

299. Synthesen und Thermolysen von 1-Alkynyl-2-methyl-1,2-epoxy-cycloalkanen¹⁾. - Versuche zur Ringerweiterung um drei Kohlenstoffatome

von Martin Karpf und André S. Dreiding

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 74-76, 8001 Zürich

(28.IX.77)

Syntheses and Thermolyses of 1-Alkynyl-2-methyl-1,2-epoxy-cycloalkanes. - Attempts at Ring Enlargement by Three Carbon Atoms

Summary

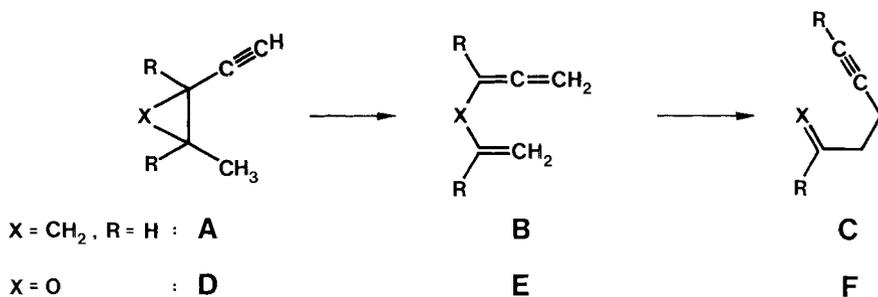
The 1-alkynyl-2-methyl-1,2-epoxy-alkene **2** and -cycloalkenes **9**, **28** and **29** were obtained by epoxidation of the conjugated en-yne **1**, **7**, **26** and **27**. The 12-membered ring en-yne **26** and **27** were synthesized by ethynylation or propynylation of 2-methylcyclododecanone (**19**) to the 1-ethynyl- or 1-(1'-propynyl)-cyclododecanols **20A/B** and **21A/B**, respectively, followed by dehydration to give separable mixtures of the regio- and stereoisomeric en-yne **22**, **24**, **26** and **23**, **25**, **27**, respectively.

Gas-phase thermolyses of the epoxides **2**, **9**, **28** and **29** were carried out under reduced pressure through a quartz tube at 550-600°. The formation of 5-hexene-2-one (**3**) and 4,5-hexadiene-2-one (**4**) from **2** can be explained by [1,5]- and [1,3]-hydrogen shifts, respectively, and subsequent *Claisen*-type rearrangements. Thermolysis of the six-membered carbocyclic epoxide **9** induced the expected ring expansion by three carbon atoms to give 14% 4-cyclononyne (**12**), along with the ketones **13**, **14** and **15** as by-products, which probably arose from surface induced heterolytic C, O-bond fission and *Wagner-Meerwein*-type rearrangement processes.

Preliminary experiments with the thermolysis of the 12-membered carbocyclic ethynyl-epoxide **28**, yielded a mixture, which contained 4-cyclopentadecynone (**30**) and afforded, after hydrogenation, cyclopentadecanone (**31**, exaltone®) in 36% yield as the semicarbazone. Traces of 3-methylcyclopentadecanone (**32**, *rac.*-muscone) were identified after thermolysis and hydrogenation of the propynyl-epoxide **29**.

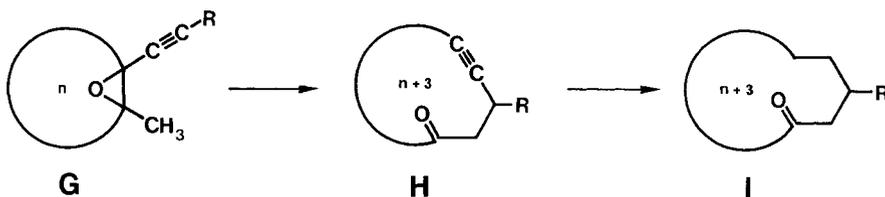
1. Einleitung. - 1974 beschrieben *Dalacker & Hopf* [1] die thermische Isomerisierung von 1-Äthynyl-2-methylcyclopropan (**A**) via eine [1,5]-Wasserstoffverschiebung zu 1,2,5-Hexatrien (**B**) und danach über eine *Cope*-artige Umlagerung zu 1-Hexen-5-in (**C**).

¹⁾ Aus der geplanten Dissertation von *Martin Karpf*.



Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen [2] [3] über die Ringerweiterung von leicht zugänglichem Cyclododecanon um drei Ringglieder für Synthesen der Riechstoffe Cyclopentadecanon (Exalton®) und 3-Methylcyclopentadecanon (*rac.*-Muscon), zogen wir die Möglichkeit einer ähnlichen Umwandlung von 1-Alkynyl-2-methyl-1,2-epoxyden **D** *via* Allenyl-vinyläther **E** zu Alkinonen **F** in Betracht.

Die Anwendung einer solchen Reaktion auf entsprechend substituierte Epoxy-cycloalkane **G** könnte zu einem um drei Ringglieder erweiterten Cycloalkinon **H** führen, wonach Reduktion der Dreifachbindung das ringerweiterte gesättigte Keton **I** liefern würde. Ein Substituent R an der Dreifachbindung in **G** käme durch

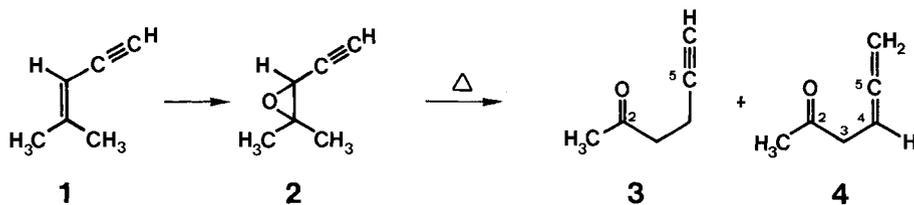


diese Reaktionsfolge im Produkt **I** in β -Stellung zur Carbonylgruppe zu liegen. Wir berichten über die Synthesen und das thermische Verhalten von 3,4-Epoxy-4-methyl-1-pentin vom Typ **D** und drei carbocyclischen 1-Alkynyl-2-methyl-1,2-epoxy-cycloalkanen vom Typ **G**.

2. Synthese und Thermolyse von 3,4-Epoxy-4-methyl-1-pentin (2). - Die Herstellung des Epoxids **2** gelang durch Epoxidierung von 4-Methyl-3-penten-1-in (**1**), welches aus Isopropenylacetylen durch Umsatz (vgl. [4]) mit Natriumamid und Methyljodid in flüssigem Ammoniak zugänglich ist. Die bevorzugte Epoxidierung der C, C-Doppelbindung in konjugierten En-inen ist bekannt [5] und wird im Falle von **2** durch die IR.-Banden bei 3295 und 2120 cm^{-1} und das $^1\text{H-NMR}$ -Einprotonendublett bei $\delta = 2,25$ ppm mit $J = 1,6$ Hz (intakte Äthynylgruppe) bestätigt.

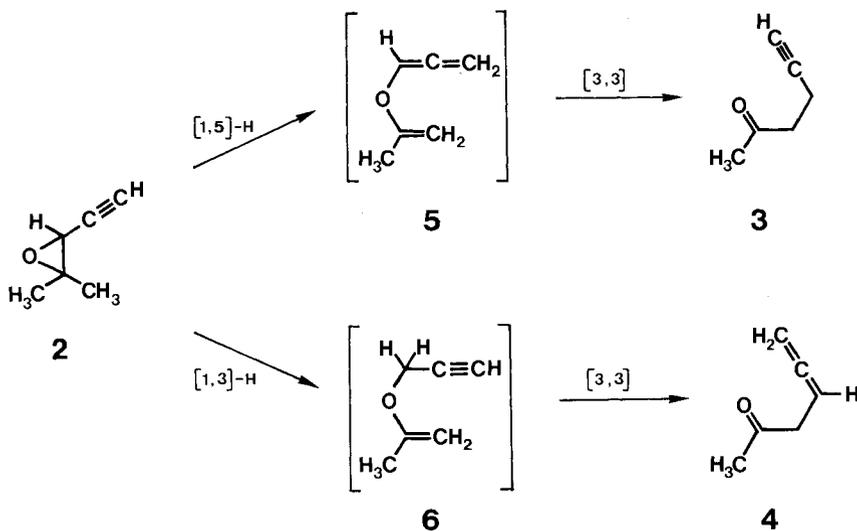
Die hier und in den weiteren Abschnitten behandelte Thermolyse der Epoxide wurde im Stickstoffstrom bei vermindertem Druck durch ein mit Quarzringen gefülltes, erhitztes Quarzrohr ausgeführt. Dieses Verfahren wird im folgenden einfach Thermolyse genannt, wobei jeweils nur Temperatur und Druck angegeben werden. Die Thermolyse von **2** bei 550°/25 Torr ergab ein Gemisch, welches neben wenig

unverändertem **1** die beiden Umlagerungsprodukte 5-Hexin-2-on (**3**) und 4,5-Hexadien-2-on (**4**) im Verhältnis 5:4 enthält. Das rohe Gemisch wurde durch präparative Gas-Chromatographie aufgetrennt und die Struktur der Ketone **3** und **4**



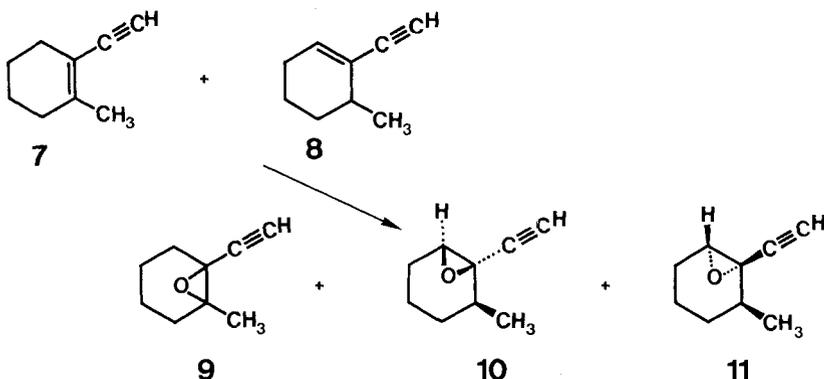
anhand ihrer spektroskopischen Eigenschaften abgeleitet. Obwohl das Allenon **4** als Synthesezwischenprodukt erwähnt wurde [6] und Synthesen des Alkinons **3** bekannt sind [7], fanden sich für **4** keine, für **3** nur spärliche Angaben, so dass eine sichere Identifizierung nicht möglich war. Massenspektrometrisch erwiesen sich **3** und **4** als isomer zu **2**, wobei alle dominanten Fragmentationenepike durch Keton- α -Spaltungen interpretierbar sind. Das Vorliegen von nicht konjugierten Methylketonen wurde in beiden Verbindungen durch die IR.-Banden bei 1720 cm^{-1} sowie durch die $^1\text{H-NMR}$ -Dreiprotonensingulette im Bereich von $\delta = 2,1\text{ ppm}$ angezeigt. Die IR.-Bande bei 1960 cm^{-1} zeigte eine Alleneinheit in **4**, diejenigen bei 3290 und 2215 cm^{-1} eine endständige Äthynylgruppe in **3**. Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale von $\text{H}_2\text{-C}(3)$, $\text{H-C}(4)$ und $\text{H}_2\text{-C}(6)$ in **4** sind mit denen ähnlich substituierter Allene [8] [9] vergleichbar.

Für die Bildung von **3** und **4** bei der Thermolyse von **2** müssen wir unterschiedliche Wege in Betracht ziehen, da eine Umwandlung von **3** in **4** oder umgekehrt ausgeschlossen werden konnte: Bei separater Behandlung der beiden Isomeren unter den Thermolysebedingungen blieb **3** unverändert, während **4** sich in zwei, noch nicht identifizierte Verbindungen umwandelte. Als unwahrscheinlich nehmen wir [2,2]-Umlagerungen von **5** nach **4**, bzw. **6** nach **3** an, da in einem mit **5** vergleich-

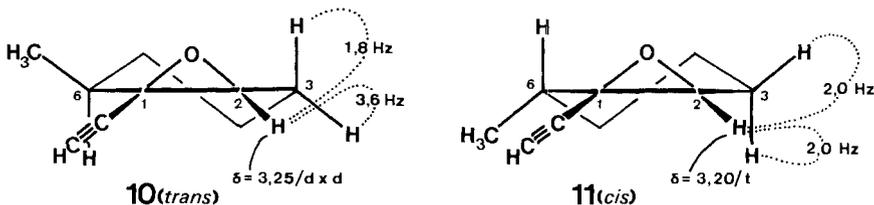


baren Allenyl-vinyl-sulfid [10] und in mit **6** vergleichbaren 2-Propinyl-vinyl-Systemen [8] [11] ausschliesslich [3,3]-Umlagerungen beobachtet wurden. Wir vermuten, dass die Bildung von **3** - in Analogie zur postulierten Umwandlung von **A** zu **C** [1] - über eine [1,5]-Wasserstoffverschiebung *via* Allenylisopropenyläther (**5**) verläuft, während es sich bei der Bildung von **4** um eine primäre (möglicherweise radikalische) [1,3]-Wasserstoffverschiebung zu 2-Propinylisopropenyläther (**6**) und in beiden Fällen um eine nachfolgende *Claisen*-artige Umlagerung handeln könnte.

3. Synthese und Thermolyse von 1-Äthynyl-1,2-epoxy-2-methylcyclohexan (9). - Zur Synthese des Epoxids **9** benötigen wir das En-in **7**, welches im Gemisch mit seinem Regioisomeren **8** zugänglich ist [12]²⁾. Oxydation dieses Gemisches mit *m*-Chlorperbenzoesäure lieferte ein gas-chromatographisch auftrennbares Gemisch der isomeren Epoxide **9**, **10** und **11**.



Während die Konstitution der Epoxide **9** bzw. **10** und **11** aus den ¹H-NMR.-Spektren klar hervorgeht, beruht die relative Konfigurationszuordnung³⁾ in **10** und **11** auf einer Interpretation des unterschiedlichen Kopplungsverhaltens der jeweils separat sichtbaren Epoxidprotonen an C(2) mit den benachbarten Methylenprotonen an C(3) anhand von konformativen Überlegungen. Mit der Annahme, dass die Methylgruppen in der für Cyclohexen-oxide typischen Halbsessel-Konformation [14] bevorzugt pseudoäquatoriale Lage einnehmen, ergeben sich für **10** und **11** folgende günstige Konformationen:

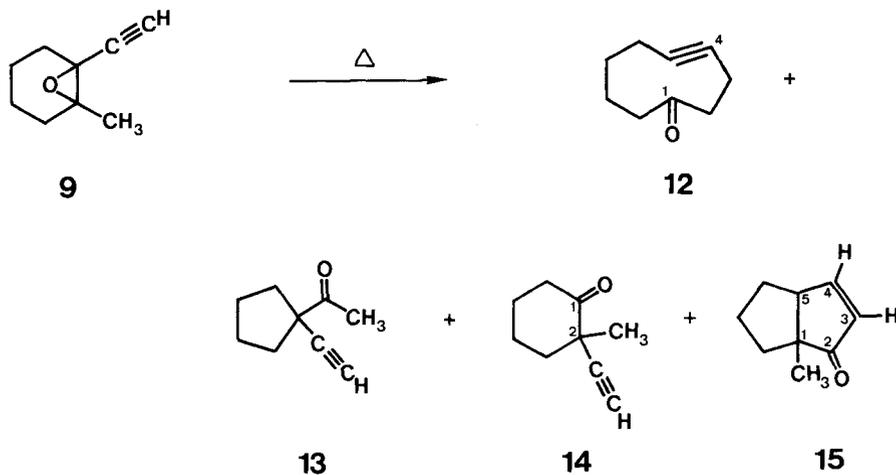


²⁾ Über unsere Erfahrungen im Zusammenhang mit der Synthese dieser und anderer carbocyclischer En-ine berichten wir in [13].

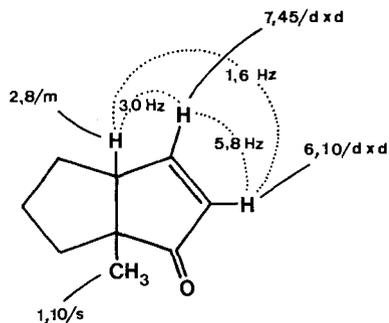
³⁾ Als *cis*- bzw. *trans*-Konfiguration bezeichnen wir hier, wie auch im folgenden, die relative Lage der Kohlenstoffsubstituenten bezüglich des ausgeflacht gedachten Kohlenstoff-Ringes.

Die Verschiedenheit der zwei Kopplungskonstanten (1,8 und 3,6 Hz) von H-C(2) in **10** und deren Gleichheit in **11** (je 2,0 Hz) entsprechen den an Modellen dieser Konformationen beobachteten Verhältnissen der Torsionswinkel.

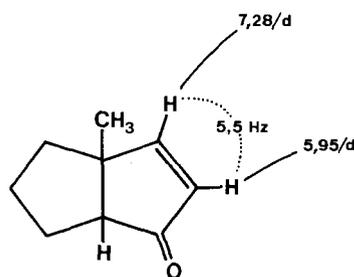
Die Thermolyse des Epoxids **9** bei 550°/16 Torr lieferte nach gas-chromatographischer präparativer Trennung, neben wenig Ausgangsmaterial, 14% des erwarteten 4-Cyclononins (**12**), sowie drei weitere Produkte, nämlich 9% 1-Acetyl-1-äthynylcyclopentan (**13**), 4% 2-Äthynyl-2-methylcyclohexanon (**14**) und 2% 1-Methylbicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-on (**15**). Das Hauptprodukt **12** wurde durch Vergleich mit den in [15] beschriebenen spektroskopischen Daten sowie durch katalytische Reduktion zu Cyclononanon identifiziert.



Die Struktur von **13**, **14** und **15** liess sich aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften ableiten (vgl. exper. Teil), wobei im Falle von **15** die Daten des Isomeren Bicyclo[3.3.0]-Systems **16** [16] wie folgt zum Vergleich herangezogen wurden:

¹H-NMR.:


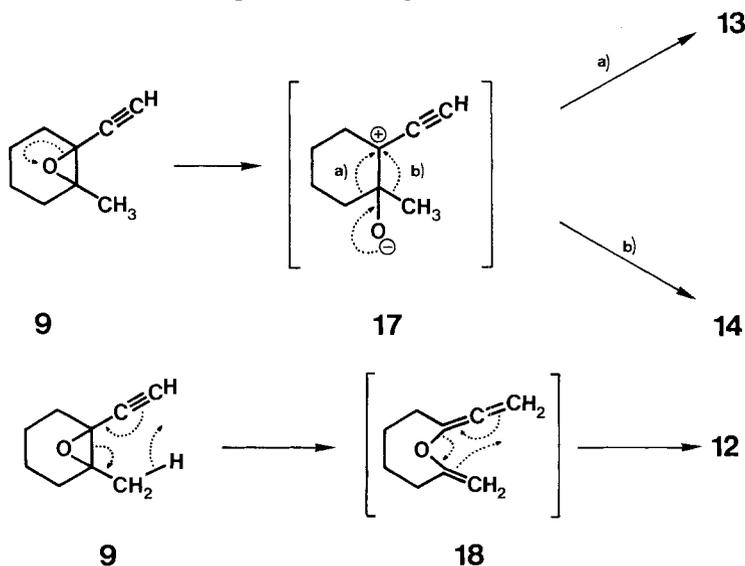
IR.: 1708, 1590
UV.: Max. 224 ($\epsilon = 24000$)

15
¹H-NMR.:


IR.: 1700, 1585
UV.: Max. 225 ($\epsilon = 8750$)

16

Für die Bildung von **13** und **14** ziehen wir eine (möglicherweise oberflächen-induzierte) heterolytische C, O-Bindungsspaltung (zu **17**) mit nachfolgenden *Wagner-Meerwein*-Wanderungen in Betracht, während für eine Erklärung der Entstehung von **15** noch weitere Experimente nötig sind.



Die Bildung des Hauptproduktes **12** interpretieren wir mit dem schon in Abschnitt 2 erwähnten Mechanismus, nämlich über eine [1,5]-Wasserstoffverschiebung (zu **18**), gefolgt von einer *Claisen*-artigen Umlagerung, wobei in **9** (wie auch in **2**) die dafür notwendige *cis*-Lage der vicinalen Methyl- und Äthynylgruppen gewährleistet ist.

4. Synthesen und Thermolysen von *cis*-1-Äthynyl-1,2-epoxy-2-methylcyclododecan (28**) und *cis*-1,2-Epoxy-2-methyl-1-(1'-propinyl)-cyclododecan (**29**).** - Die Synthesen und die Eigenschaften der Zwischenprodukte der beiden Epoxide **28** und **29** sind einander so ähnlich, dass sie zusammen besprochen werden können. Addition von Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak und Tetrahydrofuran bzw. Magnesiumpropinylid in Tetrahydrofuran an das aus Cyclododecanon leicht zugängliche 2-Methylcyclododecanon (**19**) [17] führte zu präparativ nicht aufgetrennten Diastereomergemischen der 1-Äthynyl- **20A/B** (1:1-) bzw. 1-Propinyl-cyclododecanole **21A/B** (6:4-Gemisch). Dehydratisierung dieser Gemische mit Phosphoroxchlorid in Pyridin lieferte Gemische regio- und stereoisomerer En-ine vergleichbarer Zusammensetzungen (siehe *Tabelle 1*), nämlich **22**, **24** und **26** aus **20A/B** (R=H) und **23**, **25** und **27** aus **21A/B** (R=CH₃), welche durch präparative Gas-Chromatographie in die einzelnen Komponenten aufgetrennt wurden.

Die Konstitution von **22** und **24** bzw. **23** und **25** ist aufgrund der ¹H-NMR.-Vinylprotonensignale im Bereich von $\delta = 5,5$ - $5,8$ ppm sowie der Methyl-dublette um $\delta = 1$ ppm klar erkennbar. Die Konstitution von **26** bzw. **27** ergibt sich aus den ¹H-NMR.-Singulettensignalen der vinyllischen Methylgruppen in der Gegend von $\delta = 1,9$

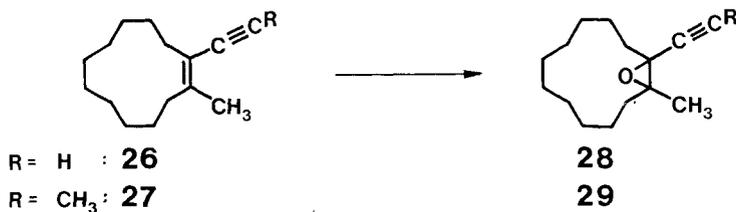
Tabelle. Vergleich von Daten der Äthynyl-cycloalkene **22**, **24**, **26** und der Propinyl-cycloalkene **23**, **25**, **27**

	22 R = H	23 R = CH ₃	24 R = H	25 R = CH ₃	26 R = H	27 R = CH ₃
Anteil am Gemisch (%) ^{a)} :	50	60	20	20	30	20
Vergleichbare ¹ H-NMR.- Signale (ppm, Hz):						
H-C=C	5,84/d × d (J = 5 & 10)	5,68/d × d (J = 5 & 10)	5,75/d × d (J = 4 & 11)	5,53/d × d (J = 4 & 12)	-	-
CH ₃ -C(12) bzw. CH ₃ -C(2)	1,05/d (J = 7)	1,02/d (J = 7)	1,03/d (J = 7)	0,98/d (J = 7)	1,92/s	1,97/s od. 1,86/s ^{b)}
UV.-Spektren (nm, ε):						
Maxima	225/10600	226/11400	223/10300	226/11700	229/12100	230/10900
Schultern	-	-	231/8200	233/10100	-	-
IR.-Banden im Bereich von 850-900 cm ⁻¹ :	-	-	887 m 873 w	887 m 870 w	-	-

^{a)} Aus ¹H-NMR.- und analytischen GC.-Daten, gerundet.

^{b)} Signale für CH₃-C(2) und CH₃-C≡ nicht unterscheidbar.

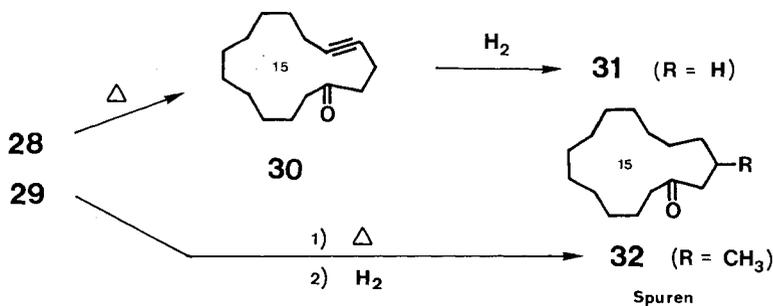
Epoxidierung der tetrasubstituierten Doppelbindung in **26** bzw. **27** mit *m*-Chlorperbenzoesäure lieferte die Epoxide **28** bzw. **29** in Ausbeuten von etwa 80%. Über die Konfiguration dieser Epoxide **28** bzw. **29** konnten wir, wie bei den Vorläufer-En-inen **26** bzw. **27**, aus den spektroskopischen Eigenschaften (vgl. exper. Teil) keine Information ableiten⁷⁾.



In vorläufigen Versuchen wurden die Epoxide **28** und **29** der Thermolyse bei 600°/0,25 Torr unterworfen. Aus dem Äthynyl-epoxid **28** entstand dabei ein Produktgemisch, dessen Hauptkomponente nach Anreicherung als 4-Cyclopentadecanon (**30**) [20] identifiziert wurde. Hydrierung des rohen Thermolysats über Pd/C-Katalysator und anschliessende Behandlung mit Semicarbazid lieferte Cyclopentadecanon (**31**) als Semicarbazon [21] in 36% Ausbeute.

Aus der Thermolyse des Propinyl-epoxids **29** entstand ein Gemisch aus vielen Komponenten, unter denen kein Hauptprodukt erkennbar war. Nach Hydrierung des Thermolysats wurde die Gegenwart von ein wenig *rac.*-Muscon (**32**) neben

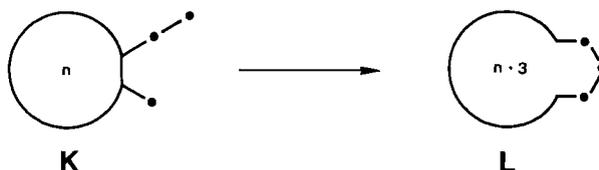
⁷⁾ Wenn für die Vorläufer En-ine **26** und **27** die *E*-Konfiguration zutrifft⁵⁾, dann dürften die Epoxide **28** und **29** die *cis*-Konfiguration besitzen.



etlichen anderen, bisher nicht identifizierten Komponenten nachgewiesen. Die Anreicherung von **32** durch Abtrennung als Semicarbazon und schichtchromatographische Reinigung gelang nur unvollständig.

Die Bildung des Cycloalkinons **30** interpretieren wir wiederum über die in den Abschnitten 2 und 3 erwähnten Umlagerungsschritte. Unsere Argumente für die einer primären [1,5]-Wasserstoffverschiebung zuträgliche *cis*-Konfiguration der Methyl- und Äthynylgruppen im Epoxid **28** werden wir in einer anderen Mitteilung unterbreiten⁵). Es wurden bisher noch keine Versuche unternommen, um festzustellen, ob die zusätzliche Methylgruppe an der Dreifachbindung tatsächlich einen negativen Einfluss auf die gewünschte [1,5]-Wasserstoffverschiebung ausübt, so wie es unsere vorläufigen Ergebnisse mit **29** vermuten lassen.

Die im Falle der 1-Äthynyl-2-methyl-1,2-epoxy-cycloalkane **9** und **28** beobachtete thermische Umlagerung in Cycloalkinone stellt eine neuartige Methode für die Ringerweiterung um drei Kohlenstoffatome dar, deren Prinzip durch die allgemeine Formulierung **K** → **L** gekennzeichnet werden kann, deren Bedingungen aber noch einer Optimierung bedürfen.



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

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. - Es finden die in [2] beschriebenen Notationen und Abkürzungen Anwendung mit folgenden Änderungen und Ergänzungen. *Analytische Gas-Chromatographie* (anal. G.C.): Bei der Beschreibung wird auf die Angabe der Retentionszeiten verzichtet. Unter den jeweils beschriebenen Bedingungen (Kolonne, Kolonnentemperatur) lagen die Retentionszeiten der immer gut getrennten Hauptpeaks im Bereich von 100 bis 800 Sek. bei Signalbreiten von 2 bis 15 Sek. Pike wurden durch Vergleich der Retentionszeiten unter identischen Bedingungen oder durch Zumischen von Vergleichssubstanzen identifiziert. Angaben über identifizierte Komponenten und deren Anteil am Gesamtintegral erfolgen in der Reihenfolge aufsteigender Retentionszeiten. - ¹³C-NMR.-Spektren (Varian XL-100) (Frequenz, Lösungsmittel): δ -Werte in ppm (Tetramethylsilan=0)/Multiplizität, falls aus ¹H-partiell

⁸) Wir danken der Firma *Firmenich & Cie.*, Genf, für die Vergleichspräparate.

entkoppelten Spektren bekannt, Kopplungskonstanten J_{H-C} , falls aus unentkoppelten Spektren bekannt (Interpretation dort, wo möglich).

2. Elementaranalysen. - Die in unserem Mikrolaboratorium gefundenen Analysenwerte für C, H, N und Cl der meisten hier beschriebenen Verbindungen stimmen innerhalb von 0,4% mit den berechneten überein. Die Ausnahmen sind: **9** (C-Wert um 1,3% zu niedrig), **10** (C-Wert um 1,4% zu niedrig), **11** (C-Wert um 0,6% zu niedrig), **13** (C-Wert um 0,8% und H-Wert um 0,5% zu niedrig), **14** (C-Wert um 0,8% zu niedrig), **15** (C-Wert um 1,8% zu niedrig), **21A/B** (C-Wert um 0,9% zu niedrig).

3. Allgemeine Beschreibung der Thermolyseprozedur. - *Prinzip:* Kontinuierliche Gasphasethermolyse im Stickstoffstrom durch ein erhitztes Rohr bei vermindertem Druck. *Aufbau und Dimensionen der Apparatur:* Horizontales Quarzrohr (Durchmesser 16 mm, Länge 43 cm) mit Füllkörpern (Quarzrohrstücke, Durchmesser 4-6 mm, Längen 4-7 mm) in einem zylindrischen, beidseitig offenen Ofen (Länge 30 cm, Durchmesser der Rohröffnung 18 mm) mit automatischer Temperaturmessung und -regelung (Regelbereich ca. $\pm 5^\circ$ bei 550°). Konstanter Stickstoffstrom von 5-6 ml/Min. durch Glaskapillare geregelt. *Durchführung der Thermolyse:* Substanz in offener Ampulle im kalten Bereich des Quarzrohres vor dem Ofeneingang deponiert, Apparat geschlossen und mit Stickstoff gespült. Am Ofenausgang Kühlfalle zur Isolierung der Thermolyseprodukte, mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Apparat bis zum angegebenen Druck evakuiert und eine möglichst gleichmässige Verdampfung der Substanz durch Erwärmung geregelt. Nach beendeter Thermolyse Apparat mit Stickstoff gefüllt, Kühlfalle erwärmt und den Kühlfalleninhalt dem jeweils beschriebenen Reinigungsprozess unterworfen. Angegeben werden Ofentemperatur, Druck und die Zeitdauer, welche für die vollständige Verdampfung der jeweiligen Substanzmenge aufgewendet wurde.

4. Synthese und Thermolyse von 3,4-Epoxy-4-methyl-1-pentin (2). - 4.1. *Synthese von 4-Methyl-3-penten-1-in (1)* (nach der Methode von Kupin & Petrov [4] unter Verwendung von Methyljodid anstelle von Methylbromid). Zu einer Suspension von 1,51 mol NaNH_2 in 500 ml flüssigem Ammoniak (hergestellt durch Zugabe von 34,8 g Natriumdraht in Gegenwart von 0,1 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ bis zur Entfärbung) wurden unter Rühren 50 g (0,76 mol) frisch destilliertes Isopropenylacetylen innerhalb 1,5 Std., dann 107,4 g (0,76 mol) Methyljodid innerhalb 20 Min. zugetropft. Das Ammoniak wurde über Nacht abgedampft, der Rückstand mit 100 g Eis vermischt, bei $0-10^\circ$ mit ca. 750 ml 20proz. wässriger H_2SO_4 -Lösung angesäuert, die organische Phase durch Wasserdampfdestillation abgetrennt, mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung geschüttelt und über MgSO_4 getrocknet. Vorreinigung durch Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne bei $50-85^\circ$ (20,2 g) und Reinigung durch Spaltröhredestillation bei $76-77^\circ$ ergaben 10,7 g (18%) 4-Methyl-3-penten-1-in (1) als farblose Flüssigkeit. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CCl_4): 5,4-5,1/m, 1H (H-C(3)); 2,80/d, $J=2$, 1H (H-C(1)); 1,90/s und 1,83/s, zusammen 6H (2 CH_3).

4.2. *Epoxidierung von 4-Methyl-3-penten-1-in (1)*. Eine Lösung von 2,38 g (ca. 13,7 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 30 ml Dichlormethan wurde im Verlauf von 15 Min. bei 2° unter Rühren zu einer Lösung von 1,00 g (12,5 mmol) **1** in 20 ml Dichlormethan getropft. Dann wurde auf RT. erwärmt (ca. 1,5 Std.), 30 Min. unter Rückfluss erhitzt, die Persäure mit 10proz. wässriger Na_2SO_3 -Lösung zerstört (KI/Stärke-Test), mit 2mal 50 ml 5proz. wässriger NaHCO_3 -Lösung geschüttelt, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel durch Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne entfernt. Aus dem Rückstand (1,7 ml gelbe Flüssigkeit) wurde durch präp. GC. (Carbowax, 102°) 0,31 g (26%) 3,4-Epoxy-4-methyl-1-pentin (2) als farblose Flüssigkeit isoliert. - UV. (Äthanol): Max. 215/200. - IR. (Film): 3295s (H-C \equiv); 2995s; 2980s; 2120w (C \equiv C). - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CCl_4): 3,05/d, $J=1,6$, 1H (H-C(3)); 2,25/d, $J=1,6$, 1H (H-C(1)); 1,40/s und 1,35/s, zusammen 6H (2 CH_3). - MS.: 96/10 (M); 95/23; 81/52 (M- CH_3); 67/100. - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ (96,13).

Aus einem entsprechenden Ansatz wurden, ausgehend von 10,7 g **1**, durch Spaltröhredestillation bei $80-81^\circ/90$ Torr 2,9 g (23%) **2** als farblose Flüssigkeit isoliert.

4.3. *Thermolyse von 3,4-Epoxy-4-methyl-1-pentin (2)*. 500 mg (5,2 mmol) **2** wurden innerhalb 1 Std. bei $550^\circ/25$ Torr thermolysiert und lieferten 412 mg (ca. 80%) einer braunen Flüssigkeit, die nach $^1\text{H-NMR}$ -Analyse und anal. GC. (OV-1, RT.) ein Gemisch aus **2**, 5-Hexin-2-on (3) und 4,5-Hexadien-2-on (4) im ungefähren Verhältnis 1:5:4 darstellt. Durch präp. GC. (Carbowax, 103°) wurden 25 mg (5%) **4** und 46 mg (9%) **3** als farblose Flüssigkeiten erhalten.

Eigenschaften von 3. IR. (Film): 3290s (H-C \equiv); 2920w; 2125w (C \equiv C); 1720s (C=O). - $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, CCl_4): 2,8-2,2/m, 4H (2H-C(3), 2H-C(4)); 2,12/s, 3H (CH_3CO); 1,77/t, $J=2,5$, 1H (H-C(6)). - MS.: 96/11 (M); 95/24; 81/31 (M- CH_3); 53/32; 43/100 (CH_3CO). - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ (96,13).

Eigenschaften von 4. IR. (Film): 3010w; 1960s (C=C=C); 1720s (C=O). - $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz,

CDCl₃): 5,25/*t* × *t*, *J* = 6,8 und 7,5, 1H (H-C(4)); 4,72/*d* × *t*, *J* = 6,8 und 3,0, 2H (2H-C(6)); 3,05/*d* × *t*, *J* = 7,5 und 3,0, 2H (2H-C(3)); 2,11/*s*, 3H (CH₃CO) (näherungsweise interpretiert als Spektrum 1. Ordnung). - MS.: 96/8 (*M*); 95/16; 81/26 (*M*-CH₃); 53/40; 43/100 (CH₃CO). - C₆H₈O (96,13).

4.4. *Thermisches Verhalten von 5-Hexin-2-on (3) und 4,5-Hexadien-2-on (4)*. Die Thermolyse von je ca. 10 mg **3** bzw. **4** bei 550°/25 Torr wurde innerhalb 30 Min. durchgeführt, der Kühlfalleninhalt in Äther aufgenommen und im anal. GC. (OV-1, RT.) untersucht: a) Nach Thermolyse von **3** wurden 95% **3** sowie 5% einer zweiten, unbekanntem Komponente angezeigt, jedoch kein 4,5-Hexadien-2-on (**4**) nachgewiesen; b) Nach Thermolyse von **4** wurden 13% **4**, sowie zwei neue, unbekanntem Komponenten zu 79% und 8%, jedoch kein 5-Hexin-2-on (**3**) nachgewiesen.

5. *Synthese und Thermolyse von 1-Äthynyl-1,2-epoxy-2-methylcyclohexan (9)*. - 5.1. *Epoxidierung des Gemisches von 1-Äthynyl-2-methyl-1-cyclohexen (7) und 1-Äthynyl-6-methyl-1-cyclohexen (8)*. Zu einer Lösung von 2,4 g (20 mmol) **7/8** Gemisch 7:3 (hergestellt nach [12]) in 100 ml Dichlormethan wurden bei RT. unter Rühren innert 10 Min. 3,8 g (ca. 19 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure portionenweise zugegeben. Nach 2 Std. Rühren wurde die Persäure mit 10proz. wässriger Na₂SO₃-Lösung zerstört (KI/Stärke-Test), die Lösung mit 2mal 50 ml 5proz. wässriger NaHCO₃-Lösung geschüttelt, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und der ölige Rückstand im Kugelrohr bei 100°/25 Torr destilliert: 2,35 g (86%) farbloses Öl, das nach ¹H-NMR.-Analyse und anal. GC. (Emulphor, 80°) aus 1-Äthynyl-1,2-epoxy-2-methylcyclohexan (**9**), trans-1-Äthynyl-1,2-epoxy-6-methylcyclohexan (**10**) und cis-1-Äthynyl-1,2-epoxy-6-methylcyclohexan (**11**) im ungefähren Verhältnis von 7:2:1 bestand. Die Trennung des Gemisches durch präp. GC. (Carbowax, 145°) lieferte 864 mg (32%) **9**, 131 mg (5%) **10** und 110 mg (4%) **11** als farblose Öle.

Eigenschaften von 9. IR. (Film): 3290s (H-C≡); 2940s; 2870m; 2120w (C≡C); 1100s; 880s. - ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 2,30/*s*, 1H (H-C≡); 2,2-1,1/*m* mit starker Spitze bei 1,40, 11H (2H-C(3) bis 2H-C(6), CH₃-C(2)). - MS.: 136/7 (*M*); 121/15 (*M*-CH₃); 108/27; 91/33; 76/32; 43/100. - C₉H₁₂O (136,20).

Eigenschaften von 10. IR. (Film): 3300s (H-C≡); 2970s; 2940s; 2880s; 2120w (C≡C); 1460s; 905s. - ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 3,25/*d* × *d*, *J* = 1,8 und 3,6, (H-C(2)); 2,4-0,8/*m*, 7H (H-C(6), 2H-C(3) bis 2H-C(5)), darunter 2,15/*s*, 1H (H-C≡) und 1,15/*d*, *J* = 7, 3H (CH₃-C(6)). - MS.: 136/43 (*M*); 121/57 (*M*-CH₃); 108/25; 107/30; 91/100; 79/50; 77/45. - C₉H₁₂O (136,20).

Eigenschaften von 11. IR. (Film): 2295s (H-C≡); 2930s; 2875m; 2120w (C≡C); 1455s; 900s. - ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 3,20/*t*, *J* = 2,0, 1H (H-C(2)); 2,4-0,8/*m*, 7H (H-C(6), 2H-C(3) bis 2H-C(5)), darunter 2,20/*s*, 1H (H-C≡) und 1,20/*d*, *J* = 7, 3H (CH₃-C(6)). - MS.: 136/35 (*M*); 121/41 (*M*-CH₃); 108/22; 107/33; 91/100; 79/43; 77/43. - C₉H₁₂O (136,20).

5.2. *Thermolyse von 1-Äthynyl-1,2-epoxy-2-methylcyclohexan (9)*. Durch Thermolyse von 813 mg (5,97 mmol) **9** bei 550°/16 Torr innert 1 Std. wurden 756 mg gelbes Öl erhalten, das nach anal. GC. (Emulphor, 80°) aus folgenden 5 Hauptkomponenten bestand: 1-Acetyl-1-äthynylcyclopentan (**13**), (**9**), 2-Äthynyl-2-methylcyclohexanon (**14**), 1-Methylbicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-on (**15**) und 4-Cyclononinon (**12**) im ungefähren Verhältnis von 11:5:5:1:11, abgeschätzt aus der Pkflächenintegration des anal. GC. (zusammen 0,86), sowie weitere, nicht identifizierte Nebenkomponenten (zusammen 0,14, über das ganze Chromatogramm verteilt). Die Auftrennung des Gemisches durch präp. GC. (Carbowax, 125-180°) lieferte 73 mg (9%) **13**, 25 mg (3%) **9**, 30 mg (4%) **14**, 16 mg (2%) **15** als farblose Öle und 115 mg (14%) **12** als leicht gelbes Öl.

Eigenschaften von 12. IR. (Film): 2935s; 2860m; 2210w (C≡C); 1710s (C=O); 1452m; 1438m; 1102m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 2,8-2,3/*m* mit starker Spitze bei 2,40, 6H (2H-C(2), 2H-C(3), 2H-C(9)); 2,3-1,9/*m*, 2H (2H-C(6)); 1,9-1,4/*m*, 4H (2H-C(7), 2H-C(8)). - MS.: 136/93 (*M*); 121/5; 108/55; 93/44; 79/100; 67/32; 52/40; 39/80. - C₉H₁₂O (136,20).

Eigenschaften von 13 (Reinheit nach anal. GC. ca. 95%). IR. (Film): 3295s (H-C≡); 2960s; 2875s; 2115w (C≡C); 1720s (C=O); 1452m; 1355s; 1225m; 1198m; 1160m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 2,35/*s*, 3H (CH₃CO); 2,25/*s*, 1H (H-C≡); 2,2-1,2/*m*, 8H (2H-C(2) bis 2H-C(5)). - MS.: 136/2 (*M*); 135/5; 121/10 (*M*-CH₃); 108/38; 91/28; 77/28; 43/100 (CH₃CO). - C₉H₁₂O (136,20).

Eigenschaften von 14. IR. (Film): 3290s (H-C≡); 2990m; 2940s; 2865m; 2115w (C≡C); 1725s (C=O); 1450m; 1092m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 3,1-2,6/*m*, 1H (1H-C(6)); 2,4-2,3/*m*, 7H (2H-C(3) bis 2H-C(5), 1H-C(6)), darunter 2,25/*s*, 1H (H-C≡); 1,25/*s*, 3H (CH₃-C(2)). - MS.: 136/21 (*M*); 121/22 (*M*-CH₃); 108/19; 91/74; 79/58; 77/39; 66/47; 43/100. - C₉H₁₂O (136,20).

Eigenschaften von 15. UV. (Äthanol): 224/24000. - IR. (Film): 2960s; 2870s; 1708s; 1590s; 1453m;

1350m; 1135m; 835m. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CCl_4): 7,45/ $d \times d$, $J = 6$ und 3, 1H (H-C(4)); 6,10/ $d \times d$, $J = 6$ und 1,6, 1H (H-C(3)); 3,0-2,7/m, 1H (H-C(5)); 2,1-0,9/m, 6H (2H-C(6) bis 2H-C(8)), darunter 1,10/s, 3H ($\text{CH}_3\text{-C}(1)$). - MS.: 136/20 (M); 121/52 (M- CH_3); 108/28; 93/22; 91/22; 79/41; 43/87; 39/100. - $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136,20).

5.3. *Hydrierung von 4-Cyclonanonin (12)*. Die Lösung von 95 mg (0,70 mmol) **12** in 5 ml Äthanol wurde über 95 mg 10prozent. Pd/C bei RT. und unter 720 Torr H_2 hydriert. Die Aufnahme des ersten Mol-Äquiv. H_2 erfolgte in ca. 2 Min., diejenige des zweiten Mol-Äquiv. in weiteren 30 Min.; insgesamt wurden 35,7 ml H_2 verbraucht (berechnet: 36,0 ml). Die vom Katalysator filtrierte Lösung wurde eingedampft, und der leicht gelbe, ölige Rückstand lieferte durch Kugelrohrdestillation bei 90°/11 Torr 83 mg (85%) Cyclonanonan als farbloses Öl, das nach anal. GC. (Emulphor, 100°) durch 2 nicht identifizierte Komponenten (zusammen 0,15) verunreinigt war. Das Produkt wurde durch Vergleich des anal. GC. (Emulphor, 100°), der IR.- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit den entsprechenden Daten eines authentischen Cyclonanonan-Präparats sowie mit den in [15] beschriebenen identifiziert.

6. *Synthese und Thermolyse von 1-Äthynyl-1,2-epoxy-2-methylcyclododecan (28)*. - 6.1. *Äthinylierung von 2-Methylcyclododecanon (19)*. Eine Lösung von 30,0 g (0,153 mol) **19** in 200 ml trockenem Tetrahydrofuran wurde im Verlaufe von 2 Std. bei -30 bis -40° unter Rühren zu einer Suspension von Natriumacetylid in 250 ml flüssigem Ammoniak (hergestellt nach [22] aus 5,4 g (0,235 mol) Natriumdraht und Acetylen) zugegeben, das Ammoniak über Nacht abgedampft, das leicht gelbe Reaktionsgemisch mit 200 ml Eiswasser versetzt, mit 50prozent. wässriger H_2SO_4 angesäuert, die Tetrahydrofuranphase abgetrennt, die wässrige Phase 3mal mit je 100 ml Äther extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der gelbbraune, ölige Rückstand wurde über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne destilliert und lieferte bei 100-105°/0,2 Torr 28,8 g (85%) 1-Äthynyl-2-methyl-1-cyclododecanol (**20A/B**) als farbloses Öl, das nach $^1\text{H-NMR}$ -Analyse und anal. GC. (Emulphor, 160°) ein (ca. 1:1)-Gemisch von **20A/20B** (abgeschätzt aus den Signalhöhen der Äthynylprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) darstellt. Dieses Rohprodukt fand für weitere Reaktionen direkte Verwendung. Das Gemisch **20A/B** wurde durch präp. DC. (Kieselgel, Hexan/Äther 7:3, H_2SO_4 und Erwärmen), Eluieren der Bande vom $R_f = 0,38-0,49$ mit Chloroform, Einengen und Kugelrohrdestillation bei 115°/0,01 Torr gereinigt und als farbloses Öl (ca. 6:4-Gemisch) erhalten. - IR. (Film): 3450m (OH); 3315m (H-C \equiv); 2935s; 2860s; 1470s; 1448m; 960m. - $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, CCl_4): 2,30/s, 0,6 H (H-C \equiv in **20A**); 2,21/s, 0,4 H (H-C \equiv in **20B**); 2,2-0,9/m mit starker Spitze bei 1,36 (übrige H), darunter 1,12/d, $J = 7$ ($\text{CH}_3\text{-C}(2)$ in **20A**) und 1,03/d, $J = 7$ ($\text{CH}_3\text{-C}(2)$ in **20B**). - MS.: 222/5 (M); 207/2 (M- CH_3); 137/10; 123/20; 111/40; 98/50; 81/58; 69/65; 55/100; 41/98. - $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ (222,37).

6.2. *Dehydratisierung von 1-Äthynyl-2-methyl-1-cyclododecanol (20A/B)*. Zu einer unter Rückfluss erhitzten Lösung von 22,2 g (0,1 mol) **20A/B** in 40 ml Pyridin wurde innert 30 Min. eine Lösung von 15,3 g (0,1 mol) POCl_3 in 30 ml Pyridin getropft. Nach 2 weiteren Std. Erhitzen unter Rückfluss wurde die braune Lösung abgekühlt, auf 250 g Eis gegossen, mit konz. Salzsäure angesäuert, mit 2mal 200 ml Äther extrahiert, die vereinigten Ätherphasen über Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft, der gelbbraune ölige Rückstand über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert: bei 63-76°/0,01 Torr gingen 16,9 g (83%) Gemisch von 1-Äthynyl-12-methyl-1(Z)-cyclododecen (**22**), 1-Äthynyl-12-methyl-1(E)-cyclododecen (**24**) und 1-Äthynyl-2-methyl-1(E)-cyclododecen (**26**) im ungefähren Verhältnis von 5:2:3 (abgeschätzt aus den Signalhöhen der Äthynylprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) als farbloses Öl über. Aus 1150 mg Gemisch wurden durch präp. GC. (Carbowax, 180-220°) 333 mg (29%) **22**, 105 mg (9%) **24** als leicht gelbe Öle und 212 mg (18%) **26** als rötliches Öl isoliert. Nach Kugelrohrdestillation bei 90°/0,01 Torr waren alle Öle farblos.

Eigenschaften von 22. UV. (Äthanol): Max. 225/10600. - IR. (Film): 3315s (H-C \equiv); 3015w (H-C \equiv); 2925s; 2860s; 2090w (C \equiv C); 1460m; 1448m. - $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, CCl_4): 5,84/ $d \times d$, $J = 5$ und 10, 1H (H-C(2)); 2,97/s, 1H (H-C \equiv); 2,8-0,9/m mit starker Spitze bei 1,31, 19H (2H-C(3) bis 2H-C(11), H-C(12)), darunter 1,05/d, $J = 7$, 3H ($\text{CH}_3\text{-C}(12)$). - $^{13}\text{C-NMR}$. (25,2 MHz, CDCl_3): 140,3 (C(2)); 126,1 (C(1)); 82,0 (C(2')); 80,6/ $d \times d \times d$, $^2J_{\text{H-C}(2)/\text{C}(1')} = 49,2$, $^3J_{\text{H-C}(2)/\text{C}(1')} = 13,0$, $^3J_{\text{H-C}(12)/\text{C}(1')} = 7,3$, (C(1')); 40,8; 33,3; 30,1; 27,5; 26,1; 25,1; 24,7; 24,1; 20,6. - MS.: 204/23 (M); 189/10 (M- CH_3); 175/11; 161/17; 147/31; 133/37; 121/30; 119/40; 108/59; 106/57; 93/63; 91/100; 67/51; 55/41; 41/44. - $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (204,36).

Eigenschaften von 24. UV. (Äthanol): Max. 223/10300; Sch. 231/8200. - IR. (Film): 3310s (H-C \equiv); 3015w (H-C \equiv); 2930s; 2860s; 2090w (C \equiv C); 1622w (C=C); 1468m; 1445m; 887m; 873w. - $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, CCl_4): 5,75/ $d \times d$, $J = 4$ und 11, 1H (H-C(2)); 3,0-0,8/m mit starker Spitze bei 1,37, 19H

(2H-C(3) bis 2H-C(11), H-C(12)), darunter 2,56/s, 1H (H-C≡) und 1,03/d, $J=7$, 3H (CH₃-C(12)). - ¹³C-NMR. (25,2 MHz, CDCl₃): 139,2 (C(2)); 128,1 (C(1)); 83,8/d×d×d, ²J_{H-C(2)/C(1)} = 49,4, ³J_{H-C(2)/C(1)} = ³J_{H-C(12)/C(1)} = 7,8, (C(1')); 74,9 (C(2')); 33,5; 30,1; 26,8; 25,0; 24,7; 24,4; 24,0; 22,7; 22,3; 19,8. - MS.: 204/37 (M); 189/10 (M-CH₃); 175/14; 161/18; 147/33; 133/39; 121/33; 119/41; 108/61; 106/59; 93/76; 91/100; 79/57; 67/35; 55/41; 41/43. - C₁₅H₂₄ (204,36).

Eigenschaften von 26. UV. (Äthanol): Max. 229/12 100. - IR. (Film): 3315m (H-C≡); 2930s; 2860s; 2090w (C≡C); 1620w (C=C); 1470m; 1447m; 730w. - ¹H-NMR. (100 MHz, CCl₄): 2,86/s, 1H (H-C≡); 2,3-2,0/m, 4H (2H-C(3), 2H-C(12)); 1,92/s, 3H (CH₃-C(2)); 1,9-0,9/m mit starker Spitze bei 1,37, 16H (2H-C(4) bis 2H-C(11)). - ¹³C-NMR. (25,2 MHz, CDCl₃): 145,4, 117,2 (C(1) und C(2)); 84,7, 79,1 (C(1') und C(2')); 29,9; 28,4; 26,1; 25,3; 25,0; 24,5; 24,4; 24,3; 22,7; 22,4; 21,0. - MS.: 204/57 (M); 189/18 (M-CH₃); 176/6; 161/14; 147/27; 133/32; 121/30; 119/34; 107/55; 105/50; 93/73; 91/100; 79/67; 67/33; 55/41; 41/46. - C₁₅H₂₄ (204,36).

6.3. *Epoxidierung von 1-Äthynyl-2-methyl-1(E)-cyclododecen (26).* Zu einer Lösung von 1,0 g (4,9 mmol) **26** in 100 ml Dichlormethan bei RT. wurden unter Rühren innert 1 Std. 0,93 g (4,6 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure portionenweise zugegeben. Nach 4 Std. Rühren wurde die Persäure mit 10proz. wässriger Na₂SO₃-Lösung zerstört (KI/Stärke-Test), die Lösung mit 2mal 50 ml gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung geschüttelt, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und der leicht gelbe Rückstand im Kugelrohr bei 125°/0,5 Torr destilliert: 861 mg (80%) *cis*-1-Äthynyl-1,2-epoxy-2-methylcyclododecan (**28**) als farbloses Öl, das durch mehrfache Umkristallisation aus Petroläther 30-60° bei -20° in ein weisses Pulver, Smp. 33°, umgewandelt wurde. IR. (Film): 3310m (H-C≡); 2935s; 2865s; 2120w (C≡C); 1473m; 1450m; 1382m; 890m; 877m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 2,26/s, 1H (H-C≡); 2,0-0,9/m mit starker Spitze bei 1,45, 23H (2H-C(3) bis 2H-C(12), CH₃-C(2)). - MS.: 220/1 (M); 205/3 (M-CH₃); 135/6; 121/10; 107/12; 95/24; 79/23; 55/28; 43/100. - C₁₅H₂₄O (220,36).

6.4. *Thermolyse von cis-1-Äthynyl-1,2-epoxy-2-methylcyclododecan (28).* Aus 93 mg (0,42 mmol) **28** wurden durch Thermolyse innert 1 Std. bei 600°/0,25 Torr 87 mg gelbes Öl erhalten, das nach anal. GC. (Emulphor, 150°) ein Gemisch folgender Komponenten enthielt: 5 nicht identifizierte Komponenten mit einem Anteil am Gesamtintegral von je 0,05-0,15 (zusammen 0,46), 4-Cyclopentadecanon (**30**) (0,34) sowie weiteren, nicht identifizierten Nebenkomponenten (zusammen 0,20, über das ganze Chromatogramm verteilt). Zur Anreicherung von **30** wurde wie folgt verfahren: Kugelrohrdestillation bei 90°/0,05 Torr, präp. DC. (Kieselgel, Hexan/Äther 85:15, KMnO₄), Bande von R_f=0,27-0,38 mit Chloroform eluiert, Lösung eingedampft und öliges Rückstand im Kugelrohr bei 90°/0,05 Torr destilliert: es resultierten 27 mg farbloses Öl, bestehend nach anal. GC. (Emulphor, 150°) aus 3 nicht identifizierten Komponenten mit einem Anteil am Gesamtintegral von je 0,10-0,12 (zusammen 0,34), aus **30** (0,56) sowie aus weiteren nicht identifizierten Nebenkomponenten (zusammen 0,10, über das ganze Chromatogramm verteilt). Die Hauptkomponente **30** wurde im Gemisch durch Vergleich des anal. GC. sowie der IR- und ¹H-NMR.-Spektren mit den Daten eines authentischen Präparates⁸) identifiziert, wobei in den Spektren ausser allen zur reinen Verbindung **30** gehörenden Signalen zusätzlich folgende Signale separat sichtbar waren: IR. (CCl₄): 3315w; 1360w; 960w. - ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 2,12/s; 2,08/s; 1,33/Schulter im Signal der Ringmethylengruppen.

6.5. *Thermolyse von cis-1-Äthynyl-1,2-epoxy-2-methyl-cyclododecan (28) und Hydrierung des Thermolysegemisches.* Durch Thermolyse von 161 mg (0,73 mmol) **28** bei 600°/0,25 Torr wurden innert 3 Std. 152 mg gelbes Öl erhalten. Dieses wurde in 5 ml Äthanol gelöst, über 50 mg 10proz. Pd/C bei RT. und 720 Torr H₂ 30 Min. bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme (insgesamt 1,73 mmol) hydriert. Die vom Katalysator filtrierte Lösung wurde eingedampft und lieferte 142 mg leicht gelbes Öl mit moschusartigem Geruch, das nach anal. GC. (Emulphor, 150° und OV-1, 180°) ein Gemisch aus folgenden Komponenten darstellte: 3 nicht identifizierte Komponenten mit einem Anteil am Gesamtintegral von je 0,09-0,18 (zusammen 0,44), Cyclopentadecanon (**31**) (0,45) sowie weitere, nicht identifizierte Nebenkomponenten (zusammen 0,11, über das ganze Chromatogramm verteilt). Das Gemisch wurde nach [23] mit Semicarbazid behandelt, wobei 74 mg (36%) des Semicarbazons von **31** als weisse Nadeln, Smp. 171-172° anfielen. Durch 2malige Umkristallisation aus Methanol wurde ein reines Präparat erhalten, Smp. 187° (Lit. [21]: 187°), das durch Vergleich des ¹H-NMR.-Spektrums und durch Misch-Smp. mit einem, aus authentischem Cyclopentadecanon (**31**) hergestellten Präparat, Smp. 187,5°, identifiziert wurde. - ¹H-NMR.-Spektrum des Semicarbazons von **31** (100 MHz, CDCl₃): 7,8/s, ca. 1H (NNHCO); 5,8-5,1/br. s, ca. 2H (CONH₂); 2,40-2,05/m, 4H (2H-C(2), 2H-C(15)); 1,80-1,10/m mit starker Spitze bei 1,34, 24H (2H-C(3) bis 2H-C(14)).

7. Synthese und Thermolyse von 1,2-Epoxy-2-methyl-1-(1'-propinyl)-cyclododecan (29). - 7.1. *Propinylie- rung von 2-Methylcyclododecanon (19).* Zu 4,8 g (0,2 mol) Mg-Spänen in 200 ml trockenem Tetrahydro- furan wurden innerhalb 1 Std. 22,0 g (0,2 mol) Äthylbromid unter Rühren getropft, 1 Std. unter Rück- fluss erhitzt und im Eisbad gekühlt. Dann wurden bei 0-10° im Verlaufe von 1,5 Std. 49 g (0,94 mol) Propin über einen Ammoniakkühler eingeleitet. Zu dieser grauen Suspension wurde innert 30 Min. eine Lösung von 10,0 g (0,05 mol) **19** in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran unter Rühren getropft. Nach 3 Std. Rühren bei RT. wurde auf 100 g Eis gegossen, mit 25proz. wässriger H₂SO₄ angesäuert, die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase mit 100 ml Äther extrahiert, die vereinigten organi- schen Phasen über MgSO₄ getrocknet, eingedampft und das erhaltene gelbe Öl im Kugelrohr destilliert (Sdp. 90-110°/0,01 Torr): es resultierte 10,52 g (89%) *2-Methyl-1-(1'-propinyl)-1-cyclododecanol (21A/B)* als farbloses Öl, das nach ¹H-NMR.-Analyse und anal. GC. (Emulphor, 150°) ein (ca. 6:4)-Gemisch von **21A** und **21B** darstellte. IR. (Film): 3440m (OH); 2930s; 2860s; 2230w (C≡C); 1472s; 1450m; 972m; 960m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 1,83/s (CH₃-C≡ in **21A**) und 1,81/s (CH₃-C≡ in **21B**) im Verhältnis von 6:4, zusammen 3H; 1,8-0,8/m mit starker Spitze bei 1,37, ca. 21H (H-C(2), 2H-C(3) bis 2H-C(12)), darunter 1,57/s, ca. 1H, austauschbar mit D₂O (OH), bei 1,07/d, J=6 (CH₃-C(2) in **21B**) und 0,99/d, J=6 (CH₃-C(2) in **21A**), zusammen ca. 3H. - MS.: 236/4 (M); 221/4 (M-CH₃); 218/5 (M-H₂O); 125/27; 112/52; 97/100; 83/71; 67/52; 55/60; 41/60. - C₁₆H₂₈O (236,40).

7.2. *Dehydratisierung von 2-Methyl-1-(1'-propinyl)-1-cyclododecanol (21A/B).* Zu einer auf 70° er- wärmten Lösung von 6,0 g (25,4 mmol) **21A/B** in 25 ml Pyridin wurden innert 10 Min. unter Rühren eine Lösung von 7,77 g (50,8 mmol) POCl₃ in 25 ml Pyridin getropft. Nach 40 Min. Erhitzen unter Rück- fluss wurde abgekühlt, auf 100 g Eis gegossen, mit konz. Salzsäure angesäuert, 2mal mit je 100 ml Äther extrahiert, die vereinigten Ätherphasen über MgSO₄ getrocknet, eingedampft und der braune, ölige Rückstand im Kugelrohr destilliert (90°/0,02 Torr): es resultierten 4,69 g (85%) farbloses Öl, das nach ¹H-NMR.-Analyse und anal. GC. (Emulphor, 150°) ein Gemisch aus *12-Methyl-1-(1'-propinyl)-1(Z)- cyclododecen (23)*, *12-Methyl-1-(1'-propinyl)-1(E)-cyclododecen (25)* und *2-Methyl-1-(1'-propinyl)-1(E)- cyclododecen (27)* im ungefähren Verhältnis von 6:2:2 darstellte. Aus 2,92 g Gemisch wurden dann durch präp. GC. (Carbowax, 205°) 1,61 g (55%) **23**, 0,35 g (12%) **25** und 0,55 g (19%) **27** als farblose Öle erhalten.

Eigenschaften von 23. UV. (Äthanol): Max. 226/11400. - IR. (Film): 2925s; 2860s; 1465m; 1448m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 5,68/d × d, J=5 und 10, 1H (H-C(2)); 2,9-0,8/m mit starker Spitze bei 1,30, 19H (H-C(12), 2H-C(3) bis 2H-C(11)), darunter 2,03/s, 3H (CH₃-C≡) und 1,02/d, J=7, 3H (CH₃-C(12)). - MS.: 218/34 (M); 203/9 (M-CH₃); 189/13; 175/19; 161/30; 147/32; 133/36; 119/51; 105/70; 94/100; 91/92; 79/89; 55/43; 41/57. - C₁₆H₂₆ (218,38).

Eigenschaften von 25. UV. (Äthanol): Max. 226/11700; Sch. 233/10100. - IR. (Film): 2930s; 2860s; 1470m; 1446m; 887m; 870w. - ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 5,53/d × d, J=4 und 12, 1H (H-C(2)); 3,0-0,8/m mit starker Spitze bei 1,36, 19H (H-C(12), 2H-C(3) bis 2H-C(11)), darunter 1,93/s, 3H (CH₃-C≡) und 0,98/d, J=7, 3H (CH₃-C(2)). - MS.: 218/33 (M); 203/10 (M-CH₃); 189/10; 175/15; 161/29; 147/31; 133/33; 119/50; 105/71; 94/96; 91/100; 79/92; 55/44; 41/52. - C₁₆H₂₆ (218,38).

Eigenschaften von 27. UV. (Äthanol): Max. 230/10900. - IR. (Film): 2930s; 2860s; 1470m; 1448m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 2,35-1,85/m, 4H (2H-C(3), 2H-C(12)), darunter 1,97/s, 3H und 1,86/s, 3H (CH₃-C≡ und CH₃-C(2)); 1,85-1,05/m mit starker Spitze bei 1,37, 16H (2H-C(4) bis 2H-C(11)). - MS.: 218/75 (M); 203/7 (M-CH₃); 189/8; 175/8; 161/17; 147/22; 133/27; 119/38; 107/55; 94/100; 91/77; 79/50; 55/30; 41/45. - C₁₆H₂₆ (218,38).

7.3. *Epoxidierung von 2-Methyl-1-(1'-propinyl)-1(E)-cyclododecen (27).* Zu einer Lösung von 547 mg (2,5 mmol) **27** in 25 ml Dichlormethan wurde innert 15 Min. bei RT. unter Rühren eine Lösung von 648 mg (3,1 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure getropft. Nach 15 Min. Rühren wurde der Persäure- überschuss mit 10proz. wässriger Na₂SO₃-Lösung zerstört (KI/Stärke-Test), die Lösung 2mal mit je 50 ml 5proz. wässriger NaHCO₃-Lösung geschüttelt, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 90°/0,01 Torr destilliert: es resultierten 463 mg (79%) *cis-1,2-Epoxy-2-methyl-1-(1'-propinyl)-cyclododecan (29)* als farbloses Öl. - IR. (Film): 2935s; 2860s; 2230w (C≡C); 1472m; 1450m; 1380m; 885m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 1,87/s, 3H (CH₃-C≡); 1,8-1,0/m mit starken Spitzen bei 1,43 (Ringmethylengruppen) und 1,34 (CH₃-C(2)), zusammen 23H. - MS.: 234/10 (M); 219/5 (M-CH₃); 135/20; 91/37; 79/47; 67/33; 55/33; 43/100. - C₁₆H₂₆O (234,38).

7.4. *Thermolyse von cis-1,2-Epoxy-2-methyl-1-(1'-propinyl)-cyclododecan (29) und Hydrierung des Thermolysegemisches.* Durch Thermolyse bei 600°/0,25 Torr wurden innert 3 Std. aus 190 mg (0,81 mmol) **29** 169 mg gelbes Öl erhalten, das nach anal. GC. (Emulphor, 150° und OV-1, 180°) ein Gemisch

aus folgenden Komponenten darstellte: 3 nicht identifizierte Hauptkomponenten (keine davon ist 3-Methyl-4-cyclopentadecanon) mit einem Anteil am Gesamtintegral von je 0,13-0,35 (zusammen 0,62) und weitere, nicht identifizierte Nebenkomponten (zusammen 0,38, über das ganze Chromatogramm verteilt) (UV. (Äthanol): Max. 226; Sch. 278; Sch. 284. - IR. (Film): 3085w; 2935s; 2865s; 2340w; 2725w; 1950w; 1720s; 1680m; 1647w; 1465m; 1450m; 1360m; 1243w; 1167w; 1118w; 1105w; 998w; 970w; 922w; 725w). Das rohe Thermolysegemisch wurde in 5 ml Äthanol gelöst und über 50 mg 10proz. Pd/C bei RT. und 720 Torr H₂ während 45 Min. bis zur Aufnahme von 1,40 mmol Wasserstoff hydriert. Die vom Katalysator filtrierte Lösung wurde eingedampft und lieferte 153 mg gelbes Öl von moschusartigem Geruch, das nach anal. GC. (Emulphor, 150° und OV-1, 180°) ein Gemisch folgender Komponenten darstellte: eine nicht identifizierte Komponente (0,26), *rac.*-Muscon **32** (0,39) sowie weitere, nicht identifizierte Komponenten (zusammen 0,35, über das ganze Chromatogramm verteilt). Zur Anreicherung von *rac.*-Muscon (**32**) wurde es als Semicarbazon nach der Vorschrift in [23] gefällt, das anfallende gelbe Öl durch 2malige präp. DC. (Kieselgel, Essigester, UV 254) gereinigt, die Banden vom R_f=0,25-0,60 (1. Platte) und R_f=0,27-0,35 (2. Platte) mit heissem Chloroform eluiert, die Lösungen vereinigt und eingedampft: es resultierten 8 mg gelbes Öl, welches mit 10 Tropfen 4N wässriger H₂SO₄ versetzt, 5 Min. im Wasserbad erhitzt und mit wenig Äther extrahiert wurde. Die organische Phase wurde eingedampft und im Kugelrohr bei 90°/0,02 Torr destilliert: es resultierte ca. 1 mg farbloses Öl, das nach anal. GC. (Emulphor, 150° und OV-1, 180°) und ¹H-NMR.-Analyse *rac.*-Muscon **32** in einer Reinheit von mindestens 70% vorlag. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich des anal. GC. und des ¹H-NMR.-Spektrums mit den Daten eines authentischen Präparates⁸), wobei im ¹H-NMR.-Spektrum (100 MHz, CDCl₃, Fourier-Transform) ausser allen zu **32** gehörenden Signalen zusätzlich folgende Signale separat sichtbar waren: 2,12/s; 1,54/s; 1,26/s; 1,0-0,8/m unter dem CH₃-C(3)-Dublett von **32**.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] V. Dalacker & H. Hopf, Tetrahedron Letters 1974, 15.
- [2] M. Karpf & A. S. Dreiding, Helv. 58, 2409 (1975).
- [3] M. Karpf & A. S. Dreiding, Helv. 59, 1226 (1976).
- [4] B. Kupin & A. Petrov, Trudy Leningradskogo Technologicheskogo Instituta imeni Lensoveta 60, 70 (1960); Chem. Abstr. 55, 20905 (1961).
- [5] H. Neunhoeffler & W. Franke, 'En-ine' in «Methoden der organischen Chemie», Band V/1d, Herausg. E. Müller, G. Thieme 1972, Seite 693.
- [6] J. Dulcère, B. Ragonnet, M. Santelli & M. Bertrand, C. r. hebd. Séances Acad. Sci., Ser. C 274, 975 (1972).
- [7] J. Heather, R. Sood, P. Price, G. Peruzzotti, S. Lee, Lan-Fong Hsu Lee & C. Sih, Tetrahedron Letters 1973, 2313; R. Gelin, S. Gelin & C. Deshayes, Bull. Soc. chim. France 1973, 2153.
- [8] P. Schuijl, H. Bos & L. Brandsma, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 88, 597 (1969).
- [9] G. Saucy & R. Marbet, Helv. 50, 1158 (1967).
- [10] P. Schuijl & L. Brandsma, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 88, 1201 (1969).
- [11] S. Rhoads & N. Paulin, 'The Claisen and Cope Rearrangements' in 'Organic Reactions', Band 22, J. Wiley 1975, S. 41ff.
- [12] J. Schlatmann & E. Havinga, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 80, 1101 (1961); B. Lythgoe, T. Dawson, J. Dixon & P. Littlewood, J. chem. Soc. (C) 1971, 2352.
- [13] M. Karpf, D. Walton & A. S. Dreiding, Helv., im Druck.
- [14] E. Eliel, N. Allinger, S. Angyal & G. Morrison, 'Conformational Analysis', Interscience Publishers 1967, Seite 111.
- [15] D. Felix, R. Müller, U. Horn, R. Joos, J. Schreiber & A. Eschenmoser, Helv. 55, 1276 (1972).
- [16] J. Ficini & A. Maujean, Bull. Soc. chim. France 1972, 4392.
- [17] P. Lafont, Y. Bonnet & G. Vivant, Rhône-Poulenc S.A., Franz. Pat. 1308579, 20. Juni 1961; Chem. Abstr. 58, 8935c (1963).
- [18] U. Vögeli & W. von Philipsborn, Org. magn. Res. 7, 617 (1975).
- [19] U. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon & S. Sternhell, Tetrahedron 25, 691 (1969).
- [20] A. Eschenmoser, D. Felix & G. Ohloff, Helv. 50, 708 (1967).
- [21] L. Ruzicka, M. Stoll & H. Schinz, Helv. 9, 249 (1926).
- [22] «Organikum», VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974, Seite 499.
- [23] L. Fieser & M. Fieser, 'Reagents for Organic Synthesis', J. Wiley 1967, Seite 1000.