89. Thermische Cyclisierung von α-Alkinonen zu 2-Cyclopentenonen[1])

von **Martin Karpf** und **André S. Dreiding**

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Herrn Prof. Dr. *Egbert Havinga* zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

(8.1.79)

Thermal Cyclization of α-Alkynones to 2-Cyclopentenones

Summary

Gas phase thermolysis at 600–740° of substituted 1-pentyn-3-ones (*a*-alkynones), which are easily prepared by acylation of trimethylsilyl acetylenes, leads to substituted 2-cyclopentenones. The intramolecular formation of a new C,C-bond between an acetylenic and a non-activated carbon atom is accompanied by a [1,2]-migration of one of the substituents at the triple bond. This novel '*a*-alkynone cyclization' reaction may be explained by postulating an alkylidene carbene intermediate which inserts into a C,H-bond five carbon atoms away at the non-acetylenic part of the ketone. Several examples demonstrate that the *a*-alkynone cyclization offers a simple tool for the preparation of certain monocyclic, bicyclic and spiro compounds containing a 2-cyclopentenone moiety.

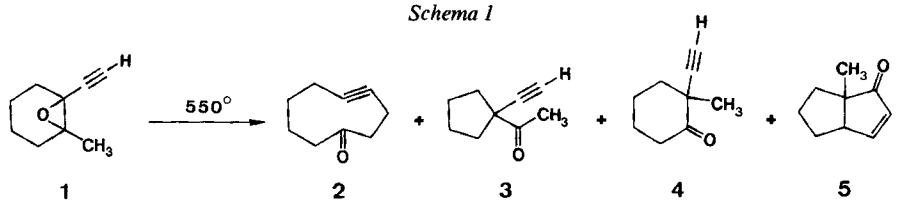
1. Einleitung. – Im Zusammenhang mit unseren Versuchen zur Ringerweiterung um drei Kohlenstoffatome haben wir unter anderem das thermische Verhalten des acetylenischen Epoxids **1** in der Gasphase untersucht [1] und dabei die Produkte **2**–**5** erhalten. Für die Bildung des ringerweiterten Cycloalkinons **2** aus **1** wurde eine [1,5]-Wasserstoffverschiebung unter Öffnung der Epoxid-C,C-Bindung und eine nachfolgende *Claisen*-artige Umlagerung zu **2** angenommen. Die Bildung der Produkte **3** und **4** interpretierten wir mit einer möglicherweise durch die Quarzoberfläche induzierten heterolytischen Bindungsspaltung der mit *a* bezeichneten Epoxid-C,O-Bindung zu **1a** und anschliessenden pinacolartigen Umlagerungen, entweder unter Ringverengung *(Weg c)* zu **3**, oder unter Methylwanderung *(Weg d)* zu **4** (s. *Schema 1*)[2]). Für die Bildung des bicyclischen Ketons **5** wurde damals – in Ermangelung experimenteller Grundlagen – kein Weg angegeben.

Wird jedoch die zu *Weg a* analoge Spaltung der mit *b* bezeichneten Epoxid-C,O-Bindung *(Weg b)* zu **1b** formuliert, so ergibt sich einerseits unter Wanderung der

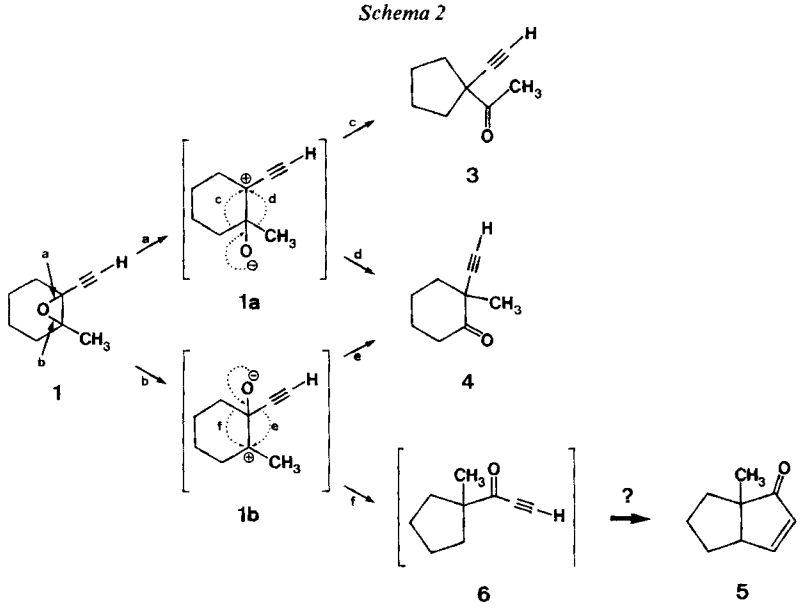
[1]) Vorgetragen an der Versammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 20.10.1978 in Bern.

[2]) Die im *Schema 1* angegebenen Umwandlungen und Zwischenprodukte **1a** und **1b** sollen nur mögliche Wege zur Bildung der erfassten Produkte darstellen, da abgesehen von den letzteren keine weiteren experimentellen Hinweise zur Verfügung stehen. Andere, zum Beispiel radikalische Formulierungen, welche zu den gleichen Produkten führen, schliessen wir nicht aus.

Schema 1



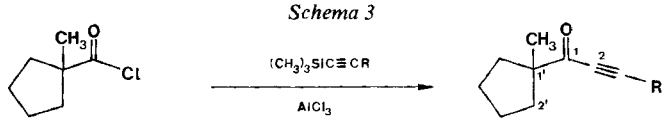
Schema 2



Äthinylgruppe *(Weg e)* ebenfalls **4**, andererseits unter Ringverengung *(Weg f)* das α-Alkinon **6**, welches zwar aus dem Thermolysat nicht isoliert wurde, aber als Vorläufer für **5** in Betracht zu ziehen ist. Da Umwandlungen von der Art **6** zu **5** unseres Wissens bisher nicht bekannt waren, jedoch durch obige Überlegungen nahegelegt wurden, stellten wir uns zunächst die Aufgabe, das mögliche Zwischenprodukt **6** zu synthetisieren und sein thermisches Verhalten zu untersuchen.

2. Synthese und Thermolyse der 1-(1′-Methylcyclopentyl)-2-propin-1-one 6 und 8–11. – 2.1. *Synthesen.* Die Herstellung der in dieser Arbeit beschriebenen α-Alkinone erfolgte nach dem bekannten Verfahren der Acylierung von silylierten Acetylenen unter *Friedel-Crafts*-artigen Bedingungen [2] [3]. Umsatz des Säurechlorids **7** [4] der aus Cyclohexanol leicht zugänglichen 1-Methylcyclopentancarbonsäure [5] mit den entsprechend substituierten Trimethylsilylacetylenen lieferte die 1-(1′-Methylcyclopentyl)-2-propin-1-one **6** und **8–10**. Durch Abspaltung der Trimethylsilylgruppe in **9** unter schwach alkalischen Bedingungen nach [3] liess sich einerseits ebenfalls **6**, andererseits in deuteriertem Medium das an der Dreifachbindung deuterierte Derivat **11** erhalten.

Schema 3

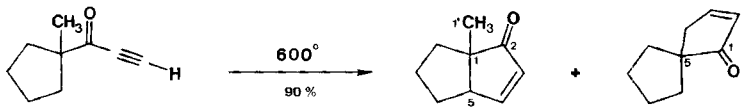


7

R =	H	:	6
R =	CH_3	:	8
R =	$Si(CH_3)_3$	:	9
R =	C_6H_5	:	10
R =	D	:	11

2.2. *Thermolysen.* Die Thermolysen der α-Alkinone wurden im N_2-Strom bei vermindertem Druck durch ein mit Quarzringen gefülltes, erhitztes Quarzrohr ausgeführt [1][3]). Als erstes haben wir das unsubstituierte 1-(1'-Methylcyclopentyl)-2-propin-1-on (**6**) untersucht, welches uns aus dem in der Einleitung erwähnten Grund interessierte. Thermolyse von **6** bei 600° lieferte tatsächlich in guter Ausbeute 1-Methylbicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-on (**5**). Daneben entstand ein wenig Spiro-[4.4]non-2-en-1-on (**12**). Offenbar findet unter diesen Bedingungen eine Cyclisierung durch Reaktion mit einem nicht-aktivierten Kohlenstoffatom (CH_2 oder CH_3) statt.

Schema 4

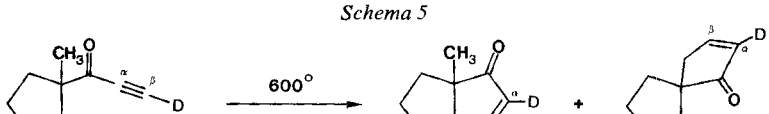


6 → 5 + 12

92 : 8

Die thermische Umwandlung **6**→**5** bestätigt das in *Schema 2* postulierte Auftreten von **6** als Zwischenprodukt auf dem Weg vom acetylenischen Epoxid **1** zum bicyclischen Keton **5**. Durch gas-chromatographischen Vergleich fanden wir nachträglich auch im rohen Thermolysat von **1** Spuren des α-Alkinons **6** und des Spiroketons **12**.

Schema 5



11 → 13 + 14

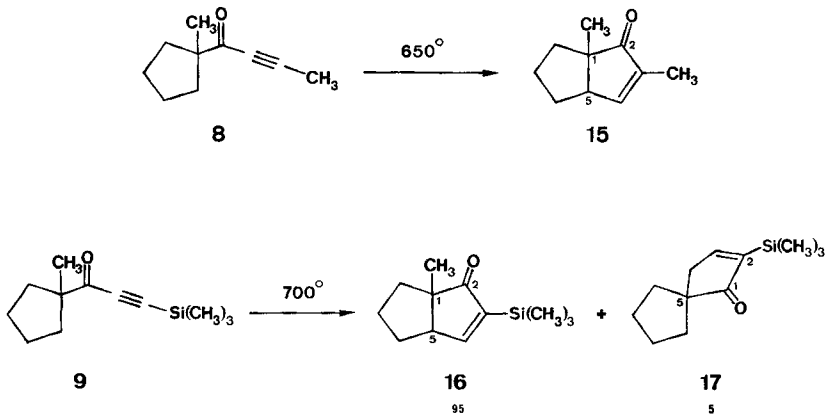
[3]) Reaktionen unter solchen Bedingungen werden in der Literatur [6] oft als Blitz-Thermolysen (flash thermolysis) bezeichnet.

Um Aufschluss über den detaillierten Verlauf dieser neuartigen Ringbildung zu erhalten, haben wir das an der Dreifachbindung deuterierte α-Alkinon **11** den gleichen thermischen Bedingungen ausgesetzt und dabei die zu **5** und **12** analogen Produkte **13** und **14** erhalten. Die Lage der Deuteriummarkierung in α-Stellung zur Carbonylgruppe wurde in **13** und **14** eindeutig durch die charakteristischen Aspekte der ^{1}H-NMR.-Spektren angezeigt. Die im Reaktanden **11** vicinalen Acetylensubstituenten (Acylrest und Deuteriumatom) kommen also in den Produkten **13** und **14** geminal zu liegen.

Dieser Effekt wurde auch am β-Methyl- und β-Trimethylsilylderivat **8** bzw. **9** beobachtet, wobei für den Umsatz etwas höhere Temperaturen (650 bzw. 700°) notwendig waren. Aus dem Thermolysat von **8** liess sich das 1,3-Dimethylbicyclo-[3.3.0]oct-3-en-2-on (**15**) gewinnen; im Falle von **9** gelang es, ausser dem bicyclischen Produkt **16** geringe Anteile des Spiroketons **17** zu isolieren.

Vorläufige Versuche zur Cyclisierung des β-phenylsubstituierten Ketons **10** schlugen fehl; bei 600° wurde immer noch **10** zurückgewonnen, bei höheren Temperaturen trat Zersetzung ein.

Schema 6



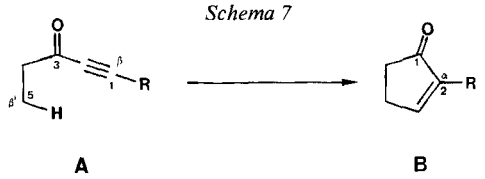
8 **15**

9 **16** (95) **17** (5)

3. Verlauf der «α-Alkinon-Cyclisierung». – Die in Kap. 2 an den Beispielen **6**, **8**, **9** und **11** gezeigte Reaktion entspricht in verallgemeinerter Form der Umwandlung einer 1-substituierten 1-Pentin-3-on- (**A**) in eine 2-substituierte 2-Cyclopentenon-Teilstruktur (**B**). Die intramolekulare C,C-Verknüpfung erfolgt dabei formal zwischen den beiden zur Carbonylgruppe β-ständigen C-Atomen unter Wanderung des acetylenischen β-Substituenten R in die α-Stellung. Wir nennen diese neue Reaktion eine «α-Alkinon-Cyclisierung». Als wahrscheinlichen Mechanismus dafür ziehen wir eine primäre [1,2]-Wanderung des β-Substituenten R oder des Acylteils[4]) unter Bildung eines intermediären, carbonylkonjugierten Alkylidencarbens (**18**) in Betracht, welches durch Insertion in die C(β'),H-Bindung zum 2-Cyclopentenon

[4]) Eine Entscheidung darüber, welcher der beiden Dreifachbindungssubstituenten wandert, ist noch nicht möglich. Diesbezügliche Experimente sind im Gange.

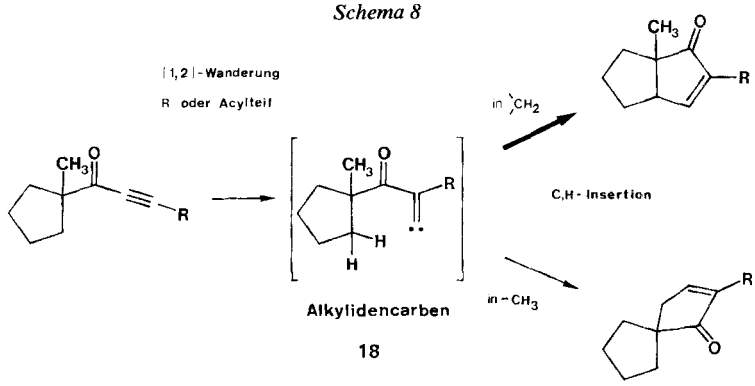
Schema 7



A B

weiterreagieren kann (siehe *Schema 8*). Für den Verlauf über eine carbenartige Zwischenstufe spricht auch die Bildung der Spiro-Verbindungen **12**, **14** und **17**, welche zeigt, dass sogar Methylgruppen an der Reaktion teilnehmen. Schon *Brown et al.* [7] haben Umwandlungen zwischen Acetylenen und Alkylidencarbenen bei hohen Temperaturen nachgewiesen und zur Interpretation von Insertionsreaktionen verwendet.

Schema 8



4. Versuche zur Anwendung der «α-Alkinon-Cyclisierung». – Die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche wurden im Hinblick auf eine vorläufige Abklärung der synthetischen Anwendbarkeit der «α-Alkinon-Cyclisierung» unternommen. Die Thermolysen wurden ausschliesslich mit Äthinylketonen versucht, welche unserer Erfahrung nach (vgl. Kap. 2) bezüglich Temperaturbereich und Ausbeute für die Umwandlung am besten geeignet sind. Die Synthesen der benötigten Äthinylketone erfolgten analog den in Kapitel 2 beschriebenen Verfahren. So wurden die Verbindungen **21**, **24** und **27** durch Reaktion der entsprechenden Carbonsäurechloride **19**, **22** und **25** mit Bis(trimethylsilyl)acetylen zu den Trimethylsilylderivaten **20**, **23** bzw. **26** und anschliessender Abspaltung der Trimethylsilylgruppe erhalten, während die Äthinylketone **29**, **31**, **33**, **35** und **37** auf direktem Wege durch Umsatz der Carbonsäurechloride mit Trimethylsilylacetylen hergestellt wurden (vgl. *Tabelle*).

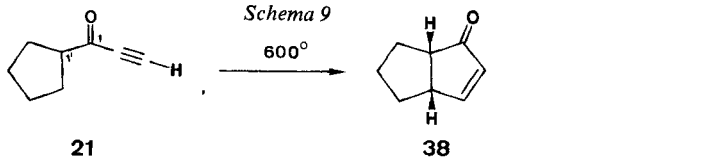
Die Thermolyse von 1-Cyclopentyl-2-propin-1-on (**21**) bei 600° lieferte das bekannte [15] *cis*-Bicyclo[3.3.0]oct-2-en-1-on (**38**). Die Herstellung von Bicyclo[4.3.0]-Systemen gelang ausgehend von cyclohexylsubstituierten Äthinylketonen: Aus dem bekannten 1-Cyclohexyl-2-propin-1-on (**24**) [10] [11] entstand einheitliches Bicyclo-[4.3.0]non-8-en-7-on (**39**) [16] und aus 1-(1'-Methylcyclohexyl)-2-propin-1-on (**27**)

Tabelle. *Synthese einiger Äthinylketone*

R	R–CO–Cl	R–CO–C≡C–Si(CH$_3$)$_3$	R–CO–C≡CH
Cyclopentyl	**19** [8]	**20** (83%)	**21** (72%)
Cyclohexyl	**22** [9] —a)→	**23** (61%) —b)→	**24** (56%) [10] [11]
1-Methylcyclohexyl	**25** [12]	**26** (62%)	**27** (50%)
Cyclohexylmethyl	**28** [13]		**29** (76%)
2-Cyclopentyläthyl	**30**[5])		**31** (86%)
3,3-Dimethylbutyl	**32**[5]) —c)→		**33** (61%)
t-Butyl	**34**[5])		**35** (51%) [11]
Phenyl	**36**[5])		**37** (62%) [14]

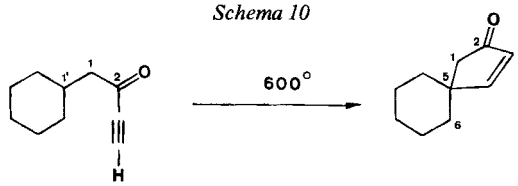
a) $(CH_3)_3SiC{\equiv}CSi(CH_3)_3/AlCl_3/CH_2Cl_2/0°$.
b) 0,01 M Borax/CH_3OH/H_2O/RT.
c) $(CH_3)_3SiC{\equiv}CH/AlCl_3/CH_2Cl_2/-20°$.

Schema 9



21 38 24 39 27 40 41
93 7

Schema 10



29 42

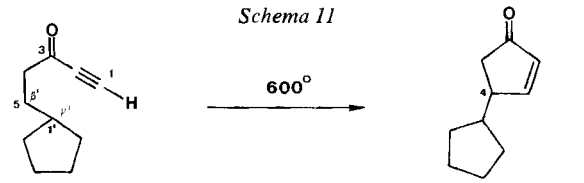
bildete sich 6-Methylbicyclo[4.3.0]non-8-en-7-on (**40**) neben einem kleineren Anteil von Spiro[4.5]dec-2-en-1-on (**41**).

Die ausschliessliche Bildung einer Spiro-Verbindung ist am Beispiel des aus Cyclohexylacetylchlorid (**28**) leicht zugänglichen 1-Cyclohexyl-3-butin-2-ons (**29**) gezeigt, welches bei 600° leicht in das bekannte [17] Spiro[4.5]dec-3-en-2-on (**42**) überging.

[5]) *Fluka AG*, Buchs, Schweiz.

Der bei allen bisher untersuchten Thermolysen beobachteten Tendenz zur Ausbildung von fünfgliedrigen Ringen folgten auch die Thermolysen der Äthinylketone **31** und **33**: Obwohl in 5-Cyclopentyl-1-pentin-3-on (**31**) an der für die Ausbildung eines sechsgliedrigen Ringes geeigneten γ'-Stellung (C(1')) eine tertiäre C,H-Bindung zur Insertion zur Verfügung steht, bildete sich ausschliesslich 4-Cyclopentyl-2-cyclopentenon (**43**)[6]). Die Ausbildung eines Cyclohexenon-Systems gelingt auch dann nicht, wenn an der zur Fünfringbildung vorgesehenen β'-Stellung keine C,H-Bindung zur Verfügung steht. So wurde 5,5-Dimethyl-1-hexin-3-on (**33**) bei 600° unverändert zurückgewonnen, während bei 700° nur Zersetzung stattfand. Dagegen cyclisierte sich 4,4-Dimethyl-1-pentin-3-on (**35**) schon bei 600° zu dem bisher nicht einfach zugänglichen [18] 5,5-Dimethyl-2-cyclopentenon (**45**). Äthinylphenylketon (**37**) wandelte sich bei 740° in 1*H*-Indenon (**46**) um. Letztere Reaktion stellt eine vergleichsweise [19] recht einfache Synthese von **46** dar; es wird dabei die in der Literatur oft erwähnte [6] Möglichkeit ausgenützt, durch Gasphasenthermolyse zu relativ unstabilen Produkten zu gelangen.

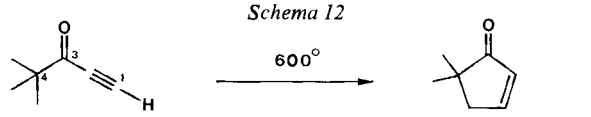
Schema 11



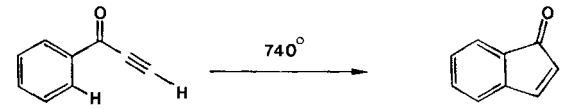
31 **43**

44 **33**

Schema 12



35 **45**



37 **46**

[6]) Bei der gas-chromatographischen Reinigung wurde **43** durch Doppelbindungswanderung teilweise in 3-Cyclopentyl-2-cyclopentenon (**44**) umgewandelt.

Wie die Beispiele zeigen, eröffnet die hier gefundene «α-Alkinon-Cyclisierung» einen neuen, präparativ einfachen Weg zu 2-Cyclopentenon-Derivaten.

5. Konfiguration der bicyclischen Ketone 5, 13, 15 und 38–40. – Von den durch die «α-Alkinon-Cyclisierung» hergestellten bicyclischen Verbindungen waren **38** [15] und **39** [16] bekannt. Für **38** wurde die *cis*-Verknüpfung der Ringe beschrieben. Als Argument für die *cis*-Konfiguration von **5** betrachten wir die im unentkoppelten ^{13}C-NMR.-Spektrum gefundene und durch selektive Entkopplung bestätigte vicinale $^3J_{C,H}$-Kopplung von 4,6 Hz zwischen dem angulären H–C(5) und dem C-Atom der Methylgruppe (C(1')), welche auf eine nahezu synperiplanare Anordnung der Kopplungspartner hinweist; für die im *trans*-Isomeren von **5** antiperiplanare Anordnung dieser Kopplungspartner wäre nach [20] eine signifikant grössere Kopplung zu erwarten. Wir nehmen für **13**, **15**, **16**, **39** und **40** ebenfalls die *cis*-Konfiguration an, da ihre Bildung wie diejenige von **5** und **38** vollkommen stereospezifisch erfolgte, und bei der Ähnlichkeit der Strukturen kaum eine totale Umkehr der Stereospzifität zu erwarten ist. Diese *cis*-Stereospezifität ist sowohl bei kinetischer Kontrolle (Insertion des Carbens in die nächstliegende C,H-Bindung) wie auch bei thermodynamischer Kontrolle (stabilere *cis*-Ringverknüpfung) der α-Alkinon-Cyclisierung erklärbar.

Die vorliegende Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. *A. Wehrli, Sandoz AG,* Basel, für die Messungen der Massenspektren sowie der *Sandoz AG,* Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – Vgl. [1].

2. Ausgangsmaterialien. – Die nicht kommerziell erhältlichen[5]) Carbonsäurechloride wurden aus den entsprechenden Carbonsäuren durch Umsatz mit Thionylchlorid nach [21] hergestellt. 1-Methylcyclopentancarbonsäure und 1-Methylcyclohexancarbonsäure wurden nach [5] erhalten. Trimethylsilylacetylen wurde nach [22] hergestellt, wobei Methylmagnesiumchlorid mit gleichem Resultat durch Vinylmagnesiumchlorid [23] ersetzt wurde; das Produkt enthielt nach ^{1}H-NMR. *ca.* 10% Tetrahydrofuran und wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. 1-Trimethylsilylpropin, hergestellt nach [24], enthielt gemäss ^{1}H-NMR. und anal. GC. (OV-1, RT.) *ca.* 30% destillativ (Sdp. 99–101°) nicht abgetrenntes Hexamethyldisiloxan und wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Herstellung von Phenyl(trimethylsilyl)acetylen erfolgte nach [25]; für Bis(trimethylsilyl)acetylen wurde ein käufliches[5]) Präparat eingesetzt.

3. Herstellung der α-Alkinone. – 3.1. *Allgemeine Vorschrift für die Acylierung von Trimethylsilylacetylen.* Zu einer auf –20° gekühlten Suspension von 1,4 g (10,5 mmol) $AlCl_3$ in 10 ml Dichlormethan wurde unter Rühren und Wasserausschluss eine Lösung von 1,3 g (*ca.* 12 mmol) 90proz. Trimethylsilylacetylen und 10 mmol Carbonsäurechlorid in 2 ml Dichlormethan so getropft, dass die Temp. –18° nicht überschritt (*ca.* 20 Min.). Nach weiteren 10 Min. Rühren wurden zum gelbroten Gemisch 10 ml 10proz. wässerige Salzsäure getropft, wobei die Temp. unter –10° gehalten wurde. Nach Zugabe von 1–2 g NaCl wurde auf 0° aufgewärmt, die organische Phase abgetrennt und die wässerige Phase 2mal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden sofort mit gesättigter wässeriger $NaHCO_3$-Lösung geschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Der ölige Rückstand wurde dem jeweils beschriebenen Reinigungsverfahren unterworfen.

3.2. *Allgemeine Vorschrift für die Acylierung von Bis(trimethylsilyl)acetylen.* Zu einer auf 0° gekühlten Suspension von 14,0 g (105 mmol) $AlCl_3$ in 100 ml Dichlormethan wurde unter Rühren und

Wasserausschluss eine Lösung von 17,2 g (101 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen und 100 mmol Carbonsäurechlorid in 20 ml Dichlormethan so getropft, dass die Temp. 0–3° nicht überschritt (*ca.* 30 Min.). Das braune Gemisch wurde auf ein Gemisch von 100 ml 10proz. wässeriger Salzsäure und 100 g Eis gegossen und zusammen mit 10 g NaCl 30 Min. kräftig gerührt. Nach der Abtrennung der organischen Phase wurde die wässerige Phase mit 50 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigte organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und i.RV. eingedampft. Der meist gelbliche, ölige Rückstand wurde dem jeweils beschriebenen Reinigungsverfahren unterworfen.

3.3 *Allgemeine Vorschrift für die Abspaltung der Trimethylsilylgruppe aus den [(Trimethylsilyl)-äthinyl]ketonen.* Eine Lösung von 50 mmol [(Trimethylsilyl)äthinyl]keton (hergestellt nach 3.2), 10 ml 0,01M wässerige Borax-Lösung ($Na_2B_4O_7$) und 100 ml Methanol wurde bei RT. solange gerührt, bis mit analytischen Methoden (GC. (OV-1) oder DC. (Kieselgel, Hexan/Äther, $KMnO_4$)) kein Reaktand mehr feststellbar war (1–10 Std.). Das Methanol wurde i.RV. bei 30°/40 Torr fast vollständig abgezogen, der Rückstand zuerst mit 30, dann mit 10 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigte organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und i.RV. bei 30°/20 Torr eingedampft. Der ölige Rückstand wurde dem jeweils angegebenen Reinigungsverfahren unterworfen.

3.4. *1-(1'-Methylcyclopentyl)-2-propin-1-on* (**6**). Aus 1,47 g (10 mmol) 1-Methylcyclopentancarbonyl-chlorid (**7**), Sdp. 57°/11 Torr [4], wurden nach 3.1 mit anschliessender Kugelrohrdestillation bei 120–130°/11 Torr 1,17 g (86%) **6** als leicht gelbes Öl erhalten. Präp. GC. (Carbowax, 170°) ergab reines **6** als farbloses Öl. – UV. (Äthanol): 213 (3800), 217 (3300) Sch. – IR. (Film): 3260*m* (H–C≡), 2960*s*, 2880*m*, 2090*s* (C≡C), 1680*s* (C=O), 1455*m*, 1380*m*, 1095*m*, 1025*m*. – ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 3,1/*s*, 1 H (H–C(3)); 2,4–1,4/*m*, 8 H (2 H–C(2') bis 2 H–C(5')); 1,25/*s*, 3 H (H_3C–C(1')). – MS.: 136 (M^+, 2), 121 ($M^+ - CH_3$, 3), 83 ($M^+ - COC{\equiv}CH$, 100), 55 (56).

$C_9H_{12}O$ (136,20) Ber. C 79,37 H 8,88% Gef. C 80,53 H 9,13%

6 liess sich auch aus **9** nach 3.3 mit anschliessender Kugelrohrdestillation bei 55°/0,03 Torr in 81% Ausbeute herstellen (vgl. auch 3.6).

3.5. *1-(1'-Methylcyclopentyl)-2-butin-1-on* (**8**). Aus 3,0 g (20,5 mmol) 1-Methylcyclopentancarbonyl-chlorid (**7**), 4,8 g (36 mmol) $AlCl_3$, 3,9 g (*ca.* 24 mmol) *ca.* 70proz. Trimethylsilylpropin und CS_2 als Lösungsmittel wurden analog 3.2 nach Kugelrohrdestillation bei 140°/11 Torr 2,93 g (95%) **8** als braunes Öl erhalten. Präp. GC. (Carbowax, 150°) ergab **8** als farbloses Öl. – UV. (Äthanol): 219 (5800), 222 (5600) Sch. – IR. (Film): 2960*s*, 2870*m*, 2220*s* (C≡C), 1670*s* (C=O), 1450*m*, 1165*s*, 1155*m*, 955*m*. – ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 2,5–1,3/*m*, 8 H (2 H–C(2') bis 2 H–C(5')); 2,0/*s*, *ca.* 3 H (3 H–C(4)); 1,2/*s*, 3 H (H_3C–C(1')). – MS.: 150 (M^+, 9), 135 ($M^+ - CH_3$, 10), 83 ($M^+ - COC{\equiv}CCH_3$, 100), 55 (98).

$C_{10}H_{14}O$ (150,22) Ber. C 79,95 H 9,39% Gef. C 79,14 H 9,56%

3.6. *1-(1'-Methylcyclopentyl)-3-trimethylsilyl-2-propin-1-on* (**9**). Aus 14,70 g (0,1 mol) 1-Methylcyclopentancarbonyl-chlorid (**7**) wurden nach 3.2 mit anschliessender Kugelrohrdestillation bei 70°/0,01 Torr 19,73 g (95%) **9** als gelbliches Öl erhalten. – UV. (Äthanol): 221 (4900) Sch., 226 (6500), 235 (5500). – IR. (Film): 2960*s*, 2870*m*, 2150*w* (C≡C), 1670*s* (C=O), 1455*m*, 1255*s*, 1100*s*, 1030*m*, 845*s*, 760*m*. – ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 2,5–1,3/*m*, 8 H (2 H–C(2') bis 2 H–C(5')); 1,25/*s*, 3 H (H_3C–C(1')); 0,25/*s*, 9 H (3 H_3C–Si). – MS.: 208 (M^+, 0,6), 193 ($M^+ - CH_3$, 3), 83 ($M^+ - COC{\equiv}CSi(CH_3)_3$, 100), 55 (86).

$C_{12}H_{20}OSi$ (208,38) Ber. C 69,17 H 9,67% Gef. C 68,95 H 9,65%

3.7. *1-(1'-Methylcyclopentyl)-3-phenyl-2-propin-1-on* (**10**). Aus 3,4 g (23 mmol) 1-Methylcyclopentancarbonyl-chlorid (**7**) und 4,0 g (23 mmol) Phenyl(trimethylsilyl)acetylen wurden analog 3.2 und durch anschliessende Kugelrohrdestillation bei 230°/11 Torr 1,34 g (*ca.* 20%) rohes **10** (Reinheit *ca.* 70% nach anal. GC. (OV-1, 170°)) als braunes Öl erhalten. Präp. GC. (Carbowax, 220°) ergab reines **10** als gelbes Öl. – UV. (Äthanol): 216 (10400), 226 (6200) Sch., 237 (6000), 250 (8100) Sch., 273 (14400), 281 (13300) Sch. – IR. (Film): 3060*w*, 2960*s*, 2875*m*, 2200*s* (C≡C), 1665*s* (C=O), 1490*m*, 1450*m*, 1275*m*, 1085*m*, 1030*m*, 1020*m*, 1000*m*, 680*s*, 645*s*. – ^{1}H-NMR. (60 MHz; CCl_4): 7,6–7,2/*m*, 5 H (5 arom. H); 2,5–1,4/*m*, 8 H (2 H–C(2') bis 2 H–C(5')); 1,3/*s*, 3 H (H_3C–C(1')). – MS.: 212 (M^+, 1), 197 ($M^+ - CH_3$, 3), 129 (47), 83 ($M^+ - COC{\equiv}CC_6H_5$, 43), 55 (100), 41 (69).

$C_{15}H_{16}O$ (212,29) Ber. C 84,87 H 7,60% Gef. C 84,65 H 7,56%

3.8. *3-Deuterio-1-(1'-methylcyclopentyl)-2-propin-1-on* (**11**). Eine Lösung von 2,0 g (9,6 mmol) **9** in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran und 10 mg $Na_2B_4O_7$ in 4 ml D_2O wurde 14 Std. bei RT. gerührt, das Tetrahydrofuran i.RV. bei RT./40 Torr fast vollständig entfernt und der Rückstand mit 2mal je 20 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft, wonach 1,3 g (95%) **11** als leicht gelbes Öl zurückblieben. Durch Kugelrohrdestillation bei 65°/11 Torr liess sich daraus **11** als farbloses Öl gewinnen. – IR. (CCl_4): 2960*s*, 2880*m*, 2590*w* (D–C≡), 1930*s* (C≡C), 1680*s* (C=O), 1455*w*, 1380*w*, 1090*m*, 1020*m*. – ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 2,4–1,4/*m*, 8 H (2 H–C(2') bis 2 H–C(5')); 1,25/*s*, 3 H (H_3C–C(1')). – MS.: 137 (M^+, 0,5), 122 ($M^+ - CH_3$, 1), 83 ($M^+ - COC{\equiv}CD$, 100), 55 (35).

$C_9H_{11}DO$ (137,20) Ber. C 78,79 H+D 9,55% Gef. C 78,19 H+D 8,80%

3.9. *1-Cyclopentyl-3-trimethylsilyl-2-propin-1-on* (**20**). Aus 9,1 g (68 mmol) Cyclopentancarbonylchlorid (**19**), Sdp. 82°/60 Torr [8], wurden nach 3.2 mit anschliessender Destillation über eine 10-cm-*Vigreux*-Kolonne bei 107–109°/14 Torr 11,0 g (83%) **20** als farbloses Öl erhalten. – UV. (Äthanol): 220 (5000) Sch., 226 (6800), 234 (6000). – IR. (Film): 2960*s*, 2880*m*, 2155*w* (C≡C), 1675*s* (C=O), 1255*s*, 1120*m*, 1060*m*, 850*s*, 765*m*. – ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 3,1–2,5/*m*, 1 H (H–C(1')); 2,2–1,3/*m*, 8 H (2 H–C(2') bis 2 H–C(5')); 0,25/*s*, 9 H (3 H_3C–Si). – MS.: 194 (M^+, 4), 151 (80), 125 (100), 97 (75), 83 (60), 75 (80), 73 (70), 41 (70).

$C_{11}H_{18}OSi$ (194,35) Ber. C 67,98 H 9,33% Gef. C 67,57 H 9,48%

3.10. *1-Cyclopentyl-2-propin-1-on* (**21**). Aus 8,0 g (41 mmol) **20** wurden nach 3.3 mit anschliessender Kugelrohrdestillation bei 90°/12 Torr 3,6 g (72%) **21** als farbloses Öl erhalten. – UV. (Äthanol): 214 (3500), 218 (3200) Sch. – IR. (Film): 3260*m* (H–C≡), 2970*s*, 2880*m*, 2095*s* (C≡C), 1680*s* (C=O), 1455*m*, 1225*m*, 1120*m*, 1060*m*. – ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 3,3/*s*, 1 H (H–C(3)); 3,2–2,6/*m*, 1 H (H–C(1')); 2,2–1,3/*m*, 8 H (2 H–C(2') bis 2 H–C(5')). – MS.: 122 (M^+, 1), 81 (33), 69 (36), 53 (43), 41 (100).

$C_8H_{10}O$ (122,17) Ber. C 78,65 H 8,25% Gef. C 78,91 H 8,10%

3.11. *1-Cyclohexyl-3-trimethylsilyl-2-propin-1-on* (**23**). Aus 14,7 g (0,1 mol) Cyclohexancarbonylchlorid (**22**), Sdp. 94°/65 Torr [9], wurden nach 3.2 mit anschliessender Destillation über eine 10-cm-*Vigreux*-Kolonne bei 122–125°/27 Torr 12,8 g (61%) **23** als farbloses Öl erhalten. – UV. (Äthanol): 218 (5500) Sch., 226 (7200), 235 (6300). – IR. (Film): 2940*s*, 2860*m*, 2150*w* (C≡C), 1675*s* (C=O), 1455*m*, 1255*m*, 1150*m*, 1105*m*, 1010*m*, 895*m*, 850*s*, 765*m*. – ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 2,6–1,0/*m*, 11 H(H–C(1'), 2 H–C(2') bis 2 H–C(6')); 0,25/*s*, 9 H (3 H_3C–Si). – MS.: 208 (M^+, 0,5), 165 (25), 125 (29), 97 (32), 83 (48), 55 (100), 41 (65).

$C_{12}H_{20}OSi$ (208,38) Ber. C 69,17 H 9,67% Gef. C 69,21 H 9,65%

3.12. *1-Cyclohexyl-2-propin-1-on* (**24**). Aus 11,7 g (56 mmol) **23** wurden nach 3.3 mit anschliessender Destillation über eine 10-cm-*Vigreux*-Kolonne bei 81–84°/20 Torr 4,3 g (56%) **24** [10] [11] als leicht gelbes Öl erhalten. – MS.: 136 (M^+, 1), 83 (30), 55 (100), 41 (60).

$C_9H_{12}O$ (136,20) Ber. C 79,37 H 8,88% Gef. C 79,00 H 8,26%

3.13. *1-(1'-Methylcyclohexyl)-3-trimethylsilyl-2-propin-1-on* (**26**). Aus 4,9 g (31 mmol) 1-Methylcyclohexancarbonyl-chlorid (**25**), Sdp. 140°/720 Torr [12], wurden nach 3.2 mit anschliessender Destillation über eine 10-cm-*Vigreux*-Kolonne bei 80°/20 Torr 4,3 g (62%) **26** als leicht gelbes Öl isoliert. – IR. (CCl_4): 2970*m*, 2940*s*, 2860*m*, 2150*w* (C≡C), 1675*s* (C=O), 1455*m*, 1255*s*, 1080*m*, 1075*s*, 880*m*, 850*s*. – ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 2,3–1,3/*m*, 10 H (2 H–C(2') bis 2 H–C(6')); 1,15/*s*, 3 H (H_3C–C(1')); 0,25/*s*, 9 H (3 H_3C–Si).

$C_{13}H_{22}OSi$ (222,41) Ber. C 70,21 H 9,97% Gef. C 70,02 H 10,11%

3.14. *1-(1'-Methylcyclohexyl)-2-propin-1-on* (**27**). Aus 4,0 g (18 mmol) **26** wurden nach 3.3 mit anschliessender Kugelrohrdestillation bei 70°/14 Torr 1,35 g (50%) **27** als gelbes Öl erhalten. – IR. (Film): 3260*m* (H–C≡), 2940*s*, 2860*s*, 2095*s* (C≡C), 1680*s* (C=O), 1455*m*, 1070*s*, 1020*s*. – ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 3,3/*s*, 1 H (H–C(3)); 2,4–1,2/*m*, 10 H (2 H–C(2') bis 2 H–C(6')); 1,1/*s*, 3 H (H_3C–C(1')).

$C_{10}H_{14}O$ (150,22) Ber. C 79,95 H 9,39% Gef. C 79,64 H 9,39%

3.15. *1-Cyclohexyl-3-butin-2-on* (**29**). Aus 1,61 g (10 mmol) Cyclohexylacetyl-chlorid (**28**), Sdp. 105–110°/65 Torr [13], wurden nach 3.1 mit anschliessender Kugelrohrdestillation bei 130–140°/11 Torr 1,15 g (76%) **29** als gelbes Öl erhalten. Durch präp. GC. (Carbowax, 200°) liess sich daraus **29** als farbloses Öl isolieren. – UV. (Äthanol): 213 (3100). – IR. (Film): 3260*m* (H–C≡), 2930*s*, 2860*s*, 2100*s* (C≡C), 1680*s* (C=O), 1455*m*, 1220*m*, 1070*m*. – ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 3,05/*s*, 1 H (H–C(4)); 2,4/*d*, J = 7, 2 H (2 H–C(1)); 2,2–0,7/*m*, 11 H (H–C(1'), 2 H–C(2') bis 2H–C(6')). – MS.: 150 (M^+, 0,3), 82 (59), 67 (100), 55 (75), 53 (74), 41 (62).

$C_{10}H_{14}O$ (150,22) Ber. C 79,95 H 9,39% Gef. C 78,99 H 9,25%

3.16. *5-Cyclopentyl-1-pentin-3-on* (**31**). Aus 1,61 g (10 mmol) 3-Cyclopentylpropionyl-chlorid (**30**)[5]) wurden nach 3.1 mit anschliessender Kugelrohrdestillation bei 130–140°/11 Torr 1,29 g (86%) **31** als leicht gelbes Öl erhalten. Durch präp. GC. (Carbowax, 175°) liess sich daraus reines **31** als farbloses Öl gewinnen. – UV. (Äthanol): 213 (3700). – IR. (Film): 3260*m* (H–C≡), 2950*s*, 2870*s*, 2100*s* (C≡C), 1680*s* (C=O), 1455*m*, 1110*m*, 1080*m*. – ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 3,2/*s*, 1 H (H–C(1)); 2,5/*t*, J = 6, 2 H (2 H–C(4)); 2,1–0,8/*m*, 11 H (2 H–C(5), H–C(1'), 2 H–C(2') bis 2 H–C(5')). – MS.: 150 (M^+, 0,5), 82 (40), 67 (94), 53 (82), 41 (100).

$C_{10}H_{14}O$ (150,22) Ber. C 79,95 H 9,39% Gef. C 79,92 H 9,20%

3.17. *5,5-Dimethyl-1-hexin-3-on* (**33**). Aus 1,35 g (10 mmol) *t*-Butylacetylchlorid (**32**)[5]) wurden nach 3.1 mit anschliessender Kugelrohrdestillation bei 110–120°/25 Torr 0,76 g (61%) **33** als farbloses Öl erhalten. Analysenreines **33** wurde durch präp, GC. (Carbowax, 140°) gewonnen. – UV. (Äthanol): 216. – IR. (Film): 3260*s* (H–C≡), 2960*s*, 2910*m*, 2870*m*, 2100*s* (C≡C), 1680*s* (C=O), 1470*m*, 1370*m*, 1215*m*, 1105*m*, 1085*m*. – ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 3,2/*s*, 1 H (H–C(1)); 2,5/*s*, 2 H (2 H–C(4)); 1,1/*s*, 9 H (3 H_3C–C(5)). – MS.: 123 (M^+ – 1,1), 57 (39), 53 (100), 41 (67).

$C_8H_{12}O$ (124,18) Ber. C 77,38 H 9,74% Gef. C 76,99 H 9,78%

3.18. *4,4-Dimethyl-1-pentin-3-on* (**35**). Aus 1,21 g (10 mmol) Trimethylacetylchlorid (**34**)[5]) wurden nach 3.1 mit anschliessender Kugelrohrdestillation bei 90–105°/85 Torr 0,57 g (51%) **35** [11] als farbloses Öl erhalten. – ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 3,2/*s*, 1 H (H–C(1)); 1,15/*s*, 9 H (3 H_3C–C(4)). – MS.: 110 (M^+,1), 57 (100), 53 (27), 41 (80).

$C_7H_{10}O$ (110,16) Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,25 H 8,98%

3.19. *1-Phenyl-2-propin-1-on* (**37**). Aus 1,41 g (10 mmol) Benzoylchlorid (**36**)[5]) wurden nach 3.1 mit anschliessender Kugelrohrdestillation bei 130–140°/14 Torr 0,90 g (*ca.* 62%) **37** [14] als farbloses Öl erhalten (Reinheit *ca.* 90% nach anal. GC. OV-1, 90°), welches beim Stehen zu einer weissen Masse erstarrte. – IR. (CCl_4): 3300*m* (H–C≡), 2100*s* (C≡C), 1665*s* (C=O), 1605*m*, 1590*m*, 1455*m*, 1255*s*, 1245*s*, 1180*m*, 1005*s*, 1000*m*, 705*s*. – ^{1}H-NMR.: (60 MHz, CCl_4): 8,2–7,6/*m*, 2 H und 7,6–7,1/*m*, 3 H (5 arom. H); 3,4/*s*, 1 H (H–C(3)). – MS.: 130 (M^+, 38), 102 (100), 77 (31), 76 (28), 53 (49), 51 (58), 50 (36).

4. Thermolyse der α-Alkinone. – 4.1. *Allgemeines über die Durchführung der Thermolyse.* Die Thermolysen erfolgten in der in [1] beschriebenen Apparatur. Zur Thermolyse grösserer Substanzmengen (1–10 g) wurde anstelle der Ampulle ein T-förmiger Glasteil verwendet, welcher zwischen den Gaseinlass für Stickstoff und das Quarzrohr eingeschoben wurde und dessen vertikaler seitlicher Ansatz zur Aufnahme des Thermolysegutes einen Tropftrichter mit Druckausgleich trug. Die Verdampfung der ins T-Stück eingetropften Substanz sowie deren Transport bis zum Ofeneingang wurde durch eine Heizbandage sichergestellt. Am Ofenausgang wurde zur Kondensation der Hauptmenge des Produktes ein Glasrohr (Länge 8 cm, Durchmesser 4 cm) zwischen Quarzrohr und Kühlfalle eingeschoben.

4.2. *Thermolyse von* **6**. Aus 5,00 g (36,7 mmol) **6** wurden bei 600°/15 Torr innert 4 Std. 4,51 g (90%) hellbraunes Öl erhalten, welches nach ^{1}H-NMR. und anal. GC. (OV-1, 80°) ein Gemisch von *1-Methylbicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-on* (**5**) und *Spiro[4.4]non-2-en-1-on* (**12**) im Verhältnis von *ca.* 92:8 darstellt. Kugelrohrdestillation bei 11 Torr lieferte 2 Fraktionen: 1. bis 95° 3,56 g farbloses Öl mit einem Verhältnis von **5**/**12** = 96:4, 2. bis 150° 0,35 g gelbes Öl mit einem Verhältnis von **5**/**12** = 83:17. Aus der 2. Fraktion wurden **5** und **12** durch präp. GC. (Carbowax, 170–220°) als farblose Öle isoliert. Eigen-

schaften von **5**[7]): UV.: 222 (8400). - ^{13}C-NMR. (25,2 MHz, Aceton-d_6): 213,0 (C(2)); 165,6 (C(4)); 132,9 (C(3)); 54,1; 38,2; 29,4; 24,4; 22,1/*qa*×*d*×*d*, $^1J_{H-C(1'),C(1')}$ = 126, $^3J_{H-C(5),C(1')}$ = 4,6, $^3J_{H-C(8),C(1')}$ = 4,6 (C(1')). Selektive Entkopplung: Einstrahlen bei δ = 2,8 (H–C(5)) gibt 22,1/*qa*×*d*.

Eigenschaften von **12**: IR. (Film): 2960*s*, 2870*m*, 1705*s* (C=O), 1595*m* (C=C), 1430*m*, 1345*m*, 1220*m*, 1170*m*, 955*m*, 810*m*. - ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 7,5/*d*×*t*, *J* = 5,5 und 2,5, 1 H (H–C(3)); 6,05/*d*×*t*, *J* = 5,5 und 2,0, 1 H (H–C(2)); 2,55/*d*×*d*, *J* = 2,5 und 2,0 (2 H–C(4)); 2,2-1,1/*m*, 8 H (2 H–C(6) bis 2 H–C(9)). - MS.: 136 (M^+, 17), 95 (100).

$C_9H_{12}O$ (136,20) Ber. C 79,37 H 8,88% Gef. C 77,77 H 8,96%

4.3. *Thermolyse von* **8**. Aus 499 mg (3,3 mmol) **8** wurden bei 650°/11 Torr innert 4 Std. 377 mg gelbes Öl erhalten, welches nach anal. GC. (OV-1, 93°) ein Gemisch von *1,3-Dimethylbicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-on* (**15**) und von unreagiertem **8** im Verhältnis von 4:1 darstellt. Daraus liessen sich durch präp. GC. (Carbowax, 170°) 97 mg (19%) **15** als farbloses Öl gewinnen. - UV. (Äthanol): 230 (9100). - IR. (Film): 2950*s*, 2870*s*, 1705*s* (C=O), 1640*m* (C=C), 1450*m*, 1340*m*, 1320*m*, 1050*m*, 1020*m*, 995*m*. - ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 6,95/*qa*×*d*, *J* = 1,5 und 3, 1 H (H–C(4)); 2,9-2,5/*m*, 1 H (H–C(5)); 2,0-1,0/*m*, 6 H (2 H–C(6) bis 2 H–C(8)); 1,75/*d*×*d*, *J* = 2 und 1,5, *ca.* 3 H (H_3C–C(3)); 1,1/*s*, *ca.* 3 H (H_3C–C(1)). - MS.: 150 (M^+, 61), 135 ($M^+ - CH_3$, 100), 122 (42).

$C_{10}H_{14}O$ (150,22) Ber. C 79,95 H 9,39% Gef. C 79,19 H 9,77%

4.4. *Thermolyse von* **9**. Aus 500 mg (2,4 mmol) **9** wurden bei 700°/14 Torr innert 80 Min. 469 mg eines gelben, mit weissen Kristallnadeln durchsetzten Öls erhalten, welches nach anal. GC. (OV-1, 110°) ein Gemisch von *1-Methyl-3-(trimethylsilyl)bicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-on* (**16**) und *2-(Trimethylsilyl)-spiro[4.4]non-2-en-1-on* (**17**) im Verhältnis von 95:5 darstellt. Daraus liessen sich durch präp. GC. (Carbowax, 190°) 125 mg (25%) **16** als weisses Pulver, Smp. 60-61°, sowie 10 mg (2%) **17** als farbloses Öl isolieren. **17** wurde nach der Messung des IR.-Spektrums im Kugelrohr bei 110-120°/11 Torr destilliert. Eigenschaften von **16**: UV. (Äthanol): 228 (7500). - IR. (CCl_4): 2960*s*, 2910*m*, 2870*m*, 1695*s* (C=O), 1585*m* (C=C), 1275*m*, 1250*s*, 1135*m*, 845*s*. - ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 7,35/*d*, *J* = 2,8, 1 H (H–C(4)); 2,9-2,6/*m*, 1 H (H–C(5)); 2,2-1,2/*m*, 6 H (2 H–C(6) bis 2 H–C(8)); 1,1/*s*, 3 H (H_3C–C(1)); 0,15/*s*, 9 H (3 H_3C–Si). - MS.: 208 (M^+, 7), 193 ($M^+ - CH_3$, 27), 75 (92), 73 (100), 45 (70), 43 (62).

$C_{12}H_{20}OSi$ (208,38) Ber. C 69,17 H 9,67% Gef. C 69,59 H 9,49%

Eigenschaften von **17**: UV. (Äthanol): 226 (7200). - IR. (CCl_4): 2960*s*, 2910*m*, 2875*m*, 1695*s* (C=O), 1585*m* (C=C), 1275*s*, 1250*s*, 880*m*. - ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 7,55/*t*, *J* = 2,5, 1 H (H–C(3)); 2,5/*d*, *J* = 2,5, 2 H (2 H–C(4)); 2,1-1,1/*m*, 8 H (2 H–C(6) bis 2 H–C(9)); 0,15/*s*, 9 H (3 H_3C–Si). - MS.: 208 (M^+, 5), 193 ($M^+ - CH_3$, 14), 75 (93), 73 (100), 45 (87), 43 (80).

$C_{12}H_{20}OSi$ (208,38) Ber. C 69,17 H 9,67% Gef. C 70,32 H 9,73%

4.5. *Thermolyse von* **11**. Aus 500 mg (3,6 mmol) **11** wurden bei 600°/14 Torr innert 30 Min. 432 mg gelbes Öl erhalten, welches nach anal. GC. (OV-1, 92°) ein Gemisch von *3-Deuterio-1-methylbicyclo-[3.3.0]oct-2-en-1-on* (**13**) und *2-Deuteriospiro[4.4]non-2-en-1-on* (**14**) im Verhältnis von 93:7 darstellt. Daraus liessen sich durch präp. GC. (Carbowax, 170°) 186 mg (37%) **13** sowie 19 mg (4%) **14** als farblose Öle gewinnen. Eigenschaften von **13**: IR. (Film): 2960*s*, 2875*m*, 1705*s* (C=O), 1570*m* (C=C), 1455*m*, 1295*m*, 1120*m*, 1110*m*, 790*m*. - ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 7,45/*d*, *J* = 2,7, 1 H (H–C(4)); 3,0-2,7/*m*, 1 H (H–C(5)); 2,1-1,2/*m*, 6 H (2 H–C(6) bis 2 H–C(8)); 1,1/*s*, 3 H (H_3C–C(1)). - MS.: 137 (M^+, 47), 122 ($M^+ - CH_3$, 100), 109 (30).

$C_9H_{11}DO$ (137,20) Ber. C 78,79 H + D 9,55% Gef. C 77,87 H + D 8,78%

Eigenschaften von **14**, *ca.* 30% **13** enthaltend (anal. GC.): IR. (CCl_4): 2960*m*, 2870*m*, 1710*s* (C=O), 1575*m* (C=C). - ^{1}H-NMR. (100 MHz, *Fourier*-Transform, $CDCl_3$): 7,68/*t*, *J* = 2,5, 1 H (H–C(3)); 2,60/*d*, *J* = 2,5, 2 H (2 H–C(4)); 2,2-1,1/*m*, *ca.* 8 H (2 H–C(6) bis 2 H–C(9)); darunter die separat sichtbaren Signale von **13**: 7,45/*d* (H–C(4)); 3,0-2,8/*m* (H–C(5)); 1,20/*s* (H_3C–C(1)). - MS.: 137 (M^+, 25), 122 ($M^+ - CH_3$, 21), 96 (100).

$C_9H_{11}DO$ (137,20) Ber. C 78,79 H + D 9,55% Gef. C 77,26 H + D 8,82%

---

[7]) Die übrigen spektroskopischen Daten von **5** sind in [1] beschrieben. Der dort angegebene ε-Wert des UV.-Maximums ist auf einen Messfehler zurückzuführen.

4.6. *Thermolyse von* **21**. Aus 500 mg (4,1 mmol) **21** wurden bei 600°/14 Torr 485 mg (97%) *cis-Bicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-on* (**38**) als gelbes Öl erhalten, welches nach ^{1}H-NMR. und anal. GC. (OV-1, 91°) nur Spuren von Verunreinigungen aufwies. Durch präp. GC. (Carbowax, 170°) liessen sich daraus 330 mg (66%) **38** als farbloses Öl gewinnen. Die Daten von **38** stimmen mit den in [15] beschriebenen überein. – MS.: 122 (M^+, 20), 94 (100), 79 (73), 66 (80), 53 (52).

2,4-Dinitrophenylhydrazon von **38**: Smp. 182° ([15]: 182–184°).

4.7. *Thermolyse von* **24**. Aus 500 mg (3,7 mmol) **24** wurden bei 600°/15 Torr innert 30 Min. 466 mg (93%) *Bicyclo[4.3.0]non-8-en-7-on* (**39**) als gelbes Öl erhalten, welches nach ^{1}H-NMR. und anal. GC. (OV-1, 92°) nur Spuren von Verunreinigungen aufwies. Durch präp. GC. (Carbowax, 180°) liessen sich daraus 202 mg (40%) **39** [16] als farbloses Öl gewinnen. – UV. (Äthanol): 224 (8000). – IR. (Film): 2940*s*, 2860*s*, 1710*s* (C=O), 1585*m* (C=C); 1455*m*, 1350*m*, 1340*m*, 1185*m*, 1165*m*, 880*m*, 795*m*. – ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 7,5/*d*×*d*, *J*=6 und 2,7, 1 H (H–C(9)); 6,0/*d*×*d*, *J*=6 und 1,6, 1 H (H–C(8)); 3,3–2,6/*m*, 1 H (H–C(6)); 2,5–0,8/*m*, 9 H (H–C(1), 2 H–C(2) bis 2 H–C(5)). – MS.: 136 (M^+, 58), 107 (100), 79 (85).

$C_9H_{12}O$ (136,20) Ber. C 79,37 H 8,88% Gef. C 79,64 H 9,19%

4.8. *Thermolyse von* **27**. Aus 472 mg (3,1 mmol) **27** wurden bei 600°/14 Torr innert 20 Min. 442 mg gelbes Öl erhalten, welches nach ^{1}H-NMR. und anal. GC. (OV-1, 90°) ein Gemisch von *6-Methylbicyclo[4.3.0]non-8-en-7-on* (**40**) und *Spiro[4.5]dec-2-en-1-on* (**41**) im Verhältnis von 93:7 darstellt. Durch präp. GC. (Carbowax, 170°) liessen sich daraus 239 mg (50%) **40** und 25 mg (5%) **41** als farblose Öle gewinnen. Eigenschaften von **40**: UV. (Äthanol): 224 (7600). – IR. (Film): 2940*s*, 2870*m*, 1710*s* (C=O), 1590*m* (C=C), 1460*m*, 1450*m*, 1380*m*, 1170*m*, 830*m*. – ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 7,45/*d*×*d*, *J*=5,5 und 2,5, 1 H (H–C(9)); 6,05/*d*×*d*, *J*=5,5 und 2,0, 1 H (H–C(8)); 2,8–2,4/*m*, 1 H (H–C(1)); 2,2–1,2/*m*, 8 H (2 H–C(2) bis 2 H–C(5)); 1,1/*s*, 3 H (H_3C–C(6)). – MS.: 150 (M^+, 22), 135 ($M^+ - CH_3$, 86), 79 (100), 53 (56), 41 (76).

$C_{10}H_{14}O$ (150,22) Ber. C 79,95 H 9,39% Gef. C 80,22 H 9,14%

Eigenschaften von **41**: UV. (Äthanol): 220 (8500). – IR. (CCl_4): 2940*s*, 2860*m*, 1710*s* (C=O), 1595*w* (C=C), 1460*m*, 1195*m*. – ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 7,5/*d*×*t*, *J*=5,5 und 2,5, 1 H (H–C(3)); 6,1/*d*×*t*, *J*=5,5 und 2,0, 1 H (H–C(2)); 2,5/*d*×*d*, *J*=2,5 und 2,0 (nicht vollständig aufgelöst), 2 H (2 H–C(4)); 2,0–0,9/*m*, 10 H (2 H–C(6) bis 2 H–C(10)). – MS.: 150 (M^+, 12), 95 (100), 79 (50), 68 (55), 41 (70).

$C_{10}H_{14}O$ (150,22) Ber. C 79,95 H 9,39% Gef. C 80,20 H 9,21%

4.9. *Thermolyse von* **29**. Aus 500 mg (3,3 mmol) **29** wurden bei 600°/14 Torr innert 60 Min. 480 mg (96%) *Spiro[4.5]dec-3-en-2-on* (**42**) als leicht gelbes Öl erhalten, welches nach ^{1}H-NMR. und anal. GC. (OV-1, 100°) nur Spuren von Verunreinigungen enthielt. Präp. GC. (Carbowax, 200°) ergab 295 mg (59%) **42** als farbloses Öl, dessen Eigenschaften mit den in [17] beschriebenen übereinstimmen. – UV. (Äthanol): 225 (9700).

4.10. *Thermolyse von* **31**. Aus 500 mg (3,3 mmol) **31** wurden bei 600°/14 Torr innert 75 Min. 418 mg rohes *4-Cyclopentyl-2-cyclopenten-1-on* (**43**) als braunes Öl erhalten, welches nach anal. GC. (OV-1, 90°) und UV. sowie ^{1}H-NMR. mindestens 80% rein war, aber kein **44** enthielt. Präp. GC. (Carbowax, 200–240°) ergab 92 mg (18%) **43** und 47 mg (10%) *3-Cyclopentyl-2-cyclopenten-1-on* (**44**) als farblose Öle. Eigenschaften von **43**: UV. (Äthanol): 223 (10500). – IR. (Film): 2950*s*, 2870*s*, 1715*s* (C=O), 1675*m*, 1590*m* (C=C), 1455*m*, 1410*m*, 1350*m*, 1180*m*, 785*m*. – ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 7,5/*d*×*d*, *J*=5,5 und 2,5, 1 H (H–C(3)); 6,05/*d*×*d*, *J*=5,5 und 2,0, 1 H (H–C(2)); 3,0–0,9/*m*, 12 H (übrige H). – MS.: 150 (M^+, 4), 82 (100), 69 (33), 53 (38), 41 (75).

$C_{10}H_{14}O$ (150,22) Ber. C 79,95 H 9,39% Gef. C 78,46 H 9,29%

Eigenschaften von **44**: UV. (Äthanol): 230 (14700). – IR. (Film): 2960*s*, 2870*s*, 1710*s* (C=O), 1680*s*, 1610*m* (C=C), 1455*m*, 1440*m*, 1410*m*, 1285*m*, 1265*m*, 1235*m*, 1185*s*, 990*m*, 850*m*. – ^{1}H-NMR. (60 MHz, CCl_4): 5,8/*m*, 1 H (H–C(2)); 3,1–0,9/*m*, 13 H (übrige H). – MS.: 150 (M^+, 12), 108 (54), 93 (70), 79 (100), 53 (84), 41 (88).

$C_{10}H_{14}O$ (150,22) Ber. C 79,95 H 9,39% Gef. C 78,01 H 9,45%

4.11. *Thermolyse von* **35**. Aus 400 mg (3,6 mmol) **35** wurden bei 600°/14 Torr 306 mg *5,5-Dimethyl-2-cyclopenten-1-on* (**45**) als leicht gelbes Öl erhalten, welches nach UV. und ^{1}H-NMR. sowie anal. GC. (SE-52, 40°) mindestens 80% rein war. Durch präp. GC. (Carbowax, 140°) wurden daraus 108 mg (27%) **45** als farbloses Öl gewonnen, dessen Eigenschaften mit den in [18] beschriebenen übereinstimmen. – MS.: 110 (30), 95 (100), 67 (63), 41 (41).

$C_7H_{10}O$ (110,16) Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,05 H 9,18%

4.12. *Thermolyse von* **37**. Aus 300 mg (2,3 mmol) **37** wurden bei 740°/14 Torr innert 40 Min. 258 mg *1H-Indenon* (**46**) als dunkelbraunes Öl erhalten, welches nach ^{1}H-NMR. und anal. GC. (OV-1, 90°) mindestens 80% rein war und noch *ca.* 4% nicht umgesetztes **37** enthielt. Präp. DC. (Kieselgel, Hexan/Äther 8:2, UV. (254)), Eluieren der gelben Bande vom Rf 0,35–0,50 mit Chloroform und anschliessende Kugelrohrdestillation bei 130–140°/14 Torr ergab 66 mg (22%) **46** als gelbes, stechend riechendes Öl, dessen Eigenschaften mit den in [19] beschriebenen übereinstimmen.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] *M. Karpf & A. S. Dreiding*, Helv. *60*, 3045 (1977).
[2] *L. Birkofer, A. Ritter & H. Uhlenbrauck*, Chem. Ber. *96*, 3280 (1963).
[3] *D. R. M. Walton & F. Waugh*, J. organometal. Chemistry *37*, 45 (1972).
[4] *E. Rothstein & R. W. Saville*, J. chem. Soc. *1949*, 1950.
[5] *H. Koch & W. Haaf*, Ann. *618*, 251 (1968); *W. Haaf*, Org. Synth. Coll. Vol. V, 739 (1973).
[6] *G. Seybold*, Angew. Chem. *89*, 377 (1977) und dort zitierte Arbeiten.
[7] *R. F. C. Brown, F. W. Eastwood & G. P. Jackman*, Austral. J. Chemistry *31*, 579 (1978); *R. F. C. Brown, F. W. Eastwood & G. P. Jackman*, Austral. J. Chemistry *30*, 1757 (1977); *R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington & G. L. McMullen*, Austral. J. Chemistry *27*, 2393 (1974).
[8] *K. W. F. Kohlrausch & R. Skrabal*, Mh. Chem. *70*, 44 (1937).
[9] *H. Wieland, S. Schapiro & H. Metzger*, Ann. 513, *93* (1934).
[10] *R. D. Dillard & D. E. Pavey*, J. org. Chemistry *36*, 749 (1971).
[11] *M. Barelle & R. Glenat*, Bull. Soc. chim. France *1967*, 453.
[12] *H. Meerwein & J. Schäfer*, J. prakt. Chem. *104*, 289 (1922).
[13] *L. F. Fieser et al.*, J. Amer. chem. Soc. *70*, 3186 (1948).
[14] *B. Grosjean & P. Compagnon*, Bull. Soc. chim. France *1975*, 775.
[15] *W. E. Parham, R. W. Soeder, J. R. Throckmorton, K. Kuncl & R. M. Dodson*, J. Amer. chem. Soc. *87*, 321 (1965).
[16] *R. Noyori, Y. Onishi & M. Katô*, J. Amer. chem. Soc. *97*, 928 (1975).
[17] *S. F. Martin, Ta-Shue Chou & C. W. Payne*, J. org. Chemistry *42*, 2520 (1977).
[18] *W. C. Agosta & A. B. Smith*, J. Amer. chem. Soc. *93*, 5513 (1971).
[19] *P. H. Lacy & D. C. C. Smith*, J. chem. Soc. (C) *1971*, 41; *R. F. C. Brown & M. Butcher*, Austral. J. Chemistry *22*, 1457 (1969).
[20] *U. Vögeli*, «Die Strukturabhängigkeit der vicinalen und geminalen ^{13}C,^{1}H-Spinkopplung», Dissertation Universität Zürich 1978.
[21] «Organikum», VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 15. Aufl., Berlin 1976, S. 529.
[22] *U. Krüerke*, J. organometal. Chemistry *21*, 83 (1970).
[23] *H. E. Ramsden, J. R. Leebrick, S. D. Rosenberg, E. H. Miller, J. J. Walburn, A. E. Balint & R. Cserr*, J. org. Chemistry *22*, 1602 (1957).
[24] *V. Jäger*, «Alkine» in «Methoden der Organischen Chemie», Herausg. E. Müller, Band V/2a, Thieme 1977, S. 391.
[25] *H. M. Schmidt & J. F. Arens*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas *86*, 1138 (1967).