*)-Formen auftretende pseudoaxiale 1,3-CH<sub>3</sub>/H-Wechselwirkung im Propenylteil (~0,9 kcal/mol; vgl. [12]). Die hohe (*E*)-Selektivität (99,5%) bei der Bildung der Äther **14** bzw. **12** ist also verständlich. In ähnlicher Weise lässt sich die Bildung von >99,5% (*E*)-**11** bei der Umlagerung von *threo*-**13** erklären. Der Konformation *threo*-**13**-(sc), die zum C-Übergangszustand führt, ist die Konformation *threo*-**13**-(ac) mit anti-clinal (ac) angeordneten CH<sub>3</sub>-Gruppen an C(6) und C(1') gegenüberzustellen, die *via* eine B-Anordnung schliesslich (*Z*)-**11** liefert. Auch hier ist die Bevorzugung des C-Weges verständlich. Schwerer zu verstehen sind die Resultate der Umlagerungen der *erythro*-Formen, bei denen die Umlagerungen zu den Äthern **14** und **12** bevorzugt über B-Anordnungen eintreten und auch bei der *para*-Claisen-Umlagerung

<sup>22)</sup>  $\Delta\Delta G_{170^\circ}$  von Allyl-2,4,6-trimethylphenyläther und seinem entsprechenden *o*-Dienon bzw. *p*-Dienon beträgt etwa -4,6 bzw. -3,7 kcal/mol;  $\Delta\Delta G_{170^\circ}$  (*p*-Dienon/*o*-Dienon) entspricht also ca. -0,9 kcal/mol [6].

Schema 10<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Konformationen gelten für einen weitgehend ausgeflachten Cyclohexadienon-Ring.

von *erythro*-13 zum Phenol 11 die **B**-Anordnung des Übergangszustandes stark ins Spiel kommt. Aufgrund eines Vergleichs der Konformationen *erythro*-10- bzw. -13-(ap) und *erythro*-10- bzw. -13-(+ac) sollten die **C**-Übergangszustände mit den antiperiplanar stehenden Methylgruppen eigentlich stark begünstigt sein, was aber nicht beobachtet wird. Man muss also – sofern man nur konformative Wechselwirkungen in Betracht zieht, die bei der **C**-Umlagerung von offenkettigen Allylvinyläthern bisher stets gute Abschätzungen von (*E*)/(*Z*)-Verhältnissen zuließen (vgl. [12] [40] [50] [51]) – annehmen, dass die 1,3-CH<sub>3</sub>/H-Wechselwirkung im 2'-Propenylteil und die Lage der Methylgruppe an C(1') über dem Dienonring die zu den (*Z*)-konfigurierten Äthern 14 und 12 führenden **C**-Anordnungen stärker destabilisieren als es die ekliptischen Wechselwirkungen in *erythro*-10- bzw. -13-(+ac) tun, aus denen *via* **B**-Anordnungen die (*E*)-konfigurierten Äther 14 und 12 hervorgehen. Schwer verständlich auf der Basis konformativer Wechselwirkungen ist auch das Ergebnis der *para*-Claisen-Umlagerung von *erythro*-13, für die die Konformation *erythro*-13-(+sc) und *erythro*-13-(sp) zu betrachten sind. Trotz der synperiplanaren Stellung der Methylgruppen an C(6) und C(1') in letzterer wird der

aus dieser Konformation resultierende **B**-Übergangszustand noch zu etwa 40% durchlaufen und das (*E*)-konfigurierte Phenol **11** gebildet. Offenbar ist die 1,3-CH<sub>3</sub>/H-Wechselwirkung im 2'-Propenylteil und die Lage von C(2') des Propenylteils über dem Dienonring in *erythro*-**13**-(+sc), aus dem sich der C-Übergangszustand entwickelt, im Vergleich zu *erythro*-**13**-(ap) doch relativ ungünstig. Allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, dass die bei 120° erfolgende para → ortho-Claisen-Umlagerung von (*E*)-10β-(2'-Butenyl)-17β-hydroxy-östra-1,4-dien-3-on in 3,17β-Dihydroxy-2- und -4-(1'-methyl-2'-propenyl)-östra-1,3,5(10)-trien zu >94% über die C-Anordnung - also mit der Lage von C(2') des 2-Butenylteils über dem Dienonring (vgl. *Schema 2* in [14]) - erfolgte [14].

Man wird den stereochemischen Gegebenheiten der aromatischen Claisen-Umlagerungen wohl am besten gerecht, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, dass die aus einem gedachten Phenoxyl- und Allylradikal aufgebauten aktivierten Komplexe (vgl. [52]) dieser Umlagerungen aufgrund der grossen Bildungstendenz dieser Radikale (vgl. [5]) sehr «locker» sind, d.h. relativ grosse Abstände zwischen den Endatomen des [3,3]-Systems aufweisen. Damit sollten sterische Wechselwirkungen zwischen Substituenten an den beiden «allylischen» Hälften des [3,3]-Systems unbedeutend werden gegenüber jenen von Substituenten, die sich im Bindungsabstand innerhalb einer allylischen Hälfte befinden. Für die vorliegenden Fälle heisst dies, dass die Möglichkeit der (*E*)-Einstellung der Methylgruppe im gedachten 1-Methylallylradikal die restlichen Wechselwirkungen dominiert. Mit diesen Vorstellungen im Einklang stehen auch Beobachtungen von *Bragole* [11], die zeigten, dass in ihrer relativen Konfiguration nicht zugeordnete erythroide und threoide (*E*)-6-Methyl-6-(1'-methyl-2'-butenyl)-cyclohexa-2,4-dien-1-one bei der thermischen Umlagerung nur (*E*)-konfigurierte (1-Methyl-2-butenyl)-phenyläther ergeben, d.h. bei einem der genannten Dienone muss ausschliesslich eine **B**-Anordnung des Übergangszustandes durchlaufen worden sein. Bei der Bildung des (*Z*)-konfigurierten Äthers (*via* die C-Anordnung) wäre in diesem Fall im gedachten 1,3-Dimethylallylradikal eine pseudoaxiale 1,3-CH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>-Wechselwirkung aufgetreten.

Abschliessend sei bemerkt, dass die Resulte der thermischen Umlagerung von *erythro*- und *threo*-**13** auch die früher gemachten Beobachtungen bei der thermischen Umlagerung von (*E*)- und (*Z*)-**12** in die Phenole **11** verständlich machen [8b]. Bei der Umlagerung von (*E*)-**12** bei 186° in Decan wurde im wesentlichen (*E*)-**11** erhalten, was mit dem intermediären Auftreten von reinem *threo*-**13** im Einklang steht. (*Z*)-**12** lieferte hingegen bei 186° in Decan im Maximum (Extrapolierung auf Umsetzung von 0%) 45% (*Z*)-**11**, der Rest war (*E*)-**11**. In (*Z*)-**12** trat mit dem Fortschreiten der Umlagerung bis zu 11% (*E*)-**12** auf. Auch diese Ergebnisse finden ihre Erklärung durch die hohe Rückumlagerungsrate von *erythro*-**13** zum Äther **12** und die starke Beteiligung von **B**-Anordnungen bei den Umlagerungen von *erythro*-**13**.

Wir danken der analytischen und spektroskopischen Abteilung (Leiter *H. Frohofer*) des Organisch-chemischen Institutes der Universität Zürich für Analysen und Spektren. Prof. *K. Grob* (EAWAG, Dübendorf/ZH) sei für die Hilfe bei gas-chromatographischen Problemen gedankt. Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

## Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Smp. mit dem *Mettler*-Gerät FP-2; korrigierte Werte. - UV.- und IR.-Spektren: Angaben in nm ( $\epsilon$ ) bzw. in  $\text{cm}^{-1}$ . - NMR.-Spektren bei 60 oder 100 MHz mit Angabe von  $\delta$  (Bereiche oder Signalschwerpunkte) in ppm bezogen auf internes Tetramethylsilan = 0;  $s$  = Singulett,  $d$  = Dublett,  $t$  = Triplett,  $qa$  = Quartett,  $qi$  = Quintett,  $m$  = Multiplett und FS. = Feinstruktur; Kopplungskonstanten ( $J$ ) in Hz. Alle Gas-Chromatogramme (GC.) an einer Glaskapillarkolonne nach *Grob* [53] (Beschichtung: XE 60, Länge: 22 m, Durchmesser: 0,35 mm) mit Wasserstoff als Trägergas; Gas-Chromatograph: *Fractovap*, Modell GI, mit FID (*Carlo Erba*, Mailand). Die Bestimmung der Pikkflächen erfolgte durch Multiplizierung der Pikkhöhe mit der Pikkhalbwidthbreite (vgl. [54]). Die Zusammensetzung von (*E*)/(*Z*)- und Phenol/Äther-Gemischen wurde mittels Eichgemischen bestimmt. Für jede Bestimmung wurden mindestens drei GC. ausgewertet. - Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Kieselgel HF<sub>254</sub> (*Merck*) mit Pentan/Äther-Gemischen; für präparative DC. verwendete man 20×20 cm-Glasplatten, die mit 30 g Kieselgel PF<sub>254</sub> (*Merck*) beschichtet waren. Sprühreagens: 15proz. alkoholische Phosphormolybdänsäurelösung. Säulenchromatographie an Kieselgel (0,05-0,20 mm; *Merck*). - Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer (RV.) im Vacuum. Die Destillation kleiner Substanzmenge erfolgte im Kugelrohr (KR.); angegeben wird die Luftbadtemperatur. - Die für die Umlagerungsversuche verwendeten Lösungsmittel wurden über Calciumhydrid unter Argon destilliert. Die Umlagerungen wurden in gereinigten Pyrex-Bömbchen (Volumeninhalt ca. 3 ml), die im Hochvakuum (HV.) abgeschmolzen worden waren, vorgenommen; Temperaturkonstanz der Thermostaten:  $\pm 0,1^\circ$ .

**1. Herstellung der Äther und *o*-Dienone.** - 1.1. (*E*)-(2'-Butenyl)-1-methylnaphthyläther ((*E*)-14). - 1.1.1. 1-Methyl-2-naphthol [55]. Das Naphthol wurde in ca. 30% Ausbeute durch reduktive Spaltung von 1-(*N*-Piperidinomethyl)-2-naphthol [56] mit Natrium-methanolat in Methanol bei 220° im Autoklav gewonnen. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt; Smp. 110-112°. - NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,0-7,1 ( $m$ ; H-C(4-8)); 7,00 ( $d$ ,  $J(3,4)=9$ , H-C(3)); 5,0 (br.  $s$ , OH); 2,49 ( $s$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}(1)$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$  (158,20) Ber. C 83,51 H 6,37% Gef. C 83,81 H 6,23%

1.1.2. Ätherherstellung. 6,0 g (0,038 mol) 1-Methyl-2-naphthol wurden in 38 ml Dimethylformamid (DMF) in Gegenwart von 1,7 g (0,042 mol) Natriumhydroxid, gelöst in 4 ml Wasser, mit 3,8 g (0,042 mol) reinem (*E*)-2-Butenylchlorid [57] umgesetzt (vgl. [8b]). Die Aufarbeitung lieferte 2,6 g (*E*)-14 (32%), das nach 2maligem Umkristallisieren aus Hexan rein erhalten wurde; Smp. 30,3-30,7°; Gehalt an (*Z*)-14: 2,5% (GC.). - UV. (Alkohol):  $\lambda_{\text{max}}$  273 (5800), 282 (6930), 295 (5540), 325 (3170), 340 (2980);  $\lambda_{\text{min}}$  252 (3580), 275 (5750), 290 (5370), 305 (2200), 331,5 (2800). - IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 963 ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ , *trans*). - NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 8,0-7,0 ( $m$ , H-C(3-8)); 5,9-5,4 ( $m$ ; H-C(2',3')), aus Tripelresonanzexperiment:  $J(2',3')=16$ ; 4,43 ( $d$  mit FS, 2H-C(1')); 2,49 ( $s$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}(1)$ ); 1,70 ( $d$  mit FS,  $J(4',3')\approx 5$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}(3')$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$  (212,28) Ber. C 84,87 H 7,60% Gef. C 84,64 H 7,68%

1.2. (*Z*)-(2'-Butenyl)-1-methyl-2-naphthyläther ((*Z*)-14). - 1.2.1. (2'-Propinyl)-1-methyl-2-naphthyläther (15) (vgl. [16b]). 6,0 g (0,038 mol) 1-Methyl-2-naphthol wurden in Analogie zu 1.1.2 in DMF bei 60° mit 4,5 g (0,038 mol) Propargylbromid umgesetzt. Nach 2stdg. Reaktionsdauer wurde aufgearbeitet und 5,0 g (67%) des Äthers 15 isoliert, der nach dem Umkristallisieren aus Hexan bei 36° schmolz. - IR. und NMR. siehe [16b].

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$  (196,24) Ber. C 85,68 H 6,16% Gef. C 85,42 H 6,24%

1.2.2. (2'-Butinyl)-1-methyl-2-naphthyläther (16). 5,0 g (0,025 mol) 15 wurden in flüssigem Ammoniak/Natriumamid mit 10 g (0,07 mol) Methyljodid in beschriebener Weise (vgl. [8b]) methyliert. Nach Aufarbeitung und 2maligem Umkristallisieren aus Hexan erhielt man 3,0 g (56%) 16 vom Smp. 55,0-55,5°. - IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 2230 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ). - NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 8,0-7,0 ( $m$ , H-C(3-8)); 4,65 ( $qa$ ,  $J(1',4')=2,5$ , 2H-C(1')); 2,53 ( $s$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}(1)$ ); 1,75 ( $t$ ,  $J(4',1')=2,5$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}(3')$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$  (210,26) Ber. C 85,68 H 6,71% Gef. C 85,95 H 6,73%

1.2.3. Hydrierung von 16 zu (*Z*)-14. Die Hydrierung von 16 mit *Lindlar*-Katalysator in Decan in Gegenwart von Chinolin erfolgte gemäss [8b]. Nach dem Umkristallisieren aus Hexan zeigte (*Z*)-14

einen Smp. von 3-5°; Gehalt an (*E*)-**14**: 2,2% (GC.). - UV. (Alkohol):  $\lambda_{\max}$  272 (6570), 282 (7450), 293 (6270), 325 (3740), 340 (3490);  $\lambda_{\min}$  252 (4680), 274 (6500), 288 (6120), 305 (3080), 330 (3200). - IR. (CCl<sub>4</sub>): keine Bande bei 963 (-CH=CH-, *trans*). - NMR. (CCl<sub>4</sub>): 7,9-6,8 (*m*, H-C(3-8)); 5,85-5,35 (*m*, H-C(2',3')), aus Tripelresonanzexperiment:  $J(2',3')=11$ ; 4,50 (*d* mit FS.,  $J(1',2')\approx 5$ , 2H-C(1')); 2,49 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(1)); 1,58 (*d* mit FS.,  $J(4',3')\sim 5$ , CH<sub>3</sub>-C(3')).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O (212,28) Ber. C 84,87 H 7,60% Gef. C 84,87 H 7,87%

1.3. (*E*)- und (*Z*)-(2'-Butenyl)-2,6-dimethylphenyläther ((*E*)- und (*Z*)-**12**). Siehe [8b].

1.4. (*E*)- und (*Z*)-4-(2'-Butenyl)-2,6-dimethylphenol ((*E*)- und (*Z*)-**11**). Siehe [8b].

1.5. *Erythro*- und *threo*-1-Methyl-1-(1'-methyl-2'-propinyl)-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin (*erythro*- und *threo*-**6**)<sup>23</sup>.

1.5.1. *p*-Toluolsulfonsäure-(1-methyl-2-propinyl)ester (vgl. auch [22]). Der Ester wurde aus 3-Butin-2-ol und *p*-Toluolsulfochlorid in Gegenwart 35proz. Natriumhydroxidlösung bereitet [58]. Zur Reinigung wurde der Sulfonsäureester 4mal aus Cyclohexan (Temp. < 55°) umkristallisiert (Ausbeute 78%); Smp. 56-58°. - NMR. (CCl<sub>4</sub>): 7,9-7,1 (*AA'**BB'*-System, 4 arom. H); 5,11 (*qa* × *d*,  $J(1, \text{CH}_3)=6,5$  Hz,  $J(1,3)=2,5$  Hz, H-C(1)); 2,45 (*s*, arom. CH<sub>3</sub>); 2,32 (*d*,  $J(3,1)=2,5$  Hz, H-C(3)); 1,55 (*d*,  $J(\text{CH}_3, 1)=6,5$  Hz, CH<sub>3</sub>-C(1)).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S (224,21) Ber. C 58,92 H 5,40% Gef. C 58,90 H 5,28%

1.5.2. *Alkylierung von 1-Methyl-2-naphthol*. 12,0 g (0,076 mol) des Naphthols und 4,5 g KOH (0,08 mol) wurden in 30 ml 95proz. Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren innerhalb von 40 Min. 14,9 g (0,067 mol) des *p*-Toluolsulfonsäureesters gegeben, dann eine weitere Std. bei 25° und danach 3 Std. bei 60-65° gerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden wiederholt mit *Claisen*-Lauge [59] ausgeschüttelt und dann neutral gewaschen. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers im RV. wurden 9,0 g (64%) eines gelben Öls erhalten, das im DC. (Pentan/Äther 3:1) drei Flecken im Verhältnis von *ca.* 1:1:1 mit Rf-Werten von 0,63, 0,41 und 0,32 zeigte. Durch mehrfache Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Äther 3:1) wurden schliesslich 2,76 g (19,5%) (1'-Methyl-2'-propinyl)-(1-methylnaphthyl)äther (**5**; Rf=0,63) und jeweils 2,40 g (17%) *threo*- (Rf=0,41) und *erythro*-**6** (Rf=0,32) in reiner Form isoliert.

*Äther-5*: Smp. 57-58° (Hexan). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3300 (≡C-H), 2110 (-C≡C-). - NMR. (CCl<sub>4</sub>): 8,0-7,9 (*m*, H-C(3-8)); 4,82 (*qa* × *d*,  $J(1', \text{CH}_3)=6,5$  Hz,  $J(1',3')=2$  Hz, H an C(1')); 2,52 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(1)); 2,28 (*d*,  $J(3',1')=2$  Hz, H an C(3')); 1,68 (*d*,  $J(\text{CH}_3, 1')=6,5$  Hz, CH<sub>3</sub>-C(1')).

*Threo-6*. Aus Hexan farblose Drusen, Smp. 33,2-34,8°. - UV. (Alkohol):  $\lambda_{\max}$  240 (11700), 305 (9400), 230-235 (11000; flache Schulter);  $\lambda_{\min}$  255 (< 5). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3300 (≡C-H), 2105 (-C≡C-), 1658 (C=O), 1626 (C=C). - NMR. (CCl<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>D<sub>5</sub>N): 8,05/8,05/8,13 (*d* mit FS.,  $J(8,7)=7,2$  Hz, H-C(8)); 7,36/(-<sup>24</sup>)/7,48 (*d*,  $J(4,3)=9,6$  Hz, H-C(4)); 7,6-7,0/(-<sup>24</sup>)/7,7-7,2 (*m*, H-C(5,6,7)); 6,10/6,09/6,27 (*d*,  $J(3,4)=9,6$  Hz, H-C(3)); 3,29/3,45/3,46 (*qa* × *d*,  $J(1', \text{CH}_3)=7$  Hz,  $J(1',3')=2,5$  Hz, H-C(1')); 2,27/2,15/2,95 (*d*,  $J(3',1')=2,5$  Hz, H-C(3')); 1,55/1,61/1,66 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(1)); 0,78/0,81/0,87 (*d*,  $J(\text{CH}_3, 1')=7$  Hz, CH<sub>3</sub>-C(1')). - MS. (70eV; *m/e*): 210 (*M*<sup>+</sup>, 46%), 195 (48), 181 (15), 167 (28), 158 (98), 157 (94), 129 (100), 128 (90).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O (210,26) Ber. C 85,68 H 6,71% Gef. C 85,42 H 6,36%

*Erythro-6*: Aus Hexan schwachgelbe Prismen, Smp. 46,6-48,1°. - UV. (Alkohol):  $\lambda_{\max}$  232 (14100), 303 (8430);  $\lambda_{\min}$  255 (< 5). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3300 (≡C-H), 2105 (-C≡C-), 1668 (> C=O), 1621 (> C=C <). - NMR. (CCl<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>D<sub>5</sub>N): 7,33/(-<sup>24</sup>)/7,42 (*d*,  $J(4,3)=9,9$  Hz, H-C(4)); 7,6-7,1/(-<sup>24</sup>)/7,7-7,1 (*m*, H-C(5-8)); 6,03/6,04/6,23 (*d*,  $J(3,4)=9,9$  Hz, H-C(3)); 2,79/2,81/3,00 (*qa* × *d*,  $J(1', \text{CH}_3)=7$  Hz,  $J(1',3')=3$  Hz, H-C(1')); 2,04/2,05/2,79 (*d*,  $J(3',1')=3$  Hz, H-C(3')); 1,54/1,58/1,68 (*s*, CH<sub>3</sub> an C(1)); 1,01/0,99/1,06 (*d*,  $J(\text{CH}_3, 1')=7$  Hz, CH<sub>3</sub>-C(1')). - MS. (70eV; *m/e*): 210 (*M*<sup>+</sup>, 100%), 195 (54), 181 (36), 167 (59), 158 (80), 157 (81), 129 (93), 128 (99).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O (210,26) Ber. C 85,68 H 6,71% Gef. C 85,85 H 6,76%

<sup>23</sup>) *Erythro-6* = (1*RS*, 1'*SR*)-Dienon und *threo-6* = (1*RS*, 1'*RS*)-Dienon bzw. *erythro-8* = (1*SR*, 1'*SR*)-Dienon und *threo-8* = (1*SR*, 1'*RS*)-Dienon (vgl. Schema 2).

<sup>24</sup>) Nicht messbar, da verdeckt durch Benzolsignal.

*Reinheitsprüfung von erythro- und threo-6.* Aufgrund der chemischen Verschiebungsdifferenz von  $\text{CH}_3\text{-C}(1')$  in *erythro-* und *threo-6* liessen sich NMR.-spektroskopisch laut Testgemischen 0,3% *erythro-6* im Gemisch mit *threo-6* und umgekehrt noch 0,2% *threo-6* im Gemisch mit *erythro-6* sicher nachweisen. Demnach enthielt das nach 1.5.2 bereitete *threo-6* < 0,3% *erythro-6* und *erythro-6* < 0,2% *threo-6*.

1.6. *Erythro- und threo-1-Methyl-1-(1'-methyl-2'-propenyl)-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin (erythro- und threo-10).* Je 500 mg *erythro-* bzw. *threo-6* wurden in 25 ml Hexan in Gegenwart von 50 mg Lindlar-Katalysator und 100 mg Chinolin bei 20–25° hydriert. Nach ca. 45 Min. war 1 Mol-Äqu. Wasserstoff aufgenommen. Das Chinolin wurde durch Ausschütteln mit 2N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entfernt und das Hexan, nach Trocknung, im RV. abdestilliert. Die Dienone *erythro-* und *threo-10* wurden als gelbe Öle erhalten (Rf-Wert für beide Diastereoisomere 0,27 (Pentan/Äther 3:1)), die im HV. (3 Std., 25°) von Lösungsmittelresten befreit wurden; Ausbeute 99%.

*Threo-10.* UV. (Alkohol):  $\lambda_{\text{max}}$  235 (12500), 310 (9800);  $\lambda_{\text{min}}$  260 (940). - IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1658 (> C=O), 990, 917 (–CH=CH<sub>2</sub>). - NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 7,5–7,1 (m, H–C(4–8)); 6,06 (d, J(3,4)=10, H–C(3)); 5,80–5,45 (d×d×d, J(2',3')=16,5 und 11, J(2',1')=8, H–C(2')); 5,10–4,70 (m, 2H an C(3')); 2,56 (qi, J(1',2')≈J(1',CH<sub>3</sub>)=7–8, H–C(1')); 1,43 (s, CH<sub>3</sub>–C(1)); 0,77 (d, J(CH<sub>3</sub>, 1')=7, CH<sub>3</sub>–C(1')). C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O (212,28) Ber. C 84,87 H 7,60% Gef. C 85,14 H 7,75%

*Erythro-10.* UV. (Alkohol):  $\lambda_{\text{max}}$  235 (12500), 307 (9620);  $\lambda_{\text{min}}$  260 (1110). - IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1658 (> C=O), 992, 912 (–CH=CH<sub>2</sub>). - NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 7,6–7,1 (m, H–C(4–8)); 6,03 (d, J(3,4)=10, H an C(3)); 5,95–5,60 (d×d×d, J(2',3')=16 und 11, J(2',1')=8, H an C(2')); 5,10–4,75 (m, 2 H–C(3')); 2,43 (qi, J(1',2')≈J(1',CH<sub>3</sub>)=7–8, H–C(2')); 1,39 (s, CH<sub>3</sub>–C(1)); 0,77 (d, J(CH<sub>3</sub>, 1')=7, CH<sub>3</sub>–C(1')).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O (212,28) Ber. C 84,87 H 7,60% Gef. C 84,57 H 7,61%

*Reinheitsprüfung von erythro- und threo-10.* Aufgrund der chemischen Verschiebungsdifferenz von H an C(3) in *erythro-* und *threo-10* liessen sich NMR.-spektroskopisch laut Testgemischen 2% *erythro-10* im Gemisch mit *threo-10* und *vice versa* sicher nachweisen. Demnach enthielten die nach 1.6 bereiteten Diastereoisomeren **10** jeweils < 2% des anderen Stereoisomeren.

1.7. *Erythro- und threo-2,6-Dimethyl-6-(1'-methyl-2'-propinyl)-cyclohexa-2,4-dien-1-on (erythro- und threo-8)*<sup>25</sup>. 15,0 g (0,12 mol) 2,6-Dimethylphenol und 6,9 g (0,12 mol) KOH wurden in 45 ml 95proz. Alkohol unter Rühren innerhalb von 40 Min. mit 23,0 g (0,10 mol) *p*-Toluolsulfonsäure-(1-methyl-2-propinyl)ester versetzt und anschliessend unter Rühren 1 Std. auf 20–25° und dann 3 Std. auf 60–65° gehalten. Aufarbeitung nach 1.5.2 lieferte 12,3 g (71%) eines gelben Öls, das im DC. (Pentan/Äther 3:1) im wesentlichen drei Flecken mit Rf=0,43, 0,31 und 0,21 zeigte. Durch mehrfache Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Äther 49:1) liessen sich die beiden stereoisomeren *o*-Dienone **8** (Rf=0,31 und 0,21) rein erhalten. KR. bei 50–55°/0,05 Torr ergab 1,40 g (8%) *threo-8* (Rf=0,31) und 0,90 g (5%) *erythro-8* (Rf=0,21). Den Hauptanteil (25%) bildete (1'-Methyl-2'-propinyl)-2,6-dimethylphenyläther (**7**); Rf=0,43) (vgl. [23]). In den Mischfraktionen von *threo-* und *erythro-8* liess sich noch 6-Äthyliden-1,3-dimethyl-tricyclo[2.2.2.0<sup>3,5</sup>]oct-7-en-2-on (**9**) anreichern (vgl. [23]). Gesamtausbeute an **9** etwa 5%.

*Threo-8.* UV. (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  305 (5430);  $\lambda_{\text{min}}$  250 (165). - IR. (Film/ $\text{CCl}_4$ ): 3273/3306 (≡C–H), 2114/2114 (–C≡C–), 1658/1658 (> C=O), 1641/1645 (> C=C<). - NMR. ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/ $\text{CCl}_4$ /C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): 6,950/6,9–6,6/–<sup>24</sup>) (m, H–C(3)); 6,465/6,5–6,0/–<sup>24</sup>) (m, H–C(5)); 6,358/6,5–6,0/–<sup>24</sup>) (d×d, J(4,5) 10, J(4,3)=5,7, H–C(4)); 3,005/3,04/3,29 (qa×d, J(1', CH<sub>3</sub>)=7, J(1',3')=2,5, H–C(1')); 2,630/2,09/1,93 (d, J(3', 1')=2,5, H–C(3')); 1,827/1,84/1,78 (d mit FS., J(CH<sub>3</sub>, 3)≈1,5, CH<sub>3</sub>–C(2)); 1,223/1,24/1,31 (s, CH<sub>3</sub>–C(6)); 0,822/0,84/0,88 (d, J(CH<sub>3</sub>, 1')=7, CH<sub>3</sub>–C(1')).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 83,00 H 8,33%

*Erythro-8*<sup>25</sup>. UV. (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  305 (5000);  $\lambda_{\text{min}}$  255 (520). - IR. (Film): 3279 (≡C–H), 2110 (–C≡C–), 1658 (> C=O), 1642 (> C=C<). - NMR. ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/ $\text{CCl}_4$ /C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): 6,871/6,9–6,5/–<sup>24</sup>) (m, H–C(3)); 6,322/6,25–6,05/–<sup>24</sup>) (m, H–C(4)); 2,862/2,79/2,93 (qa×d, J(1', CH<sub>3</sub>)=7, J(1',3')=2,5,

<sup>25</sup>) Die Verbindung dimerisierte selbst bei –20° in Pentan sehr rasch. Dimeres: Smp. 168–171° (Hexan). IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 3305 (≡C–H), 2110 (–C≡C–), 1715 (> C=O, gesätt.), 1681 (> C=O,  $\alpha,\beta$ -unge-sätt.). MS. (70eV; *m/e*): 348 (*M*<sup>+</sup>, 2%), 175 (60), 174 (50), 159 (100), 122 (95).

H-C(1'); 2,272/1,84/1,84 (*m*, CH<sub>3</sub>-C(2)), 1,811/1,80/1,78 (*d*, *J*(3',1') ≈ 2,5, H-C(3')); 1,187/1,18/1,02 (*d*, *J*(CH<sub>3</sub>, 1') = 7, CH<sub>3</sub>-C(1')), 1,120/1,12/1,03 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(6)).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 82,42 H 7,81%

*Reinheitsprüfung* von threo- und erythro-8. Im DC. liessen sich laut Testgemischen noch 0,6% des einen Stereoisomeren im Gemisch mit dem anderen sicher nachweisen. Demnach enthielt sowohl threo-8 als erythro-8 <0,6% des entsprechenden anderen Stereoisomeren.

1.8. Erythro- und threo-2,6-Dimethyl-6-(1'-methyl-2'-propenyl)-cyclohex-2,4-dien-1-on (erythro- und threo-13). Es wurden jeweils 100 mg threo- bzw. erythro-8 in 25 ml Hexan in Gegenwart von 30 mg Lindlar-Katalysator ohne Chinolinzusatz bei -20 bis -25° hydriert<sup>26</sup>). Das Hexan wurde bei 0° im RV. abgezogen und die hydrierten Dienone 13 sofort in Cyclohexan aufgenommen und umgelagert (vgl. 2.3 und 2.4, Abschnitt exper. Teil).

Threo-13. UV. (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> 305 (4900); λ<sub>min</sub> 255 (650). Das Dienon lagerte sich schon bei 20° rasch um (vgl. 2.3).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O (176,25) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,52 H 9,12%

Erythro-13. UV. (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> 305 (4300); λ<sub>min</sub> 260 (1100). - NMR. (CCl<sub>4</sub>): 6,8-6,5 (*m*, H-C(3)); 6,3-6,0 (*m*, H-C(4,5)); 6,0-5,3 (*m*, H-C(2')); 5,1-4,65 (*m*, 2 H-C(3')); 2,50 (*qi*, *J*(1',2') ≈ *J*(1', CH<sub>3</sub>) = 7, H an C(1')); 1,80 (*d* mit FS., *J*(CH<sub>3</sub>, 3) ≈ 1,5, CH<sub>3</sub>-C(2)); 1,11 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(6)); 1,00 (*d*, *J*(CH<sub>3</sub>, 1') = 7. CH<sub>3</sub>-C(1')).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O (176,25) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,83 H 9,22%

2. Thermische Umlagerungen der (1'-Methyl-2'-propenyl)dienone. - 2.1. threo-1-Methyl-1-(1'-methyl-2'-propenyl)-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin (threo-10). 750 mg threo-10 und 450 mg Methyl-2-naphthyläther (als NMR.-Integrationsstandard) wurden in 15,0 ml Hexadeuteriobenzol gelöst. Jeweils 0,5 ml dieser Lösung wurden in Pyrex-Bömbchen unter HV. abgeschmolzen und je 10 Bömbchen auf 85,3°, 95,6° bzw. 105,7° erhitzt. Das Fortschreiten der Umlagerung wurde NMR.-spektroskopisch aufgrund der zeitlichen Abnahme des *d* der CH<sub>3</sub>-Gruppe an C(1') bzw. der Methylenprotonen an C(3') von threo-10 in bezug auf das Standardsignal (CH<sub>3</sub>O-Gruppe des Methyl-2-naphthyläthers bei 3,70 ppm) bestimmt. Die ermittelten *k*-Werte sind in Tabelle 2 angegeben.

Aus den zu verschiedenen Zeiten entnommenen Proben wurde nach der NMR.-Analyse mittels präp. DC. das Gemisch von (E)/(Z)-14 isoliert<sup>27</sup>) und der Anteil an (E)- und (Z)-14 im GC. bestimmt. Alle Proben enthielten demnach 99,5% (E)- und 0,5% (Z)-14, d.h. das (E)/(Z)-Verhältnis war im untersuchten Temperaturbereich innerhalb der Messgenauigkeit konstant. IR.- und NMR.-Spektrum des aus den Umlagerungen erhaltenen Äthers waren identisch mit den Spektren des auf unabhängigem Wege synthetisierten (E)-14 (vgl. 1.1.2).

2.2. erythro-1-Methyl-1-(1'-methyl-2'-propenyl)-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin (erythro-10). Man verfuhr wie unter 2.1 angegeben und bestimmte die Geschwindigkeit der Umlagerung von erythro-10 bei 105,7°, 115,1° bzw. 125,8° in Hexadeuteriobenzol (vgl. Tab. 2). Die im isolierten Äthergemisch im GC. bestimmten Anteile an (E)- und (Z)-14 waren unabhängig von der Umsetzung und betragen: bei 105,7° 84,2% (E)- und 15,8% (Z)-14; bei 115,1° 85,2% (E)- und 14,8% (Z)-14 und bei 125,8° 84,7% (E)- und 15,3% (Z)-14, d.h. im Mittel hatten sich 84,7% (E)- und 15,3% (Z)-14 gebildet.

IR.- und NMR.-Spektrum des aus den Umlagerungen erhaltenen Äthergemisches waren im wesentlichen identisch mit denjenigen von (E)-14 (vgl. 1.1.2). Im IR. des Gemisches zeigte die «trans-Bande» bei 963 cm<sup>-1</sup> jedoch im Vergleich zum IR. von reinem (E)-14 eine geringere Intensität.

Bei 100std. Erhitzen des (E)/(Z)-14-Gemisches (84,7% (E)- und 15,3% (Z)-14 enthaltend) in Toluol auf 163,0° bildete sich neben 94,0% 1-Methyl-2-naphthol zu 6,0% ein (E)/(Z)-14-Gemisch, das 75,5% (E)-14 und 24,5% (Z)-14 enthielt.

2.3. threo-2,6-Dimethyl-6-(1'-methyl-2'-propenyl)-cyclohexa-2,4-dien-1-on (threo-13). Die Geschwindigkeit der Umlagerung von threo-13 wurde UV.-spektroskopisch aufgrund der Abnahme des Dienon-Maximums bei 305 nm<sup>28</sup>) in ca. 2,3 · 10<sup>-4</sup> molarer Cyclohexanlösung ermittelt. Die Umlagerung

<sup>26</sup>) Hydrierungen bei 20° ergaben jeweils schon die Umlagerungsprodukte von erythro- und threo-13.

<sup>27</sup>) (E)- und (Z)-14 zeigten im DC. (Kieselgel; Pentan/Äther 9:1) keinen Unterschied in den Rf-Werten.

<sup>28</sup>) Bei 305 nm zeigt (E)- bzw. (Z)-12 ein ε von etwa 2 und (E)- bzw. (Z)-11 ein solches von ca. 45 (Cyclohexan).

erfolgte bei Temperaturen von 20,0°, 31,8° bzw. 41,6° (Tab. 3). Zur Identifizierung und GC.-Bestimmung der Produktanteile wurden jeweils 100 mg *threo*-**13** in 25,0 ml Cyclohexan ( $c = 2,3 \cdot 10^{-2}$  mol/l) bei den angegebenen Temperaturen umgelagert. Demnach bildete sich ein Gemisch aus 2,5% des Äthers **12** und 97,5% des Phenols **11**<sup>29</sup>).

Der Ätheranteil setzte sich zu > 98% aus (*E*)-**12** und < 2% aus (*Z*)-**12** zusammen. Die Phenolfraktion bestand aus > 99,5% (*E*)-**11** und < 0,5%<sup>30</sup>) (*Z*)-**11**.

Durch präp. DC. konnten 78% (*E*)-**11** isoliert werden. Es enthielt Spuren von 2,6-Dimethylphenol. NMR.- und IR.-Spektren von (*E*)-**11** waren identisch mit denjenigen von unabhängig synthetisiertem Phenol.

2.4. erythro-2,6-Dimethyl-6-(1'-methyl-2'-propenyl)-cyclohexa-2,4-dien-1-on (*erythro*-**13**). Man verfuhr wie unter 2.3 beschrieben und lagerte *erythro*-**13** bei 42,7°, 55,2° bzw. 68,0° um (Tab. 3). Die präparative Umlagerung in  $2,3 \cdot 10^{-2}$  M Cyclohexanlösung ergab im Temperaturbereich von 42–68° 60,4% des Äthers **12** und 39,6% des Phenols **11**. Die Ätherfraktion bestand aus 88,0% (*E*)-**12** und 12,0% (*Z*)-**12**, die Phenolfraktion aus 36% (42,7°), 37% (55,2°) bzw. 40% (68,0°) (*E*)-**11** und entsprechend 64, 63 bzw. 60% (*Z*)-**11**.

Durch präp. DC. liessen sich 45% des Äthers **12** und 30% des Phenols **11** isolieren. IR. und NMR.-Spektren des Äthers **12** waren nahezu identisch mit denjenigen von reinem (*E*)-**12**. Im Phenolgemisch (38% (*E*)- und 62% (*Z*)-**11**) war die «*trans*-Bande» im IR. nur etwa halb so intensiv wie im Spektrum von reinem (*E*)-**11**. Das NMR.-Spektrum entsprach demjenigen eines Gemisches von (*E*)- und (*Z*)-**11**.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. von E. Doering & W. R. Roth, *Tetrahedron* 18, 67 (1962); *ibidem*, *Angew. Chem.* 75, 27 (1963).
- [2] a) H.-J. Hansen, Dissertation, Universität Zürich 1968; b) P. Vittorelli, T. Winkler, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 51, 1457 (1968); c) H.-J. Hansen & H. Schmid, *Chem. in Britain* 5, 111 (1969).
- [3] H.-J. Hansen & H. Schmid, *Tetrahedron* 30, 1959 (1974).
- [4] R. S. Cahn, C. K. Ingold & V. Prelog, *Angew. Chem.* 78, 413 (1966).
- [5] R. Wehrli, D. Belluš, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Chimia* 30, 416 (1976); R. Wehrli, H. Schmid, D. Belluš & H.-J. Hansen, *Helv.* 60, 1325 (1977).
- [6] P. Fahrni & H. Schmid, *Helv.* 42, 1102 (1959).
- [7] J. Green & D. McHale, *Chemistry & Ind.* 1964, 1801.
- [8] a) J. Borgulya, H.-J. Hansen, R. Barner & H. Schmid, *Helv.* 46, 2444 (1963); b) Gy. Frater, A. Habich, H.-J. Hansen & S. Schmid, *Helv.* 52, 335 (1969).
- [9] H.-J. Hansen & H. Schmid, *Chimia* 24, 89 (1970).
- [10] H. Schmid, J. Zsindely & H.-J. Hansen, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Special Lectures, Vol. 1, 251 (1971).
- [11] R. A. Bragole, Dissertation, Yale University, New Haven (Conn.) 1965.
- [12] P. Vittorelli, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 58, 1293 (1975).
- [13] D. Y. Curtin & R. J. Crawford, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 3156 (1957).
- [14] A. Wunderli, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 56, 989 (1973).
- [15] D. Y. Curtin, R. J. Crawford & M. Wilhelm, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 1391 (1958).
- [16] a) R. Barner, A. Boller, J. Borgulya, E. G. Herzog, W. von Philipsborn, C. von Planta, A. Fürst & H. Schmid, *Helv.* 48, 94 (1965); b) J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen, H. Schmid & R. Barner, *Helv.* 56, 14 (1973).
- [17] B. Miller & H. Margulies, *J. org. Chemistry* 30, 3895 (1965); B. Miller, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 5115 (1965) und 92, 6246 (1970); B. Miller & M. R. Saidi, *ibid.* 98, 2227 (1976).
- [18] H.-J. Hansen, B. Sutter & H. Schmid, *Helv.* 51, 828 (1968).
- [19] R. Gompper, *Angew. Chem.* 76, 412 (1964); W. J. Le Noble, *Synthesis* 1970, 1.
- [20] B. Miller, *J. org. Chemistry* 30, 1964 (1965).
- [21] R. Wehrli, H. Heimgartner, H. Schmid & H.-J. Hansen, *Helv.* 60, 2034 (1977).

<sup>29</sup>) Bis zu 20% traten Nebenprodukte auf, bei denen es sich wahrscheinlich um überhydrierte Dienanteile handelte, da die Hydrierungen ohne Chinolinzusatz ausgeführt worden waren.

<sup>30</sup>) Die angegebenen Werte stellen die Nachweisbarkeitsgrenzen im GC. dar.

- [22] H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 55, 1113 (1972).
- [23] J. Zsindely & H. Schmid, *Helv.* 51, 1510 (1968); *idem*, *Helv.* in Vorbereitung.
- [24] K. Alder, F. H. Flock & H. Lessenich, *Chem. Ber.* 90, 1709 (1955).
- [25] T. L. Brown, D. Y. Curtin & R. R. Fraser, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 4338 (1958).
- [26] K. Holmberg, H. Kirudd & G. Westin, *Acta chem. scand.* B28, 913 (1974).
- [27] U. Widmer, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 56, 1895 (1973).
- [28] R. Hollenstein & W. von Philipsborn, *Helv.* 55, 2030 (1972).
- [29] H.-J. Hansen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [30] G. H. Schmid, *Canad. J. Chemistry* 46, 3415 (1968).
- [31] L. M. Jackman & S. Sternhell, 'Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry', Pergamon Press, Oxford 1969, 2nd ed., S. 72, 92ff.
- [32] S. Bory, M. Fétizon, P. Laszlo & D. H. Williams, *Bull. Soc. chim. France* 1965, 2541.
- [33] J. Ronayne & D. H. Williams, *Ann. Rev. NMR. Spectroscopy* 2, 83 (1969).
- [34] W. Klyne & V. Prelog, *Experientia* 16, 521 (1960).
- [35] V. Prelog & G. Helmchen, *Helv.* 55, 2581 (1972); E. L. Eliel, *J. chem. Educ.* 48, 163 (1971); W. B. Jennings, *Chem. Rev.* 75, 307 (1975).
- [36] J. K. Kochi & P. J. Krusic, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 7157 (1968); P. J. Gorton & R. Walsh, *Chem. Commun.* 1972, 783.
- [37] H.-J. Hansen, *Helv.* 60, 2007 (1977).
- [38] J. D. Cox & G. Pilcher, 'Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds', Academic Press, London 1970.
- [39] G. S. Hammond, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 334 (1955).
- [40] F. E. Ziegler, *Accounts chem. Res.* 10, 227 (1977).
- [41] G. Rackur, M. Stahl, M. Walkowiak & E. Winterfeldt, *Chem. Ber.* 109, 3817 (1976).
- [42] S. J. Rhoads & R. D. Crockford, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 2815 (1969).
- [43] R. P. Lutz & J. D. Roberts, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2198 (1961).
- [44] M. T. Hughes & R. O. Williams, *Chem. Commun.* 1968, 587.
- [45] C. B. Chapleo, P. Hallett, B. Lythgoe & P. W. Wright, *Tetrahedron Letters* 1974, 847; B. Lythgoe & D. A. Metcalfe, *ibid.* 1975, 2447.
- [46] M. Rey & A. Dreiding, *Helv.* 48, 1985 (1965); P. R. Brook, *Chem. Commun.* 1968, 565.
- [47] G. Büchi & J. E. Powell jr., *J. Amer. chem. Soc.* 92, 3126 (1970).
- [48] D. Mackay, J. A. Campbell & C. P. R. Jennison, *Canad. J. Chemistry* 48, 81 (1970).
- [49] E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal & G. A. Morrison, 'Conformational Analysis', Interscience Publ., New York 1965, S. 9ff.
- [50] C. L. Perrin & D. J. Faulkner, *Tetrahedron Letters* 1969, 2783; D. J. Faulkner & M. R. Peterson, *ibid.* 1969, 3243; D. J. Faulkner, *Synthesis* 1971, 175.
- [51] H. M. Frey & D. C. Montagne, *Trans. Farad. Soc.* 64, 2369 (1968).
- [52] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969).
- [53] K. Grob, *Helv.* 51, 718 (1968); K. Grob & G. Grob, *Chimia* 31, 175 (1977).
- [54] R. Kaiser, «Chromatographie in der Gasphase», Bibliogr. Institut, Mannheim 1969, Bd. IV, 1. Teil, S. 99ff.
- [55] J. W. Cornforth, R. H. Cornforth & Sir R. Robinson, *J. chem. Soc.* 1942, 682.
- [56] K. Auwers & A. Dombrowski, *Liebigs Ann. Chem.* 344, 280 (1906).
- [57] R. F. Nystrom & W. G. Brown, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 1197 (1947); L. F. Hatch & S. S. Nesbitt, *ibid.* 72, 727 (1950).
- [58] W. Reppe & Mitarbeiter, *Liebigs Ann. Chem.* 596, 38 (1955).
- [59] L. Claisen, *Liebigs Ann. Chem.* 418, 96 (1919).