

184. Butanolide und Butenolide durch intramolekulare En-Reaktion bei der Thermolyse von Propargyl-propiolaten

von Vanda Bilinski¹⁾, Martin Karpf²⁾ und André S. Dreiding*

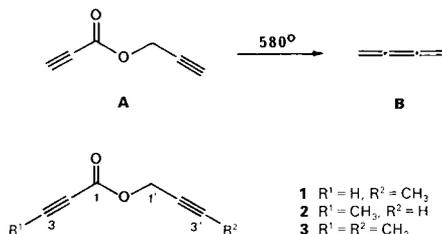
Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

(25.VII.86)

Butanolides and Butenolides by Intramolecular Ene-Reaction during Thermolysis of Propargyl Propiolates

Gas-phase flow thermolysis of 2-butynyl propynoate (**1**) and 2-propynyl 2-butynoate (**2**) at 550° afforded 3-ethynyl-2-methyl-2-buten-4-olide (**4**, 85%) and 2-ethynyl-3-methyl-2-buten-4-olide (**5**, 80%), respectively. Their formation presumably entails an ene reaction between the methylacetylenic and the acetylenic functions of the diyne esters **1** and **2** to give the two methyliden-vinyliden-butanolides **10** and **11** as intermediates, followed by a [1,5]-H shift to **4** and **5**. At 400–450°, the gas phase flow thermolysis of **1** and **2** led to the dimers **16** (77%) and **17** (6%), respectively. These products resulted from the *Diels-Alder* dimerization of the above mentioned intermediates **10** and **11**. The regioselectivity of this dimerization is determined by a 'head-to-head' approach, with the double bond conjugated to the carbonyl group acting as the dienophile in both cases. The low yield of **17** from **2** is probably due to a further *Diels-Alder* reaction of the dimer **17** with its precursor **11**, yielding a trimer **18** (8% isolated). This process is not possible when starting with **1**, which explains the higher yield of **16**. The gas phase flow thermolysis of 2-butynyl 2-butynoate (**3**) at 550° afforded a mixture of four isomeric products, namely the two monocyclic ethynyl-butenolides **6** and **7** and the two bicyclic vinyl-butenolides **8** and **9**. The formations of **6–9** are also rationalizable by initial ene-reactions, in this case two alternative ones, each involving one of the two CH₃ groups of **3**. This leads to two alkylidene-vinylidene-butenolides, namely **12** and **13**. A [1,5]-H shift converts **12** into **6** and **13** into **7**. A competing alternative [1,5]-H shift transforms both **12** and **13** to the triene **14**, which electrocyclicizes to the cyclohexadiene **15**. The latter undergoes two alternative [1,5]-H shifts to yield **8** and **9**.

1. Einleitung. – Nachdem wir aus der Gasphasen-Strömungsthermolyse von Propin-säure-(2-propinyl)ester **A** bei 580° als Hauptprodukt Butatrien **B** isoliert hatten [1], das durch mehrere Umlagerungen und zwei CO-Eliminierungen entstanden sein musste, untersuchten wir auch das Verhalten der drei möglichen, an den Dreifachbindungen mit CH₃-Gruppen substituierten Propargyl-propiolaten **1–3** unter diesen Bedingungen. Wir zeigen hier, dass die Gegenwart solcher CH₃-Gruppen die Reaktion in eine ganz andere Richtung ablaufen lässt.



¹⁾ Gegenw. Adresse: Institut für medizinische Statistik, IMS AG, 6300 Zug.

²⁾ Gegenw. Adresse: F. Hoffmann-La Roche AG, Zentrale Forschungseinheiten, 4002 Basel.

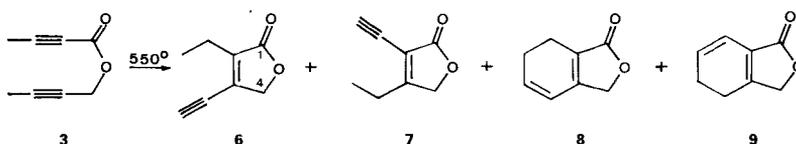
2. Thermolyse bei 550°: Ethinylbutenolide. – Beim Durchleiten von verdampftem Propinsäure-(2-butinyl)ester (**1**) im N₂-Strom unter 12 Torr durch ein Quarzrohr bei 550° nach [2] entstand 3-Ethinyl-2-methyl-2-buten-4-olid (**4**, 85%; s. *Schema 1*). Unter den gleichen Bedingungen verwandelte sich 2-Butinsäure-(2-propinyl)ester (**2**) in 2-Ethinyl-3-methyl-2-buten-4-olid (**5**, 80%). Die beiden Produkte **4** und **5** waren schon im rohen Thermolysat fest und ¹H-NMR-rein. Es handelt sich um Verbindungen mit zwei interessanten Kombinationen von drei funktionellen Gruppen, welche auf diese Weise einfach zugänglich geworden sind.

Schema 1



Nach MS sind **4** und **5** isomer mit den Edukten **1** und **2**. Die IR-Banden (1758 in **4**, 1772 in **5** und 1650 cm⁻¹ in **4** und **5**) sowie das ¹H-NMR-Signal der CH₂-Gruppe (4,73 in **4** und 4,81 ppm in **5**) belegen für beide den 2-Buten-4-olid-Ring. Die Gegenwart und insbesondere auch die Lagen (C(2) oder C(3)) der CH₃- und Ethinyl-Gruppen folgen aus deren ¹H-NMR-Signalen. Diejenigen des jeweils an C(3) (β zur Carbonyl-Gruppe) sitzenden Substituenten erscheinen bei tieferem Feld (Ethinyl: 3,85 in **4** und 3,38 ppm in **5**; Methyl: 2,24 in **5** und 2,01 ppm in **4**). Eine Kopplungskonstante von 2,2 Hz zwischen der CH₃- und CH₂-Gruppe in **4** (nicht vorhanden in **5**) bestätigt die homoallylische Lage dieser H-Atome in **4**.

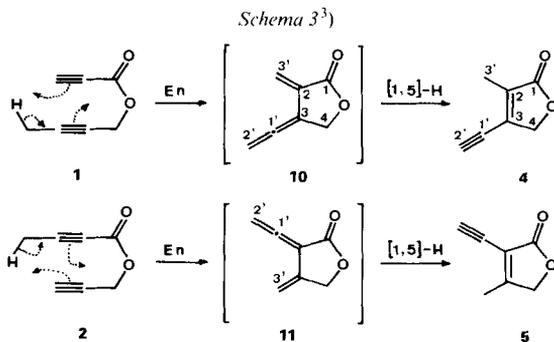
Schema 2



Aus der Thermolyse von 2-Butinsäure-(2-butinyl)ester (**3**) bei 550° erhielten wir ein Rohgemisch (88%) der zwei Ethinyl-ethyl-2-buten-4-oliden **6** (\approx 35%) und **7** (\approx 14%) und den beiden Dihydro-isobenzofuranonen **8** (\approx 18%) und **9** (\approx 14%). Die vier Komponenten liessen sich zwar mittels *Lobar*-Chromatographie trennen, aber nur – speziell bei **8** und **9** – mit grossen Verlusten. Während die vier Ethinylbutenolide **4**–**7** bei RT. haltbar sind, müssen die Vinylbutenolide **8** und **9** in Lösung unter –18° aufbewahrt werden.

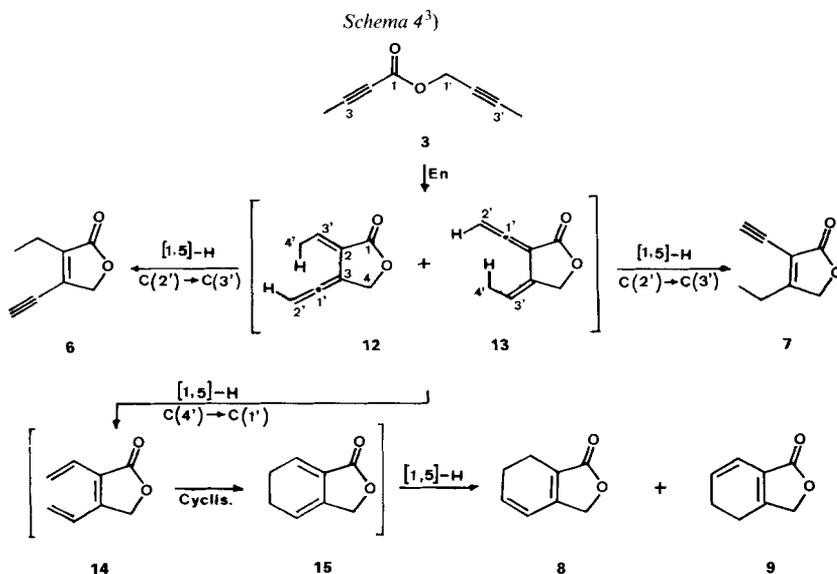
Die Ethinylbutenolide **6** und **7** weisen die gleichen spektroskopischen Eigenschaften auf wie die oben erwähnten Butenolide **4** bzw. **5**, mit Ausnahme der durch die CH₃CH₂- anstelle von CH₃-Gruppe bedingten Unterschiede. Die Vinylbutenolide **8** und **9** offenbaren in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren drei CH₂-Gruppen und eine (CH=CH)-Gruppe, in den IR-Spektren ein 2-Buten-4-olid-Ring und in den UV-Spektren eine zusätzliche Konjugation. Ein Vergleich der IR-Banden (1745 in **8** und 1758 cm⁻¹ in **9**) und der UV-Maxima (284 (4270) in **8** und 276 (2900) nm (ϵ) in **9**) ergibt für **8** die konjugierte, für **9** aber die kreuz-konjugierte Lage der Doppelbindung.

3. Die Methyliden-vinyliden-butanolide als Zwischenprodukte. – Für die Entstehung der Ethinyl-methyl-2-buten-4-olide **4** und **5** postulieren wir eine En-Reaktion des Diinesters **1** bzw. **2** zum jeweiligen Methyliden-vinyliden-butanolid **10** bzw. **11** (s. *Schema 3*),



welches sich dann durch eine [1,5]-H-Verschiebung von C(2') nach C(3')³⁾ zu **4** bzw. **5** stabilisiert.

Bei der En-Reaktion des Dünesters **3** treten die beiden ethynylischen CH₃-Gruppen miteinander in Konkurrenz; diejenige des Butynyl-Rests (d. h. an C(3')) reagiert etwa doppelt so schnell wie die des Butinoylrests (an C(3)) (s. *Schema 4*). Die zwei Vinylallene **12** und **13** wandeln sich dann durch [1,5]-H-Wanderungen von C(2') nach C(3') zu den Ethinylbutenoliden **6** bzw. **7** um. Bei der Bildung von Dihydroisobenzofuranonen **8** und **9** wird diese H-Wanderung von C(2')→C(3') durch eine konkurrierende [1,5]-H-Wanderung von C(4') nach C(1') ersetzt, welche sowohl aus **12** als auch aus **13** zum Trien **14** führt. Ein solcher Reaktionstyp ist schon früher beobachtet und als 'Vinylallen-Umlagerung' bezeichnet worden [3]. Elektrocyclisierung des Triens **14** und anschliessend zwei alternative [1,5]-H-Wanderungen im Cyclohexadien **15** ergeben dann **8** und **9**.



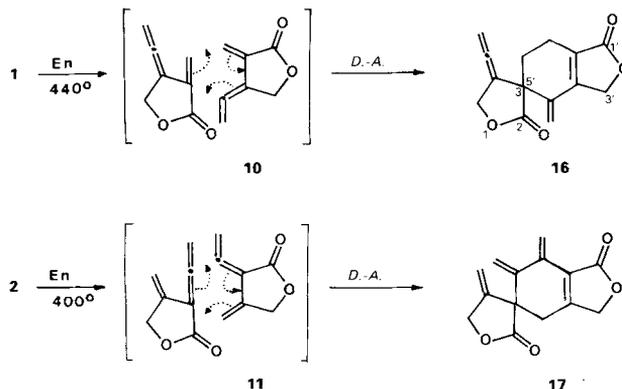
³⁾ Die postulierten Zwischenprodukte sind in Klammern gezeichnet. Die Numerierung der Seitenketten entspricht nicht den IUPAC-Regeln..

Acetylene sind bei En-Reaktionen entweder als En- [4] oder als Enophil-Komponente eingesetzt worden [4] [5]; es gibt aber unseres Wissens noch keine Fälle, wo zwei Acetylene bei einer En-Reaktion beide Funktionen übernehmen. Die unmittelbaren Produkte dieser intramolekularen En-Reaktion sind in unseren Fällen die Alkylden-vinyliden-butanolide **10–13**. Moleküle mit paarweiser Kombination der drei in **10–13** enthaltenen Funktionalitäten sind bekannt, nämlich die nicht leicht fassbaren 2-Vinyliden-butanolide [6], die 2-Methyliden-butanolide [7] und die Vinyl-allene [3]. Das Verhalten von Verbindungen mit allen drei Funktionalitäten war noch unbekannt. Wir haben deshalb versucht, die ungesättigten Lactone **10** und **11** als Zwischenprodukte bei der Thermolyse von **1** und **2** zu isolieren oder nachzuweisen; dabei stiessen wir auf einige ihrer anderweitigen Folgeprodukte, die wir im folgenden Abschnitt beschreiben.

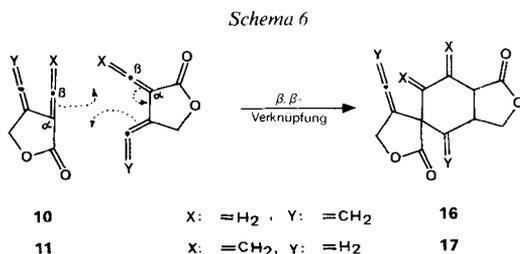
4. Thermolyse bei 400–450°: Dimere der Zwischenprodukte. – Führt man die Thermolyse von **1** und **2** bei etwas tieferen Temperaturen (400 bis 450°) durch, so wurde – unter sonst gleichen Bedingungen – in der Kühlfalle viel weniger Substanz gefunden. Ein Teil der Produkte (bis 80 Gew.-%) war im Thermolyse-Rohr gleich nach dem Ausgang des Ofens deponiert worden. Im Fall von **1** enthielt diese Ablagerung ein dimeres Produkt (77%), dessen Eigenschaften (s. unten) mit der Struktur **16** vereinbar sind (*Schema 5*). Ein ähnliches Produkt (aber nur 6%) mit der in Analogie zu **16** angenommenen Struktur **17** wurde in der Ablagerung der (400–450°)-Thermolyse von **2** gefunden; diese Ablagerung enthielt auch ein (mit *Lobar* abtrennbares) trimeres Produkt (8%), für das wir aufgrund von noch unvollständigen Spektraldaten die Struktur **18** (s. unten) zur Diskussion stellen.

Nach MS sind **16** und **17** Dimere der Edukte **1** und **2**. Nach IR sind in **16** eine Allen- (1995 und 1970 cm^{-1}) und nach $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ eine Methyliden- (4,82, 4,50 ppm ($J \approx 0$ Hz); 116,7 ppm (t)) und eine Vinyliden-Gruppe (4,40, 4,36 ppm ($J = 11,5$ Hz); 201,0 (s), 82,7 ppm (t)) sowie zwei benachbarte CH_2 -Gruppen vorhanden *ABCD*-System: 2,38 und 2,19 sowie 1,69 und 1,37 ppm ($J_{AB} = 17,5$, $J_{CD} = 13,2$, $J_{AC} = J_{AD} = J_{BD} = 5,5$, $J_{BC} = 7,5$ Hz). In **17** hingegen findet man nach IR keine Allen-, dafür aber nach $^1\text{H-NMR}$ drei Methyliden- (6,53, 5,40 ($J \approx 0$ Hz); 5,60, 5,13 ($J = 0,8$ Hz); 5,24, 5,22 ppm ($J = 1,8$ Hz)) und drei nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen (*AB*-Systeme mit $J = 12$ -20 Hz); von den letzteren besitzen zwei – wegen ihrer Lage zwischen einer Doppelbindung und einem O-Atom – ein nach tieferem Feld verschobenes Signal (4,93 und 4,90 bzw. 4,88 und 4,78), verglichen mit dem dritten (3,63 und 3,32 ppm), das nur neben einer Doppelbindung liegt.

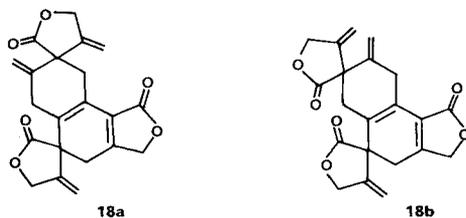
Schema 5



Der erste Reaktionsschritt im Verlauf der Thermolysen der Ester **1**–**3**, die *En*-Reaktion, muss also schon bei relativ tiefen Temperaturen ablaufen, wie es übrigens für solche Reaktionen typisch ist [3], denn man findet die nicht-reagierten Edukte **1** und **2** im Thermolysat nur bei Thermolyse-Temperaturen unterhalb von 450°. Für die Bildung des Dimeren **16** (aus **1** via **10**) bzw. **17** (aus **2** via **11**) dürfte eine regioselektive *Diels-Alder*-Reaktion von jeweils zwei Molekülen des in *Kap. 3* postulierten Vinylallens **10** bzw. **11** (s. *Schema 5*) verantwortlich sein: In beiden Fällen wird die Regioselektivität dieser [2 + 4]Cycloaddition offenbar dadurch bestimmt, dass die zur Carbonyl-Gruppe konjugierte Doppelbindung (in **10** diejenige der Vinyl-, in **11** diejenige der Allenyl-Gruppe) des einen Moleküls die Rolle des Dienophils übernimmt und dass das Dien des anderen Moleküls sich daran unter Verknüpfung der beiden zur CO-Gruppe β -ständigen C-Atome anlagert⁴).



Die Dimerisierung konkurriert bei tieferen Thermolyse-Temperaturen erfolgreich mit der [1,5]-H-Verschiebung von **10** bzw. **11**, wahrscheinlich weil dann die letztere genügend langsamer wird, so dass sich die Moleküle von **10** und **11** kondensieren und so zu einer bimolekularen Reaktion finden können.



Das im Falle der Thermolyse von **2** gebildete Trimere könnte durch eine weitere *Diels-Alder*-Reaktion des Dimeren **17** mit einem weiteren Molekül **11** entstanden sein, begünstigt durch die *s-cis*-konfigurierte konjugierte Dien-Gruppierung in **17**. Für dieses Trimere kommen zwei Regioisomere **18a** und **18b** in Frage, zwischen denen wir nicht unterscheiden können. Das bei der Thermolyse von **1** gebildete Dimere **16** besitzt ein *s-trans*-konfiguriertes konjugiertes Dien, so dass eine weitere *Diels-Alder*-Reaktion mit dem Zwischenprodukt **10** nicht möglich ist. Dementsprechend wurde bei der Thermolyse

⁴) Analoge Regioselektivitäten sind schon früher bei einfacheren *Diels-Alder*-Dimerisierungen gefunden worden (s. [8] und dort zit. Lit.).

von **1** auch kein trimeres Produkt beobachtet. Mit diesen Überlegungen wird auch die tiefere Ausbeute von **17** im Vergleich zu **16** plausibel.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken der Firma Sandoz AG, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Angabe von $^1\text{H-NMR}$ -Entkopplungen: Eine Zahl oder ein Zahlenbereich in eckigen Klammern hinter einer Kopplungskonstanten gibt die chemische Verschiebung des Signals an, bei dessen Einstrahlung diese Kopplung verschwindet. Die Zuordnung der Signale in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurde durch DEPT- oder 'off-resonance'-Spektren unterstützt. Die MS-Interpretationen sind hypothetisch und beruhen nicht auf hochauflösenden Spektren. Die Namen der Verbindungen wurden von der Redaktion gemäss IUPAC-Regeln ausgearbeitet.

1. *Propionsäure-(2-butinyl)ester (1).* Eine Lsg. von 3,50 g (50 mmol) Propionsäure, 3,50 g (50 mmol) 2-Butinol und 200 mg TosOH in 30 ml Benzol wurde unter einem Wasserabscheider 6 h unter Rückfluss erhitzt. Zugabe von Et_2O , NaHCO_3 -Extraktion, Eindampfen der Et_2O -Lsg. und Kugelrohrdestillation des Rohproduktes (3,50 g) bei 115°/20 Torr lieferten 2,50 g (41%) **1** als farbloses Öl. UV (EtOH): 207 (sh, 2600). IR (CHCl_3): 3305s (H–C≡), 2245m und 2125s (C≡C), 1722s (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): 4,57 (q, $J = 2$, $\text{CH}_2(1')$); 2,80 (s, H–C(3)); 1,83 (t, $J = 2$, $\text{CH}_3(4')$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 152,1 (s, C(1)); 84,5, 72,1 (2s, C(2'), C(3')); 75,8 (d, C(3)); 74,2 (d, C(2)); 54,4 (t, C(1')); 3,6 (q, C(4')). MS: 121 (1, $M^{+} - 1$), 69 (40, $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CO}_2$), 53 (100, $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CO}$). Anal. ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (122,13): C 68,80, H 4,95; gef.: C 68,63, H 5,03.

2. *2-Butinsäure-(2-propinyl)ester (2).* Eine Lsg. von 3,20 g (38 mmol) 2-Butinsäure, 2,24 g (40 mmol) 2-Propinol und 200 mg TosOH in 30 ml Benzol wurde unter einem Wasserabscheider 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von Et_2O , NaHCO_3 -Extraktion und Entfernen der Lsgm. über eine Vigreux-Kolonnen aus der Et_2O -Lsg. blieben 2,1 g Rückstand, aus dem durch Kugelrohrdestillation (letzte Fraktion bei Sdp. 100°/12 Torr) 1,36 g (29%) **2** als farbloses Öl gewonnen wurde. UV (EtOH): 212 (sh, 3500). IR (Film): 3300m (H–C≡), 2318w, 2245s, 2135w (C≡C), 1722s (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 4,70 (d, $J = 2,2$, $\text{CH}_2(1')$); 2,50 (t, $J = 2,2$, H–C(3')); 2,00 (s, $\text{CH}_3(4)$). MS: kein M^{+} , 67 (100, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}$). Anal. ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (122,13): C 68,80, H 4,95; gef.: C 68,58, H 4,96.

3. *2-Butinsäure-(2-butinyl)ester (3).* Eine Lsg. von 4,2 g (50 mmol) 2-Butinsäure, 3,5 g (50 mmol) 2-Butinol und 200 mg TosOH in 30 ml Toluol wurde unter einem Wasserabscheider 6 h unter Rückfluss erhitzt. Ausschütteln mit NaHCO_3 -Lsg. und Kugelrohrdestillation des Rückstandes aus der eingedampften org. Phase bei 80°/2 Torr lieferten 5,2 g (76%) **3** als farbloses Öl. UV (EtOH): 212 (sh, 3280). IR (CHCl_3): 3018s, 2400m, 2318w, 2245s (C≡C), 1715s (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 4,64 (q, $J = 2,5$, $\text{CH}_2(1')$); 2,00 (s, $\text{CH}_3(4)$); 1,73 (t, $J = 2,5$, $\text{CH}_3(4')$). MS: 135 (2, $M^{+} - 1$), 67 (100, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}$). Anal. ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (136,15): C 70,50, H 5,92; gef.: C 70,23, H 5,90.

4. *Thermolyse von 1.* a) Bei 550°. Verdampfen von 200 mg **1** bei 12–14 Torr und Durchleiten des Dampfes in einem 30 ml/min N_2 -Strom durch ein auf 550° geheiztes Quarzrohr nach [2] ergab in der Kühlfalle 170 mg (85%) $^1\text{H-NMR}$ -reines **4** als gelblichen Festkörper, Schmp. 76–82°. Filtration einer CH_2Cl_2 -Lsg. durch eine kurze Kieselgelsäule, Eindampfen und Kristallisieren des Rückstandes aus Et_2O lieferten 140 mg (70%) 3-Ethynyl-2-methyl-2-buten-4-olid (**4**) als farblose Nadeln, Schmp. 87,3–89,1°, nach Sublimation bei 95°/0,3 Torr ebenso, Schmp. 89,0–90,2°. UV (EtOH): 244 (14500). IR (CHCl_3): 3305m (H–C≡), 2118w (C≡C), 1758s (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 4,73 (q, $J = 2,2$, $\text{CH}_2(4)$); 3,85 (br. s, $\text{CH}\equiv\text{C}$); 2,01 (td, $J = 2,2$, 0,5, $\text{CH}_3-\text{C}(2)$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 173,4 (s, C(1)); 138,1 (s, C(3)); 134,1 (s, C(2)); 92,9 (d, $^1J = 256,4$, $\text{CH}\equiv\text{C}$); 73,5 (d, $^2J = 43,0$, $\text{CH}\equiv\text{C}$); 70,7 (t, $^1J = 155,8$, C(4)); 9,8 (q, $^1J = 129,2$, $\text{CH}_3-\text{C}(2)$). MS: 122 (39, M^{+}), 94 (7, $M^{+} - \text{CO}$), 93 (100, $M^{+} - \text{CHO}$), 65 (53, C_5H_3), 64 (25), 63 (23). Anal. ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (122,13): C 68,80, H 4,95; gef.: C 68,70, H 4,99.

b) Bei 440°. Thermolyse von 200 mg **1** wie in *Exper. 4a* bei 440° ergab in der Kühlfalle 45 mg (22 Gew.-%) Kondensat, das nach GC aus einem ca. (7:3)-Gemisch **4/16** bestand. Auswaschen der Ablagerung am Thermolyserohr-Ausgang mit Aceton lieferte 155 mg (77%) 4,4',5,5',6',7'-Hexahydro-4'-methyliden-4-vinylidenspiro[furan-3,5'-isobenzofuran]-1'(3'H),2(3'H)-dion (**16**) als farblosen, GC-einheitlichen Festkörper, Schmp. 134–141°. Ein anal. Präparat wurde nach Sublimation bei 180°/0,01 Torr als farblose Nadeln, Schmp. 140,1–140,8°, erhalten. UV (EtOH): 255 (15200). IR (CHCl_3): 1995m, 1970w (Allen), 1760s (C=O), 1660m. IR (KBr): 1990w, 1970w (Allen), 1762s (C=O), 1742s (C=O), 1658m. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): 4,82, 4,50 (2s, $\text{CH}_2=\text{C}(4')$); 4,40 (ddd, $J = 11,5$,

4,0 [2 H–C(5): 4,14–4,12], 4,0 [2 H–C(5): 4,14–4,12] und 4,36 (*ddd*, $J = 11,5$, 4,0 [2 H–C(5): 4,14–4,12], 4,0 [2 H–C(5): 4,14–4,12]; $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(4)$); 4,14 (*ddd*, $J = 11,0$, 4,0 [$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(4)$: 4,40–4,36], 4,0 [$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(4)$: 4,40–4,36]) und 4,12 (*ddd*, $J = 11,0$, 4,0 [$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(4)$: 4,40–4,36], 4,0 [$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(4)$: 4,40–4,36]; 2 H–C(5)); 4,04 (t , $J = 2,5$, 2 H–C(3')); 2,38 (*dddd*, $J = 17,5$, 5,5, 5,5, 2,5 [2 H–C(3'): 4,04]) und 2,19 (*dddd*, $J = 17,5$, 7,5, 5,5, 2,5 [2 H–C(3'): 4,04]; 2 H–C(7')); 1,69 (*ddd*, $J = 13,2$ [1 H–C(6'): 1,37], 7,5, 5,5) und 1,37 (*ddd*, $J = 13,2$, 5,5, 5,5; 2 H–C(6')). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 201,0 (*s*, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(4)$); 175,5, 172,7 (2*s*, C(1'), C(2)); 153,1 (*s*, C(3a')); 136,6, 127,2 (2*s*, C(4'), C(7a')); 116,7 (*t*, $\text{CH}_2=\text{C}(4')$); 101,1 (*s*, C(4)); 82,7 (*t*, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(4)$); 68,8, 66,2 (2*t*, C(3'), C(5)); 49,2 (*s*, spiro-C); 30,9 (*t*, C(7')); 17,2 (*t*, C(6')). MS: 244 (6, M^+), 216 ($M^+ - 28$), 187 (53).

5. *Thermolyse von 2. a) Bei 550°*. Thermolyse von 200 mg **2** wie in *Exper. 4a* bei 550° ergab 160 mg (80%) ^1H -NMR-reines 2-Ethynyl-3-methyl-2-buten-4-olid (**5**) als festen, gelblichen Rückstand, Schmp. 95–98°, nach Sublimation bei 100°/0,08 Torr, 105 mg (52%) farblose Nadeln, Schmp. 100,4–103,5°. UV (EtOH): 238 (10000). IR (CHCl_3): 3305*m* (H–C≡), 1772*s* (C=O), 1650*m* (C=C). ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): 4,81 (*qd*, $J = 0,87$, 0,79, $\text{CH}_2(4)$); 3,38 (*td*, $J = 0,79$, 0,43, $\text{CH}\equiv\text{C}$); 2,24 (*td*, $J = 0,87$, 0,43, $\text{CH}_3-\text{C}(3)$). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 170,9 (*s*, C(1)); 168,1 (*s*, C(3)); 112,5 (*s*, C(2)); 85,9 (*d*, $\text{CH}\equiv\text{C}$); 72,8 (*t*, C(4)); 72,2 (*s*, $\text{CH}\equiv\text{C}$); 13,8 (*q*, $\text{CH}_3-\text{C}(3)$). MS: 122 (62, M^+), 94 (22, $M^+ - \text{CO}$), 93 (97, $M^+ - \text{CHO}$), 66 (11), 65 (100, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$). Anal. ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (122,13): C 68,80, H 4,95; gef.: C 68,68, H 4,83.

b) *Bei 400°*. Thermolyse von 500 mg **2** wie in *Exper. 4a* (20 ml N_2/min) bei 400° ergab nach dem Auswaschen des Rohrausganges 377 mg Gemisch, das auf Kieselgel (*Lobar*, $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$ 2:1) chromatographiert wurde. Die 1. Fraktion enthielt 28 mg (6%) 4,4',5,5',6',7'-Hexahydro-4,6',7'-trimethylidenspiro[furan-3,5'-isobenzofuran]-1'(3'H),2(3'H)-dion (**17**) als gelblichen Festkörper. Schmp.-Bestimmung: die Substanz wurde nur immer dunkler. UV (EtOH): 210 (9900). IR (CHCl_3): 1762*s*. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 6,53 (*s*, 1 H, $\text{CH}_2=\text{C}(7)$); 5,40 (*s*, 1 H, $\text{CH}_2=\text{C}(7')$); 5,60 (*ddd*, $J = 2,5$ [2 H–C(5): 4,93–4,90], 2,5 [2 H–C(5): 4,93–4,90], 0,8 [1 H von $\text{CH}_2=\text{C}(4)$: 5,13]) und 5,13 (*ddd*, $J = 2,5$ [2 H–C(5): 4,93–4,90], 2,5 [2 H–C(5): 4,93–4,90], 0,8; $\text{CH}_2=\text{C}(4)$); 5,24 (*dd*, $J = 1,8$, 0,8) und 5,22 (*d*, $J = 1,8$; $\text{CH}_2=\text{C}(6')$); 4,93 (*ddd*, $J = 12,5$, 2,5, 2,5 [1 H von $\text{CH}_2=\text{C}(4)$: 5,60]) und 4,90 (*ddd*, $J = 12,5$, 2,5, 2,5 [1 H von $\text{CH}_2=\text{C}(4)$: 5,60]; 2 H–C(5)); 4,88 (*d*, $J = 18,0$) und 4,78 (*d*, $J = 18,0$; 2 H–C(3')); 3,63 (*d*, $J = 20,0$) und 3,32 (*d*, $J = 20,0$; 2 H–C(4')). MS: 244 (10, M^+), 171 (15), 155 (19), 115 (12), 91 (14), 44 (100).

Die 2. Fraktion enthielt 4 mg (1 Gew.-%) gelben Festkörper, Schmp. ca. 180°, möglicherweise ein weiteres Dimeres. IR (CHCl_3): 1760*s*. MS: 244 (100, M^+).

Die 3. Fraktion enthielt 38 mg (8%) Trimeres als gelbliches Pulver, möglicherweise 4,4'',5,5'',5'',6',7',8',9'-Decahydro-4,4'',7'-trimethylidenspiro[furan-3,5'-benzo[g]isobenzofuran-8',3''-furan]-1'(3'H),2(3'H),2''(3''H)-trion (**18a**) oder 4,4'',5,5'',5'',6',7',8',9'-Decahydro-4,4'',8'-trimethylidenspiro[furan-3,5'-benzo[g]isobenzofuran-7',3''-furan]-1'(3'H),2(3'H),2''(3''H)-trion (**18b**). UV (EtOH): 264 (sh, 3080). IR (KBr): 1760*s*. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 5,32 (br. *s*, 1 H), 5,28 (br. *s*, 3 H), 5,17 (br. *s*, 1 H) und 4,98 (br. *s*, 1 H; zusammen 3 CH_2); 4,95 und 4,88 ($J = 14,0$), 4,83 und 4,76 ($J = 18,5$) sowie 4,81 und 4,71 ($J = 13,0$; 3 *AB*, 6 H, 3 CH_2O); 3,77 und 3,43 ($J = 20,0$), 3,14 und 2,80 ($J = 18,0$) sowie 2,41 und 2,39 ($J = 18,0$; 6 H, 3 CH_2).

6. *Thermolyse von 3*. Thermolyse von 500 mg **3** wie in *Exper. 4a* bei 550° ergab in der Kühlfalle 439 mg (88 Gew.-%) Kondensat, dessen flüchtiger Anteil nach GC zu 91% aus einem (39:16:20:16)-Gemisch 6/7/8/9 bestand. Chromatographie an Kieselgel (*Lobar*, CH_2Cl_2) lieferte 4 Fraktionen: Die 1. Fraktion enthielt 99 mg (20%) 3-Ethynyl-2-ethyl-2-buten-4-olid (**6**) als Öl, von dem in der Kälte farblose Nadeln an die Wand hochsublimierten, Schmp. 31,4–33,1°. UV (EtOH): 244 (13560). IR (CHCl_3): 3305*m* (H–C≡), 1760*s* (C=O), 1642*m* (C=C). ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): 4,71 (*t*, $J = 2,0$, $\text{CH}_2(4)$); 3,81 (*s*, $\text{CH}\equiv\text{C}$); 2,44 (*qt*, $J = 7,3$, 2,0, CH_3CH_2); 1,19 (*t*, $J = 7,3$, CH_3CH_2). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 173,1 (C(1)); 139,0 (C(3)); 137,6 (C(2)); 93,0 ($\text{CH}\equiv\text{C}$); 73,4 ($\text{CH}\equiv\text{C}$); 70,7 (C(4)); 18,3 (CH_3CH_2); 11,6 (CH_3CH_2). MS: 136 (39, M^+), 135 (10), 105 (98), 91 (63), 77 (100). Anal. ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (136,15): C 70,50, H 5,92; gef.: C 70,75, H 6,17.

Die 2. Fraktion bestand aus 52 mg (10%) 2-Ethynyl-3-ethyl-2-buten-4-olid (**7**) als farbloses Öl (die Probe enthielt noch ca. 10% nach GC/MS identifiziertes 1(3 H)-Isobenzofuranon). UV (EtOH): 232 (6200). IR (CHCl_3): 3305*m*, 1765*s*, 1642*m*. ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): 4,85 (*t*, $J = 0,7$, $\text{CH}_2(4)$); 3,39 (*s*, $\text{CH}\equiv\text{C}$); 2,68 (*q*, $J = 7,5$, CH_3CH_2); 1,26 (*t*, $J = 7,5$, CH_3CH_2). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 173,3 (C(1)); 170,8 (C(3)); 111,1 (C(2)); 85,9 ($\text{CH}\equiv\text{C}$); 72,2 ($\text{CH}\equiv\text{C}$); 71,4 (C(4)); 21,7 (CH_3CH_2); 11,2 (CH_3CH_2). MS (aus GC/MS): 136 (42, M^+), 107 (56), 77 (100). Anal. ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (136,15): C 70,50, H 5,92; gef.: C 70,22, H 6,19.

Die 3. Fraktion enthielt 20 mg (4%) 4,5-Dihydro-1(3 H)-isobenzofuranon (**9**) mit etwas Verunreinigungen als farbloses Öl. UV (EtOH): 276 (2900). IR (CHCl_3): 1758*s*, 1670*m*, 1661*m*. ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): 6,25 (*dt*, $J = 10,0$ [5,44], 2,0 [1,75], H–C(7)); 5,44 (*dt*, $J = 10,0$ [6,25], 4,5 [1,75], H–C(6)); 3,74 (*tt*, $J = 0,7$ [1,75], 0,7 [1,52], $\text{CH}_2(3)$); 1,75 (*uddt*, $J = 10,0$ [1,52], 4,5 [5,44], 2,0 [6,25], 0,7 [3,74], $\text{CH}_2(5)$); 1,52 (*tt*, $J = 10,0$ [1,75], 0,7 [3,74], $\text{CH}_2(4)$). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 171,5 (C(1)); 158,4 (C(3a)); 128,4, 116,6 (C(6), C(7)); 124,4 (C(7a)); 71,2 (C(3)); 22,0,

21,0 (C(4), C(5)). MS: 136 (54, M^{+}), 108 (26), 107 (100, $M^{+} - \text{CHO}$), 79 (57), 78 (12), 77 (64). Anal. ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (136,15): C 70,50, H 5,92; gef.: C 66,26, H 6,20.

Die 4. Fraktion enthielt 23 mg (5%) 6,7-Dihydro-1(3H)-isobenzofuranon (**8**) als farbloses Pulver, Schmp. 66–69°, aus Et_2O Nadeln, Schmp. 75,5–78°. UV (EtOH): 284 (4270). IR (CHCl_3): 1745s, 1660m, 1588m. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): 5,57 (dt, $J = 10,0, 4,5$, H–C(5)); 5,32 (dt, $J = 10,0, 2,0$, H–C(4)); 3,95 (t, $J = 2,5$, $\text{CH}_2(3)$); 2,12 (tt, $J = 10,0, 2,5$, $\text{CH}_2(7)$); 1,75 (tdd, $J = 10,0, 4,5, 2,0$, $\text{CH}_2(6)$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 173,5 (C(1)); 155,8 (C(3a)); 136,8 (C(5)); 122,1 (C(7a)); 118,7 (C(4)); 69,9 (C(3)); 23,2, 16,5 (C(6), C(7)). MS: 136 (47, M^{+}), 108 (18), 107 (100, $M^{+} - \text{CHO}$), 105 (18), 92 (22), 91 (77), 79 (72), 78 (27), 77 (87). Anal. ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (136,15): C 70,50, H 5,92; gef.: C 69,64, H 5,73.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] V. Bilinski, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2322.
- [2] M. Karpf, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 852; M. Karpf, J. Huguet, A. S. Dreiding, *ibid.* **1982**, *65*, 13.
- [3] L. Skattebol, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 4933; C. G. Knudsen, R. A. S. Chandraratna, L. P. Walkeapää, Y. C. Chanhan, S. C. Carey, T. M. Cooper, R. R. Birge, W. H. Okamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1626.
- [4] W. Oppolzer, V. Snieckus, *Angew. Chem.* **1973**, *90*, 506; W. Oppolzer, E. Pfenninger, K. Keller, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1807; B. Snider, T. A. Killinger, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2161.
- [5] M. Bortolussi, R. Bloch, J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 2731.
- [6] R. W. Lang, H. J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1204; R. W. Lang, E. Kohl-Mines, H. J. Hansen, *ibid.* **1985**, *68*, 2249.
- [7] E. R. H. Jones, T. Y. Shen, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1950**, 230; C. R. Hutchinson, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1854; K. Hermann, *Nachr. Chem. Lab. Tech.* **1977**, *25*, 396.
- [8] L. K. Syndes, L. Skattebol, Ch. B. Chapleo, D. G. Leppard, K. L. Svanholt, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 2061.