

## 42. Umwandlung der diastereomeren 12- und 6-gliedrigen 1-Acetyl-2-methyl-1-cycloalkanole in 1-Äthynyl-2-methyl-1-cycloalkene<sup>1)</sup>

von Martin Karpf, David Walton<sup>2)</sup> und André S. Dreiding

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

(28.IX.77)

---

### Conversion of the Diastereoisomeric 12- and 6-membered 1-Acetyl-2-methyl-1-cycloalkanols to 1-Ethynyl-2-methyl-1-cycloalkenes

#### Summary

This paper is concerned primarily with a derivation of the *E*-configuration of 1-ethynyl-2-methyl-1-cyclododecene (**10**), which plays a role in mechanistic considerations on a method for ring expansion by 3 carbon atoms described in a preceding paper [1]. The derivation is based on an argument using the results of the dehydration of *trans*-1-acetyl-2-methyl-1-cyclododecanol (**4**) to **10** with phosphorus oxychloride and pyridine. That this dehydration is stereospecific can be concluded from its regiospecificity since the *cis*-hydroxyketone **3** dehydrates mainly to 1-ethynyl-12-methyl-1-cyclododecene (mixture of stereoisomers **11** and **12**). An x-ray analysis shows the indicated configurations of the two hydroxyketones **3** and **4**.

The direction (*anti*) of the stereospecificity of the double bond introduction during the **4** → **10** conversion is deduced from the similarity of the behaviour of the two stereoisomeric 1-acetyl-2-methyl-1-cyclohexanols **8** and **9** under the same conditions and from mechanistic considerations, which make it likely that the *anti*-elimination behaviour observed in the 6-membered system has *not* changed over to a *syn*-elimination behaviour in the 12-membered system. The configurations of the two 6-membered hydroxyketones **8** and **9** correspond to those of the precursor 1-ethynyl-2-methyl-1-cyclohexanols **6** and **7**, which were clarified with the help of <sup>13</sup>C-NMR.-spectral coupling observations.

It is of interest that the hydroxyketones **3**, **4**, **8** and **9** react with phosphorus oxychloride and pyridine so as to introduce both a double and a triple bond. It is probable that the double bond is introduced first, inasmuch as the triple bond is not introduced in the absence of activation of the hydroxyl group, as for instance in acetylcyclohexane. This can be used as an argument that the conversion of the acetyl to an ethynyl group in **3**, **4**, **8** and **9** does not affect the stereospecificity of the dehydration which introduces the ring double bond.

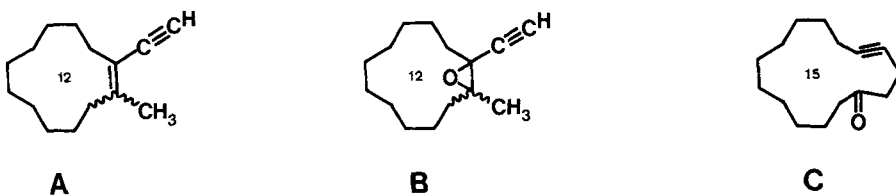
---

1) Aus der geplanten Dissertation von Martin Karpf.

2) Postdoctoral fellow, 1975.

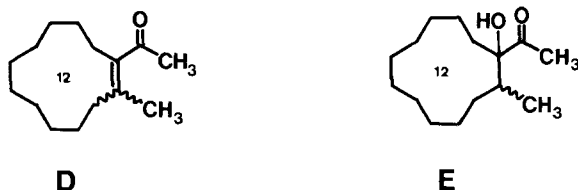
1-Acetyl-2-methyl-1-cyclododecene (**24**), a previously isolated compound with pleasant odor, was synthesized by hydration of **10**. This furnishes an argument for the *E*-configuration of **24**.

**1. Einleitung.** - Im Zusammenhang mit unseren Versuchen zur Ringerweiterung um drei Kohlenstoffatome [1] haben wir das Epoxid **B** thermisch in das 15-gliedrige Ringketon **C** umgelagert.



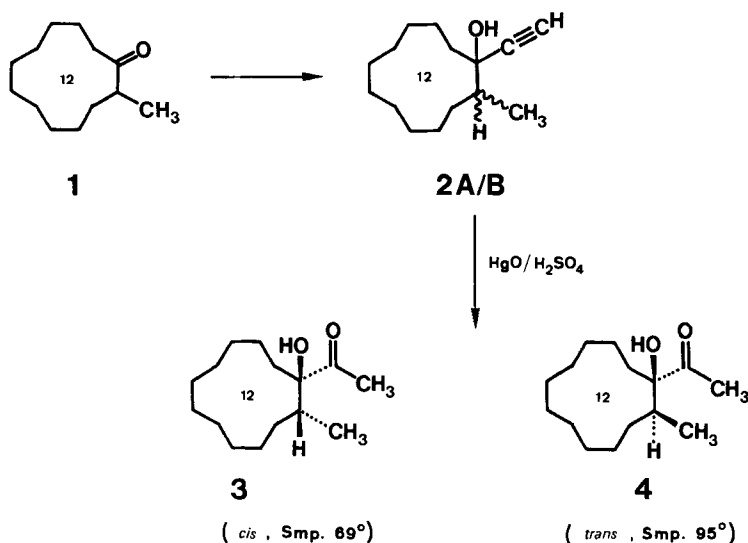
Für die Formulierung dieser Umwandlung als eine Folge von pericyclischen Reaktionen mussten wir entweder die *cis*-Lage der Methyl- und Äthynylgruppen in **B** oder dann eine Isomerisierung an den Oxirankohlenstoffatomen in Verlaufe der Reaktion annehmen, da über die Konfiguration von **B** sowie über diejenige des konfigurationsbestimmenden Vorläufers **A** aus den vorhandenen Daten keine Information abzuleiten war. Von den beiden möglichen Isomeren von **A** - und somit auch von **B** - war bisher je nur eines gefunden worden.

Wir beschreiben hier einige Experimente, welche uns Argumente für die *E*-Konfiguration des En-ins **A** lieferten. Dabei konnten wir zwei unerwartete Beobachtungen auswerten, die im Zusammenhang mit Versuchen zu einer Alternativsynthese des nach Weihrauch duftenden Ketons **D** (vgl. [2]) gemacht wurden. Die zwei Beobachtungen waren: a) Leichte Trennbarkeit der beiden diastereomeren Hydroxyketone **E** und b) direkte Überführung eines der Hydroxyketone **E** in das En-in **A** mit Phosphoroxchlorid in Pyridin.



In Abschnitt 2 behandeln wir die Synthese und Konfigurationsableitung der zwei diastereomeren Hydroxyketone **E** und diskutieren die Konfiguration der zwei bekannten, zu **E** analogen Cyclohexanderivate. In Abschnitt 3 wird auf die unerwartete doppelte Wasserabspaltung dieser vier Hydroxyketone mit Phosphoroxchlorid, insbesondere auf deren Spezifitäten eingegangen. In Abschnitt 4 werden gewisse strukturelle Voraussetzungen der erwähnten Phosphoroxchlorid-Reaktion untersucht und in Abschnitt 5 wird eine Synthese des Ketons **D** beschrieben.

**2. Cis- und trans-1-Acetyl-2-methyl-1-cycloalkanole 3, 4, 8 und 9.** - 2.1. *Synthese und Konfiguration von cis- und trans-1-Acetyl-2-methyl-1-cyclododecanol (3 und 4)*<sup>3)</sup>. Äthinylierung von 2-Methylcyclododecanon (1) lieferte ein präparativ nicht aufgetrenntes Gemisch der Äthynyl-carbinole 2A und 2B mit etwa gleichen Anteilen der in ihrer relativen Konfiguration nicht bekannten Diastereomeren [1]. Durch einfache Wasseranlagerung an die Dreifachbindung des Gemisches 2A/B entstand ein Gemisch der Hydroxyketone 3 und 4, aus dem mittels fraktionierter Kristallisation zunächst das *trans*-1-Acetyl-2-methyl-1-cyclododecanol 4, Smp. 95°, und danach sein *cis*-Isomeres 3, Smp. 69°, abgetrennt wurde.



Die spektroskopischen Daten der beiden Hydroxyketone 3 und 4 (vgl. exper. Teil) bestätigen ihre Konstitution, sind aber einander so ähnlich, dass daraus die relativen Konfigurationen nicht abgeleitet werden können. Eine röntgenographische Untersuchung des Isomeren vom Smp. 69° zeigte seine *cis*-Konfiguration [3]<sup>4)</sup>, so dass die in den Formeln 3 und 4 angegebenen relativen Konfigurationen zutreffen.

2.2. *Konfiguration von cis- und trans-1-Acetyl-2-methyl-1-cyclohexanol (8 und 9)*. Die Herstellung von *cis*- und *trans*-1-Acetyl-2-methyl-1-cyclohexanol (8 und 9) aus 2-Methylcyclohexanon (5) [4] über das auftrennbare Gemisch von *cis*- und *trans*-1-Äthynyl-2-methyl-1-cyclohexanol (6 und 7) ist bekannt [4] [5]. Die Zuordnung der relativen Konfiguration der Hydroxyketone 8 und 9 hängt von der richtigen Zuordnung der Äthynyl-carbinole 6 und 7 ab. Da in der Literatur widersprüchliche Angaben über die Konfiguration der beiden Äthynyl-carbinole 6 («feste»

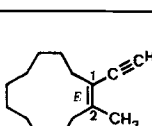
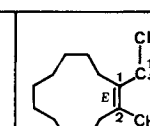
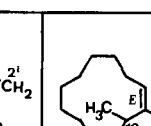
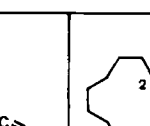
<sup>3)</sup> Als *cis*- bzw. *trans*-Konfiguration bezeichnen wir hier wie auch im folgenden die relative Lage der Methyl- und Acetyl- bzw. Äthynylgruppe bezüglich des ausgeflacht gedachten Ringes.

<sup>4)</sup> Wir danken Herrn Prof. Dr. A. Niggli, Frau Dr. R. Grieb und Herrn R. Moor vom Kristallographischen Institut der ETH, Zürich, für die Erlaubnis, dieses Resultat hier benützen zu dürfen. Diese Untersuchung zeigt auch interessante Konformationsaspekte des 12-gliedrigen Ringes und seiner Substituenten, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.



**3. Reaktion der Hydroxyketone 3 bzw. 4 und 8 bzw. 9 mit Phosphoroxychlorid in Pyridin.** - 3.1. *Reaktion von cis- und trans-1-Acetyl-2-methyl-1-cyclododecanol (3 und 4).* Der Umsatz der Hydroxyketone 3 bzw. 4 mit 2 Mol-Äquiv. Phosphoroxychlorid in siedendem Pyridin führte zu Gemischen der regio- und stereoisomeren En-ine **10**, **11** und **12** und im Falle der *trans*-Verbindung **4** zusätzlich zu 1-(1'-Chlorvinyl)-2-methyl-1(*E*)-cyclododecen (**13**). In *Tabelle 1* sind die Struktur der Produkte und die Zusammensetzung der Produktgemische, ausgehend von *cis*-(**3**) und von *trans*-Hydroxyketon **4**, aufgeführt.

Tabelle 1. *Produkte der Phosphoroxychlorid-Reaktion der diastereomeren 1-Acetyl-2-methyl-1-cyclododecanole 3 und 4<sup>a)</sup> b)*

PRODUKTE EDUKTE							
	<b>10</b>	<b>13</b>	<b>11</b>	<b>12</b>			
<b>3</b> ( <i>cis</i> )	1	:	-	:	2	:	7
<b>4</b> ( <i>trans</i> )	6	:	2	:	1	:	1

a) Reaktionsdauer bei **3** 1 Std., bei **4** 2 Std.: Ausbeuten an rohem Produktgemisch in beiden Reaktionen 68%.

b) Produktzusammensetzungen aus anal. GC., bestätigt durch <sup>1</sup>H-NMR.-Analyse.

Die Konstitution der En-ine **10**, **11** und **12** sowie die Konfiguration an den Doppelbindungen in **11** und **12** ist bekannt [1]. Die Konstitution des massenspektrometrisch als Monochlorderivat identifizierten Produktes **13** ergab sich aus folgenden Daten: Die tetrasubstituierte Lage der Doppelbindung im Ring wird durch das <sup>1</sup>H-NMR.-Dreiprotonensingulett bei  $\delta = 1,8$  ppm für die olefinische Methylgruppe an C(2) und die Gegenwart einer 1,1-disubstituierten Doppelbindung in der Seitenkette durch die IR.-Bande bei  $882\text{ cm}^{-1}$  und die zwei olefinischen <sup>1</sup>H-NMR.-Einprotonen-Singulette bei  $\delta = 5,4$  und  $5,0$  ppm für die Seitenkette (vgl. Berechnung nach [10]) angezeigt.

Die Struktur und die relative Ausbeute der Produkte aus beiden Reaktionen sind in zweifacher Hinsicht von Interesse: a) einerseits erfolgt unter den Reaktionsbedingungen ausser der erwarteten Ausbildung einer Ringdoppelbindung die Umwandlung der Acetylgruppe zur Äthynylgruppe in **10**, **11** und **12** bzw. zur Chlorvinylgruppe in **13**, wodurch sich ein neuer synthetischer Zugang zum bedeutenden (vergl. [1]) En-in **10** eröffnet; b) andererseits werden aus der *cis*-Verbindung **3** bevorzugt die beiden En-ine **11** und **12** mit trisubstituierten Doppelbindungen gebildet, während bei der Umwandlung der *trans*-Verbindung **4** die Produkte **10** und **13** mit tetrasubstituierten Ringdoppelbindungen vorherrschen, was auf einen

zum grösseren Teil stereospezifischen Verlauf der Eliminierungsreaktion zwischen C(1) und C(2) in **3** und **4** schliessen lässt<sup>7)</sup>.

Die oben erwähnte zweite Beobachtung kann zur Ableitung der Konfiguration der Ringdoppelbindung in **10** und **13** verwendet werden, falls die Richtung der Stereospezifität (*syn* oder *anti*)<sup>8)</sup> bekannt ist und die Produktbildung unter dieser Bedingung der kinetischen Kontrolle unterliegt.

Für die kinetische Kontrolle ist ein Nachweis nötig, da vom En-in **10** (mit tetrasubstituierter Doppelbindung) in beiden Reaktionen nur ein Stereoisomeres gefunden wurde. Von den En-inen **11** und **12** (mit trisubstituierter Doppelbindung) wurden aber beide Isomere und in beiden Reaktionen (vgl. *Tab. 1*) in unterschiedlicher Verteilung gefunden, welche sich auch bei Verlängerung der Behandlungsdauer nur geringfügig veränderte. Die Ausbildung der trisubstituierten Doppelbindung in **11** und **12** muss also kinetisch kontrolliert sein. Es ist somit auch wahrscheinlich, dass die tetrasubstituierte Doppelbindung in **10** ebenfalls unter kinetischer Kontrolle entstanden ist.

Die Ableitung der Richtung der Stereospezifität (*syn* oder *anti*) bei der Ausbildung der tetrasubstituierten Doppelbindung in **10** und **13** bringt folgende Probleme mit sich: Obwohl die einfache Wasserabspaltung an konformativ fixierten 6-gliedrigen Hydroxyverbindungen mit Phosphoroxychlorid in Pyridin gewöhnlich als *anti*-spezifisch gehalten wird [11], ist die Übertragung dieses Befundes auf unsere Fälle nicht ohne weiteres zulässig. Die folgenden zwei Vorbehalte müssen angebracht werden: a) Die gefundenen Umwandlungen könnten nicht einer einfachen Wasserabspaltung zwischen C(1) und C(2) in **3** und **4** entsprechen, da sie ja von einer weiteren Reaktion, der Umwandlung der Acetylgruppe in eine Äthynyl- bzw. Chlorvinylgruppe begleitet sind und daher vielleicht mit umgekehrter Stereospezifität verlaufen; b) die an 6-gliedrigen Ringsystemen gefundene *anti*-Spezifität könnte im Bereich der mittleren und grossen Ringe durchaus von *syn*-spezifischen Anteilen begleitet, wenn nicht sogar abgelöst sein, wie dies bei anderen Eliminierungsreaktionen [12] bekannt ist.

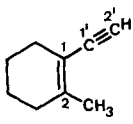
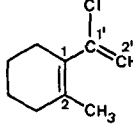
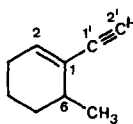
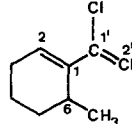
Was den ersten Vorbehalt anbetrifft, haben wir die Phosphoroxychlorid/Pyridin-Reaktion am 6-Ringsystem mit den gleichen funktionellen Gruppen an beiden Diastereomeren untersucht; diese Resultate werden im folgenden Abschnitt (3.2) behandelt. Unsere Argumente betreffend den zweiten Vorbehalt werden in Abschnitt 3.3 gebracht.

3.2. *Reaktion von cis- und trans-1-Acetyl-2-methyl-1-cyclohexanol (8 und 9)*. Der Umsatz der 6-gliedrigen *cis*- und *trans*-Hydroxyketone **8** und **9** mit Phosphoroxychlorid in Pyridin lieferte die in *Tabelle 2* aufgeführten Produktgemische.

7) Diese Aussage ist unabhängig von einer Schlussfolgerung über den speziellen Mechanismus dieser Eliminierung.

8) Als *syn*- bzw. *anti*-spezifisch bezeichnen wir hier – wie auch bei den analogen 6-Ringverbindungen – die beiden Alternativwege der Ausbildung der tetrasubstituierten Doppelbindung. Somit führt die *syn*-spezifische Umwandlung von den *trans*-Edukten (1*R*,2*S*/1*S*,2*R*) zu den 1(*Z*)-Produkten bzw. von den *cis*-Edukten (1*R*,2*R*/1*S*,2*S*) zu den 1(*E*)-Produkten und die *anti*-spezifische von den *trans*-Edukten zu den 1(*E*)-Produkten bzw. von den *cis*-Edukten zu den 1(*Z*)-Produkten. Eine Entscheidung betreffend die *syn*- oder *anti*-Spezifität der Ausbildung der trisubstituierten Doppelbindungen ist in unseren Verbindungen nicht möglich, so dass dieser zwar interessante, im Zusammenhang mit unserer Problemstellung aber nicht bedeutende Aspekt hier nicht behandelt wird.

Tabelle 2. Produkte der Phosphoroxchlorid-Reaktion der diastereomeren 1-Acetyl-2-methyl-1-cyclohexanole **8** und **9**<sup>a)</sup><sup>b)</sup>

PRODUKTE EDUKTE				
<b>8</b> ( <i>cis</i> )	Spuren (ca. 2%)	-	8	: 2
<b>9</b> ( <i>trans</i> )	6	: 3	: 1	-

a) Reaktionsdauer bei **8** 30 Min., bei **9** 3 Std.; Ausbeuten an rohem Produktgemisch aus **8** 50%, aus **9** 43%.

b) Produktzusammensetzungen aus anal. GC., bestätigt durch <sup>1</sup>H-NMR.-Analyse.

Die En-ine **14** und **16** sind bekannt [7] [13]; die Konstitution der Monochlorverbindungen **15** und **17** wurde aus ihren spektroskopischen Daten in ähnlicher Weise wie in Abschnitt 3.1 für **13** abgeleitet (vgl. exper. Teil). Offensichtlich ist auch hier die Eliminierungsreaktion stereospezifisch, denn aus dem *cis*-Hydroxyketon **8** bilden sich fast ausschliesslich Produkte (**16** und **17**) mit einer trisubstituierten Ringdoppelbindung, während das *trans*-Hydroxyketon **9** hauptsächlich in Produkte (**14** und **15**) mit einer tetrasubstituierten Ringdoppelbindung übergeht. Da im Falle des 6-Ringsystems aus Spannungsgründen nur Produkte mit *E*-Konfiguration an der Ringdoppelbindung gebildet werden können, muss hier auf einen *anti*-spezifischen Verlauf der Ausbildung mindestens der tetrasubstituierten Doppelbindung bei der Wasserabspaltung durch Phosphoroxchlorid/Pyridin geschlossen werden.

Aus der Tatsache, dass die *anti*-Spezifität dieser Eliminierung derjenigen entspricht, welche bei anderen 6-Ringsystemen gefunden wurde [11] schliessen wir, dass die zusätzlichen Umwandlungen der Acetyl- in eine Äthynyl- bzw. Chlorvinylgruppe die Richtung der Stereospezifität bei der Ausbildung der tetrasubstituierten Doppelbindung nicht beeinflusst. Die Art und Weise sowie die offensichtliche Stereospezifität der Bildung der Chlorvinyl-Verbindungen **13**, **15** und **17** sind noch unbekannt.

3.3. *Schlussfolgerungen bezüglich der Konfiguration von 10 und 13.* In den Abschnitten 3.1 und 3.2 wurde gezeigt, dass die Ausbildung der tetrasubstituierten Doppelbindung ausgehend von 1-Acetyl-2-methyl-1-cycloalkanolen mit Phosphoroxchlorid in Pyridin im 12-gliedrigen Ring vorwiegend stereospezifisch verläuft, dass sie der kinetischen Kontrolle unterliegt und dass die gleiche Reaktion im 6-Ringsystem vorwiegend *anti*-stereospezifisch ist, ohne dass die zusätzlichen Umwandlungen der Acetylgruppe eine Rolle spielen. Für die Ableitung der Doppelbindungskonfiguration in **10** und **13** ist es also nur noch nötig abzuklären, ob die Richtung der Stereo-

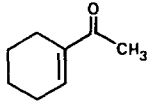
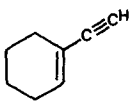
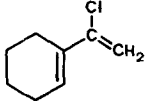
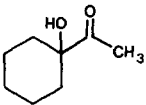
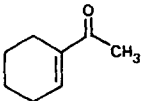
spezifität beim Übergang vom 6-Ring- zum 12-Ringsystem die umgekehrte sein könnte.

Ohne diesbezügliche eigene Versuche durchgeführt zu haben, können wir die folgenden Argumente gegen eine solche Umkehr angeben: Günstige Bedingungen für eine bevorzugte (selten jedoch vollständige) *syn*-Spezifität sind die mit starken Basen induzierten Eliminierungen von Ammonium- und Sulfoniumgruppen in apolaren Lösungsmitteln, welche bevorzugt nach *Hofmann*-Orientierung verlaufen [11] [12] [14]. In unserem Fall der bevorzugten *Saytzeff*-orientierten Ausbildung der Ringdoppelbindung in **10** und **13** aus **4** sind keine dieser Bedingungen erfüllt. Da in anderen, auch mittleren und grossen Ringsystemen im Falle der Nichterfüllung von auch nur einigen dieser Bedingungen vorwiegend *anti*-Eliminierung festgestellt wurde [12], schliessen wir, dass auch die Bildung von **10** und **13** aus **4** der «*anti*-Regel» [11] gehorcht.

Nach diesen Argumenten ordnen wir den tetrasubstituierten Doppelbindungen in **10** und **13** die *E*-Konfiguration zu. Daraus schliessen wir, dass sich die Methyl- und Äthynylgruppen in dem aus **10** hergestellten Epoxid **B** in der für eine [1,5]-Wasserstoffverschiebung günstigen *cis*-Lage (vgl. [1]) befinden.

**4. Weitere Reaktionen mit Phosphoroxychlorid in Pyridin.** - Um einen vorläufigen Einblick über den Reaktionsverlauf der Umwandlung carbocyclischer Hydroxyketone in En-ine, insbesondere über die dazu notwendigen strukturellen Voraussetzungen zu erhalten, haben wir die in *Tabelle 3* zusammengefassten Reaktionen ausgeführt.

Tabelle 3. Produkte der Phosphoroxychlorid-Reaktion von 1-Acetyl-1-cyclohexanol (**18**) und 1-Acetyl-1-cyclohexen (**19**)<sup>a)</sup><sup>b)</sup><sup>c)</sup>

PRODUKTE						
EDUKTE	Reaktionsdauer	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>		
	Std.					
 <b>18</b>	0,5	2	:	6	:	2
	4	-	:	6	:	4
 <b>19</b>	0,5	4	:	5	:	1
	4	-	:	8	:	2

a) Die Verbindungen **18** [15], **19** [16], **20** [17] und **21** [18] sind bekannt.

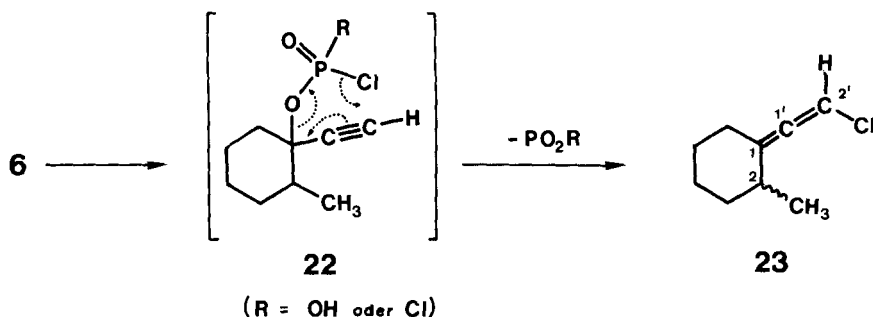
b) Die Ausbeuten an rohem Produktgemisch nach 0,5 Std. Reaktionsdauer betragen ca. 65% aus **18** und ca. 60% aus **19**. Die Angaben nach 4 Std. stammen aus anal. GC.-Untersuchungen.

c) Produktzusammensetzungen aus anal. GC., bestätigt durch <sup>1</sup>H-NMR.-Analyse.



Der Umsatz von **18** führte nach kurzer Reaktionsdauer zu einem Gemisch von 1-Acetyl-1-cyclohexen (**19**), 1-Äthynyl-1-cyclohexen (**20**) und 1-(1'-Chlorvinyl)-1-cyclohexen (**21**). Beim weiteren Verbleiben unter den Reaktionsbedingungen verschwand **19** vollständig. Die daraus abgeleitete Vermutung, dass das ungesättigte Keton **19** ein mögliches Zwischenprodukt für die Bildung von **20** und **21** darstellen könnte, wurde durch den Umsatz von reinem **19** bestätigt, welches nach kurzer Reaktionsdauer teilweise, nach längerer jedoch vollständig in **20**<sup>9)</sup> und **21** übergeht. Ob **19** das einzige Zwischenprodukt dieser Umwandlungen darstellt, oder ob **20** und **21** auf getrennten Wegen aus **18** entstanden, kann mit diesen vorläufigen Daten nicht entschieden werden. Festgestellt wurde nur, dass **20** durch Behandlung mit Pyridinhydrochlorid, welches unter den Umwandlungsbedingungen sicher vorhanden ist, nicht in **21** übergeht und dass **21** in siedendem Pyridin keine Tendenz zeigt, unter HCl-Abspaltung ins En-in **20** überzugehen<sup>10)</sup>. Auf die Notwendigkeit einer Aktivierung der Carbonylgruppe durch die konjugierte Doppelbindung für die beobachteten Umwandlungen in eine Äthynyl- bzw. Chlorvinylgruppe kann mit einiger Wahrscheinlichkeit aus der Tatsache geschlossen werden, dass Acetylcyclohexan unter den gleichen Bedingungen zu 57% zurückgewonnen wurde, ohne von einem anderen fassbaren Produkt begleitet zu sein.

In diesen Zusammenhang haben wir auch die bekannte [7] [13] Reaktion der diastereomeren Äthynylcarbinole **6** und **7** mit Phosphoroxychlorid in Pyridin wiederholt. Neben den beschriebenen Produkten, den En-inen **14** und **16** (Verhältnis 4:5 aus **6** bzw. 8:2 aus **7**) haben wir dabei zwei neue Verbindungen beobachtet: Aus **6** entstand in geringer Ausbeute 1-(2'-Chlorvinyliden)-2-methylcyclohexan (**23**) und aus **7** Spuren der Chlorvinylverbindung **15**.



Die Konstitution des massenspektroskopisch als Monochlorderivat erkannten Nebenproduktes **23** ergab sich aus dem IR.-Spektrum (Allen-Bande bei  $1960\text{ cm}^{-1}$ , Vinylchlorid-Bande bei  $740\text{ cm}^{-1}$ ) und aus dem  $^1\text{H-NMR}$ .-Spektrum (Einprotonenmultiplett bei  $\delta = 6,1\text{--}5,8\text{ ppm}$  für das Allenproton, Dreiprotonendublett bei  $\delta = 1,1\text{ ppm}$  für die Methylgruppe an C(2)). Der Vergleich dieser Daten mit denen ähnlich substituierter Allene [19] [20] bestätigt diese Zuordnung.

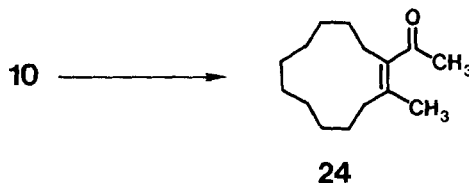
<sup>9)</sup> Die Umwandlung von **19** in **20** durch Reaktion mit Phosphorpentachlorid und anschliessender Basenbehandlung ist bekannt [15].

<sup>10)</sup> Unter diesen Bedingungen wandelte sich **21** zu etwa 30% in das Keton **19** um, dies möglicherweise unter dem Einfluss von etwas Wasser im Reaktionsmedium.

Für Bildung von **23** aus dem Äthynyl-carbinol **6** ist - in Analogie zu den Umwandlungen von Äthynyl-carbinolen mit Thionylchlorid in Pyridin [19] [21] - eine Propargyl-Allen-Umlagerung des intermediären Phosphorylesters **22** anzunehmen. Diese Umwandlung kann als Hinweis für das postulierte [11] Auftreten von reaktiven Phosphorylestern beim Umsatz von Hydroxyverbindungen mit Phosphoroxchlorid gewertet werden.

**5. Synthese von 1-Acetyl-2-methyl-1 (*E*)-cyclododecen (**24**).** - Infolge der in Abschnitt 3.1 beschriebenen «doppelten» Wasserabspaltung ist die in der Einleitung erwähnte wohlriechende Acetylverbindung **D** (= **24**) aus den Hydroxyketonen **3** oder **4** nicht zugänglich.

Die Synthese von **24** gelang schliesslich in guter Ausbeute durch quecksilberionenkatalysierte Wasseranlagerung an die Dreifachbindung des En-ins **10**. Das Produkt **24** war in allen Eigenschaften mit der auf anderem Wege als Nebenprodukt [2] erhaltenen Acetylverbindung identisch. Da unter den milden Bedingungen der erwähnten Wasseranlagerung eine vollständige Konfigurationsumkehr der an der Reaktion unbeteiligten Ringdoppelbindung unwahrscheinlich ist, ordnen wir dieser die *E*-Konfiguration zu, entsprechend der oben abgeleiteten *E*-Konfiguration der Ringdoppelbindung des Vorläufers **10**.



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.** - Siehe [1] [2].

**2. Elementaranalysen.** - Die in unserem Mikrolaboratorium gefundenen Analysenwerte für C, H und Cl der meisten hier beschriebenen neuen Verbindungen stimmen innerhalb von 0,4% mit den berechneten überein. Die Ausnahmen sind: **13** (C-Wert um 1,7% zu niedrig); **17** (C-Wert um 1,1% zu niedrig, Cl-Wert um 1,6% zu hoch).

**3. Synthesen der *cis*- und *trans*-1-Acetyl-2-methyl-1-cycloalkanole **3**, **4**, **8** und **9**.** - 3.1. *Wasseranlagerung an 1-Äthynyl-2-methyl-1-cyclododecanol (2A/B)*. Eine Lösung von 20,0 g (92,3 mmol) HgO und 50 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 400 ml Wasser wurde mit 49,4 g (222,5 mmol) (*ca.* 1:1)-Diastereomergemisch **2A/B** [1], gelöst in 250 ml Aceton unter Rühren versetzt, 1 Std. unter Rückfluss erhitzt, das Aceton abgezogen, die wässrige Suspension 3mal mit je 200 ml Äther extrahiert, die vereinigten Ätherphasen mit gesättigter wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung geschüttelt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft: 32,6 g (*ca.* 60%) gelboranges, mit Kristallen durchsetztes Öl. Die fraktionierte Kristallisation aus Petroläther (30-60°) ergab 6,6 g (12%) *trans*-1-Acetyl-2-methyl-1-cyclododecanol (**4**) als farblose Nadeln vom Smp. 95° und 3,7 g (7%) *cis*-1-Acetyl-2-methyl-1-cyclododecanol (**3**) als weisses Pulver vom Smp. 66°, nach zwei weiteren Kristallisationen als farblose Rhomben vom Smp. 69°.

**Eigenschaften von 3.** IR. (CCl<sub>4</sub>): 3480<sub>w</sub> (OH); 2935<sub>s</sub>; 2865<sub>m</sub>; 1705<sub>s</sub> (C=O); 1470<sub>m</sub>; 1360<sub>m</sub>. - <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3,48/<sub>s</sub>, 1 H (OH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 2,18/<sub>s</sub>, 3 H (CH<sub>3</sub>CO); 2,1-1,0/<sub>m</sub> mit starker Spitze bei 1,40, 21 H (H-C(2), 2 H-C(3) bis 2 H-C(12)); 0,77/<sub>d</sub>, *J* = 7, 3 H (CH<sub>3</sub>-C(2)). - MS.: 240/5 (*M*); 197/100 (*M*-CH<sub>3</sub>CO); 109/10; 97/17; 83/17; 69/15; 55/26; 43/55 (CH<sub>3</sub>CO). - C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (240,39).

**Eigenschaften von 4.** IR. (CCl<sub>4</sub>): 3480<sub>w</sub> (OH); 2935<sub>s</sub>; 2860<sub>m</sub>; 1705<sub>s</sub> (C=O); 1470<sub>m</sub>; 1355<sub>m</sub>. - <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3,83/<sub>s</sub>, 1 H (OH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 2,17/<sub>s</sub>, 3 H (CH<sub>3</sub>CO); 2,1-1,0/<sub>m</sub> mit starker Spitze bei 1,42, 21 H (H-C(2), 2 H-C(3) bis 2 H-C(12)); 0,82/<sub>d</sub>, *J* = 7, 3 H (CH<sub>3</sub>-C(2)). - MS.: 240/5 (*M*); 197/100 (*M*-CH<sub>3</sub>CO); 109/14; 97/23; 95/20; 83/24; 69/24; 55/44; 43/65 (CH<sub>3</sub>CO). - C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (240,39).

**3.2. Äthinylierung von 2-Methylcyclohexanon (5).** Eine Lösung von 89,7 g (0,8 mol) **5** in 200 ml trockenem Tetrahydrofuran wurde im Verlaufe von 45 Min. unter Rühren zu einer Suspension von 1,2 mol Natriumacetylid (aus 27,6 g (1,2 mol) Natriumdraht und Acetylen nach [22]) in 500 ml flüssigen Ammoniak getropft und das Ammoniak über Nacht abgedampft. Der gelbe Rückstand wurde mit 300 g Eis versetzt, diese Suspension mit 50proz. wässriger Schwefelsäure angesäuert, die Tetrahydrofuranphase abgetrennt, die wässrige Phase 3mal mit je 100 ml Äther extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der bräunliche, ölige Rückstand wurde über eine 10 cm-Vigreuxkolonne bei 70-72°/11 Torr destilliert und ergab 88,7 g (80%) Gemisch aus 56% *cis*-1-Äthynyl-2-methyl-1-cyclohexanol (**6**) und 44% *trans*-1-Äthynyl-2-methyl-1-cyclohexanol (**7**) (Mengenverhältnis aus den Signalthöhen der Äthynylprotonen im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum abgeleitet). Bei 0° schieden sich aus dem Öl Kristalle ab, die aus Petroläther (30-60°) umkristallisiert wurden: 27,8 g *cis*-1-Äthynyl-carbinol **6** als weisse Nadeln vom Smp. 55° (nach [6]: 56-57°). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3615<sub>m</sub> (OH); 3320<sub>s</sub> (H-C≡); 2940<sub>s</sub>; 1215<sub>s</sub>; 1030<sub>s</sub>. - <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 2,6-0,9/<sub>m</sub>, darunter 2,32/<sub>s</sub>, 1 H (H-C≡) und 1,02/<sub>d</sub>, *J* = 6, 3 H (CH<sub>3</sub>-C(2)). - <sup>13</sup>C-NMR. (25,2 MHz, d<sub>6</sub>-Aceton): 85,5/<sub>d</sub> × *m*, <sup>2</sup>*J*<sub>H-C(2)/C(1)}</sub> = 50, Linienbreiten (mit *syn*clinalen <sup>3</sup>*J*-Kopplungen) = 15 Hz (C(1')); 74,3/<sub>s</sub> (C(1)); 72,4/<sub>d</sub> (C(2)); 42,7/<sub>d</sub> (C(2)); 41,2/<sub>t</sub>; 32,4/<sub>t</sub>; 25,9/<sub>t</sub>; 24,4/<sub>t</sub>; 16,3/<sub>q</sub> (CH<sub>3</sub>-C(2)). - MS.: 138/6 (*M*); 137/7; 123/39 (*M*-CH<sub>3</sub>); 109/48; 95/100; 81/73; 68/98. - C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O (138,21).

Aus dem filtrierten Öl der Zusammensetzung **6/7** = 3:7 durch präp. GC. (Carbowax, 155°) *trans*-1-Äthynyl-carbinol **7** als farbloses Öl abgetrennt. - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3615<sub>m</sub> (OH); 3320<sub>s</sub> (H-C≡); 2940<sub>s</sub>; 960<sub>s</sub>. - <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 2,28/<sub>s</sub>, 1H (H-C≡); 2,1-0,9/<sub>m</sub>, darunter 1,80/<sub>s</sub>, 1H (OH) und 1,04/<sub>s</sub>, *J* = 6, 3H (CH<sub>3</sub>-C(2)). - <sup>13</sup>C-NMR. (25,2 MHz, d<sub>6</sub>-Aceton): 89,2/<sub>d</sub> × *m*, <sup>2</sup>*J*<sub>H-C(2)/C(1)}</sub> = 50, Linienbreiten (nur *syn*clinalen <sup>3</sup>*J*-Kopplungen) = 7 (C(1')); 71,2/<sub>d</sub> (C(2)); 68,6/<sub>s</sub> (C(1)); 40,9/<sub>d</sub> (C(2)); 39,5/<sub>t</sub>; 29,3/<sub>t</sub>; 25,3/<sub>t</sub>; 21,2/<sub>t</sub>; 16,2/<sub>q</sub> (CH<sub>3</sub>-C(2)). - MS.: 138/7 (*M*); 137/6; 123/30 (*M*-CH<sub>3</sub>); 108/31; 95/66; 81/57; 68/100. - C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O (138,21).

**3.3. Wasseranlagerung an *cis*-1-Äthynyl-2-methyl-1-cyclohexanol (6).** Zu einer Lösung von 1,51 g (7 mmol) HgO in 70 ml 5proz. wässriger Schwefelsäure und 55 ml Aceton wurde im Verlaufe von 6 Std. unter Rückfluss und Rühren eine Lösung von 9,66 g (70 mmol) **6** in 55 ml Aceton getropft. Das Aceton wurde abgedampft, die wässrige Phase mit 150 ml Äther extrahiert, die Ätherphase mit gesättigter wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung geschüttelt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingedampft und der gelbe, ölige Rückstand im Kugelrohr bei 100°/11 Torr destilliert: 10,13 g (93%) *cis*-1-Acetyl-2-methyl-1-cyclohexanol (**8**) als farbloses Öl. - IR. (Film): 3460<sub>s</sub> (OH); 2930<sub>s</sub>; 2860<sub>s</sub>; 1700<sub>s</sub> (C=O). - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz; CCl<sub>4</sub>): 3,2/<sub>br. s.</sub>, 1 H (OH); 2,2/<sub>s</sub>, 3 H (CH<sub>3</sub>CO); 2,1-1,1/<sub>m</sub>, 9 H (H-C(2), 2 H-C(3) bis 2 H-C(6)); 0,9/<sub>d</sub>, *J* = 6, 3 H (CH<sub>3</sub>-C(2)). - MS.: 156/2 (*M*); 138/4 (*M*-H<sub>2</sub>O); 123/5 (*M*-H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>); 113/100 (*M*-CH<sub>3</sub>CO); 95/95 (*M*-CH<sub>3</sub>CO-H<sub>2</sub>O); 69/37; 43/84 (CH<sub>3</sub>CO). - C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (156,23).

**3.4. Wasseranlagerung an das Gemisch der *cis*- und *trans*-1-Äthynyl-2-methyl-1-cyclohexanole (6 und 7).** 5,52 g (40 mmol) des Gemisches von **6/7** = 3:7 aus Experiment 3.2 wurden in der im Experiment 3.3 beschriebenen Weise behandelt und lieferten nach Auftrennung durch präp. GC. (Carbowax, 195°) 3,34 g (54%) *trans*-1-Acetyl-2-methyl-1-cyclohexanol (**9**) und 0,99 g (16%) *cis*-1-Acetyl-2-methyl-1-cyclohexanol (**8**) als farblose Öle.

**Eigenschaften von 9.** IR. (Film): 3480<sub>s</sub> (OH); 2940<sub>s</sub>; 2860<sub>s</sub>; 1705<sub>s</sub> (C=O). - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): 3,6/<sub>s</sub>, 1 H (OH); 2,2/<sub>s</sub>, 3 H (CH<sub>3</sub>CO); 2,0-1,1/<sub>m</sub>, 9 H (H-C(2), 2 H-C(3) bis 2 H-C(6)); 0,7/<sub>d</sub>, *J* = 6, 3 H (CH<sub>3</sub>-C(2)). - MS.: 157/0,4; 156/0,2 (*M*); 138/2 (*M*-H<sub>2</sub>O); 123/3 (*M*-H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>); 113/99 (*M*-CH<sub>3</sub>CO); 95/100 (*M*-H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>CO); 69/21; 43/33 (CH<sub>3</sub>CO). - C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (156,23).

**4. Reaktionen der 1-Acetyl-2-methyl-1-cycloalkane 3, 4, 8 und 9 mit Phosphoroxchlorid in Pyridin.** - 4.1. *Allgemeine Vorschrift für die Reaktionen mit Phosphoroxchlorid in Pyridin.* Eine Lösung von 10 mmol der jeweils angegebenen Verbindung in 10 ml Pyridin wurde bei ca. 70-90°

tropfenweise und unter Rühren mit einer Lösung von 20 mmol  $\text{POCl}_3$  in 10 ml Pyridin im Verlaufe von 10 Min. versetzt, unter Rückfluss ( $116^\circ$ ) erhitzt bis in entnommener und separat aufgearbeiteter kleinen Probe durch anal. GC. (Emulphor,  $80$ - $150^\circ$ ) keine Ausgangssubstanz mehr feststellbar war, abgekühlt, auf Eis gegossen, in der Kälte mit konz. Salzsäure (ca. 20 ml) angesäuert und mit 100 ml Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde mit gesättigter wässriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung geschüttelt, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, eingedampft und dem jeweils beschriebenen Reinigungsverfahren unterworfen bzw. das Mengenverhältnis der Produkte mit den jeweils angegebenen analytischen Methoden bestimmt.

4.2. *Reaktion von cis-1-Acetyl-2-methyl-1-cyclododecanol (3) mit  $\text{POCl}_3$  in Pyridin.* Aus 1,2 g (5 mmol) **3** wurden nach Vorschrift 4.1 (1 Std. unter Rückfluss) und Kugelrohrdestillation bei  $90^\circ/0,01$  Torr 0,69 g (68%) farbloses Öl erhalten, das nach  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse und anal. GC. (Emulphor,  $120^\circ$ ) ein Gemisch aus 1-Äthynyl-12-methyl-1(Z)-cyclododecen (**12**), 1-Äthynyl-12-methyl-1(E)-cyclododecen (**11**) und 1-Äthynyl-2-methyl-1(E)-cyclododecen (**10**) im ungefähren Verhältnis von 7:2:1 darstellt. - Eigenschaften von **10**, **11** und **12** siehe [1].

Aus einem entsprechenden Experiment, jedoch mit 13 Mol-Äquiv.  $\text{POCl}_3$  bezüglich **3** und 18 Std. Erhitzen unter Rückfluss wurde ein Rohgemisch gleicher Zusammensetzung ( $^1\text{H-NMR}$ .) wie oben erhalten.

4.3. *Reaktion von trans-1-Acetyl-2-methyl-1-cyclododecanol (4) mit  $\text{POCl}_3$  in Pyridin.* Aus 2,4 g (10 mmol) **4** wurden nach Vorschrift 4.1 (2 Std. unter Rückfluss) 1,40 g (ca. 68%) gelbes Öl erhalten, das nach  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse und anal. GC. (Emulphor,  $140^\circ$ ) ein Gemisch aus 1-Äthynyl-12-methyl-1(Z)-cyclododecen (**12**), 1-Äthynyl-12-methyl-1(E)-cyclododecen (**11**), 1-Äthynyl-2-methyl-1(E)-cyclododecen (**10**) und 1-(1'-Chlorvinyl)-2-methyl-1(E)-cyclododecen (**13**) im ungefähren Verhältnis von 1:1:6:2 darstellt. Durch Kugelrohrdestillation bei  $100^\circ/0,01$  Torr wurden 1,35 g farbloses Öl erhalten, 1,15 g davon lieferten nach präp. GC. (Carbowax,  $185^\circ$ ) 76 mg (4%) **12**, 85 mg **11** (ca. 2%, da als Mischfraktion 5:2:3 mit **12** und **10**), 471 mg (27%) **10** und 176 mg (8%) **13**.

Aus einem entsprechenden Experiment, jedoch mit 13 Mol-Äquiv.  $\text{POCl}_3$  bezüglich **4** und 19 Std. Erhitzen unter Rückfluss wurde ein Rohgemisch gleicher Zusammensetzung ( $^1\text{H-NMR}$ .) wie oben erhalten.

*Eigenschaften von 13.* IR. (Film): 2930s; 2860s; 1620m (C=C); 1470m; 1447m; 882m ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ). -  $^1\text{H-NMR}$ . (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ): 5,4/s, 1H (H-C(2') trans zu Cl); 5,0/s, 1H (H-C(2') cis zu Cl)<sup>11</sup>; 2,5-1,9/m, 4H (2H-C(3), 2H-C(12)); 1,8/s, 3H ( $\text{CH}_3$ -C(2)); 1,8-0,9/m mit starker Spitze bei 1,4, 16H (2H-C(4) bis 2H-C(11)). - MS.: 242/11 (M mit  $^{37}\text{Cl}$ ); 240/33 (M mit  $^{35}\text{Cl}$ ); 225/5 (M -  $\text{CH}_3$ ); 205/29 (M - Cl); 116/31; 107/31; 95/40; 93/45; 91/45; 81/48; 79/43; 77/48; 67/37; 55/57; 41/100. -  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{Cl}$  (240,83).

4.4. *Reaktion von cis-1-Acetyl-2-methyl-1-cyclohexanol (8) mit  $\text{POCl}_3$  in Pyridin.* Aus 5,0 g (32,1 mmol) **8** wurden nach Vorschrift 4.1 (30 Min. unter Rückfluss) und Reinigung durch Kugelrohrdestillation bei  $100^\circ/30$  Torr 2,02 g (ca. 50%) farbloses Öl erhalten, das nach  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse und anal. GC. (Emulphor,  $80^\circ$ ) ein Gemisch aus 1-Äthynyl-6-methyl-1-cyclohexen (**16**) und 1-(1'-Chlorvinyl)-6-methyl-1-cyclohexen (**17**) im ungefähren Verhältnis 4:1 sowie ca. 2% 1-Äthynyl-2-methyl-1-cyclohexen (**14**) darstellt. Daraus wurde durch präp. GC (Carbowax,  $123^\circ$ ) ein nicht analysenreines Präparat von **17** als braunes Öl erhalten. - IR. (Film): 2940s; 2880s; 1640w (C=C); 1595m (C=C); 870m. -  $^1\text{H-NMR}$ . (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ): 6,20/t, J=4, 1H (H-C(2)); 5,30/s und 5,25/s, zusammen 2H (2H-C(2')); 2,9-1,2/m, 7H (H-C(6), 2H-C(3) bis 2H-C(5)); 1,10/d, J=7, 3H ( $\text{CH}_3$ -C(6)). -  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}$  (156,66).

4.5. *Reaktion von trans-1-Acetyl-2-methyl-1-cyclohexanol (9) mit  $\text{POCl}_3$  in Pyridin.* Aus 1,0 g (6,4 mmol) **9** wurden nach Vorschrift 4.1 (3 Std. unter Rückfluss) und Reinigung durch Kugelrohrdestillation bei  $90^\circ/25$  Torr 340 mg (ca. 43%) gelbes Öl erhalten, das nach  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse und anal. GC. (Emulphor,  $80^\circ$ ) ein Gemisch aus 1-Äthynyl-6-methyl-1-cyclohexen (**16**), 1-Äthynyl-2-methyl-1-cyclohexen (**14**) und 1-(1'-Chlorvinyl)-2-methyl-1-cyclohexen (**15**) im ungefähren Verhältnis von 1:6:3 darstellt, woraus durch präp. GC. (Carbowax,  $120^\circ$ ) **14** und **16** von **15** abgetrennt wurden.

*Eigenschaften von 15.* IR. (Film): 2930s; 2860s; 1660m (C=C); 1625s (C=C); 885s ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ). -  $^1\text{H-NMR}$ . (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ): 5,3/s, 1H (H-C(2') trans zu Cl); 5,0/s, 1H (H-C(2') cis zu Cl)<sup>11</sup>; 2,4-1,4/m mit starker Spitze bei 1,75, 11H (2H-C(3) bis 2H-C(6),  $\text{CH}_3$ -C(2)). - MS.: 158/21

<sup>11</sup>) Zuordnung der zwei H-C(2') nach [10].

(*M* mit  $^{37}\text{Cl}$ ); 156/65 (*M* mit  $^{35}\text{Cl}$ ); 143/4 (*M* mit  $^{37}\text{Cl}-\text{CH}_3$ ); 141/12 (*M* mit  $^{35}\text{Cl}-\text{CH}_3$ ); 121/86; 105/70; 93/73; 91/100; 79/73; 77/65. -  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}$  (156,66).

**5. Weitere Reaktionen mit Phosphoroxchlorid in Pyridin.** - 5.1. *Reaktion von 1-Acetyl-1-cyclohexanol (18) mit  $\text{POCl}_3$  in Pyridin.* Aus 1,42 g (10 mmol) **18** [15] wurden nach Vorschrift 4.1 (30 Min. unter Rückfluss) 0,74 g (ca. 65%) gelbes Öl erhalten, das nach anal. GC. (Emulphor, 80°) ein Gemisch aus 1-Äthynyl-1-cyclohexen (**20**), 1-(1'-Chlorvinyl)-1-cyclohexen (**21**) und 1-Acetyl-1-cyclohexen (**19**) im ungefähren Verhältnis von 6:2:2 darstellt. Daraus wurden durch präp. GC. (Carbowax, 130-180°) 194 mg (18%) **20**, 79 mg (6%) **21** und 65 mg (5%) **19** als farblose Flüssigkeiten isoliert.

*Eigenschaften von 21.* IR. (Film): 3045w; 2930s; 2860m; 2830m; 1640m; 1593s; 1450m; 1437m; 1200s; 870m; 852m; 704m. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CCl}_4$ , 100 MHz): 6,45-6,25/m, 1H (H-C(2)); 5,24/s und 5,19/s, zusammen 2 H (2 H-C(2')); 2,6-2,0/m, 4 H (2 H-C(3), 2 H-C(6)); 2,0-1,5/m, 4 H (2 H-C(4), 2 H-C(5)). - MS.: 144/9 (*M* mit  $^{37}\text{Cl}$ ); 142/22 (*M* mit  $^{35}\text{Cl}$ ); 107/57; 91/70; 79/100; 65/45; 51/62; 39/81. -  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Cl}$  (142,63).

Ca. 1 ml der Reaktionslösung wurde während insgesamt 4 Std. unter Rückfluss erhitzt und das Verhältnis von **20:21:19** nach verschiedenen Reaktionsdauern durch entnommene, separat aufgearbeitete kleine Proben (2 Tropfen Reaktionslösung mit ca. 1 ml 10proz. wässriger Salzsäure versetzt, mit ca. 2 ml Äther extrahiert) mit anal. GC. (Emulphor, 80°) bestimmt. Das Verhältnis **20:21:19** betrug a) nach 30 Min.: 0,63:0,21:0,16; b) nach 1 Std.: 0,65:0,28:0,07; c) nach 2 Std.: 0,65:0,34:0,01; d) nach 3 Std.: 0,64:0,36:0,00; e) nach 4 Std.: 0,64:0,36:0,00.

5.2. *Reaktion von 1-Acetyl-1-cyclohexen (19) mit  $\text{POCl}_3$  in Pyridin.* Aus 1,24 g (10 mmol) **19** [23] wurden nach Vorschrift 4.1 (30 Min. unter Rückfluss) 0,68 g (ca. 60%) gelbes Öl erhalten, das nach anal. GC. (Emulphor, 80°) und  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse ein Gemisch aus 1-Äthynyl-1-cyclohexen (**20**), 1-(1'-Chlorvinyl)-1-cyclohexen (**21**) und 1-Acetyl-1-cyclohexen (**19**) im ungefähren Verhältnis von 5:1:4 darstellt.

Ca. 1 ml der Reaktionslösung wurde in der in Experiment 5.1 beschriebenen Weise weiter erhitzt und das Produktverhältnis **20:21:19** bestimmt: a) nach 30 Min.: 0,50:0,09:0,41; b) nach 1 Std.: 0,74:0,17:0,09; c) nach 2 Std.: 0,80:0,20:0,00; d) nach 3 Std.: 0,81:0,19:0,00; e) nach 4 Std.: 0,80:0,20:0,00.

5.3. *Untersuchung des Verhaltens von 1-Äthynyl-1-cyclohexen (20) gegen Pyridinhydrochlorid.* Eine Lösung von 1,06 g (10 mmol) **20** und 3,45 g (30 mmol) Pyridinhydrochlorid in 20 ml Pyridin wurde 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Durch anal. GC. (Emulphor, 70°) wurden nach 30 Min. wie auch nach 1 Std. keine Veränderung festgestellt. Durch Aufarbeitung nach der Vorschrift 4.1 und Kugelrohrdestillation des gelben Rückstandes bei 90°/60 Torr wurden 0,59 g (56%) **20** als leicht gelbe Flüssigkeit zurückgewonnen.

5.4. *Untersuchung des Verhaltens von 1-(1'-Chlorvinyl)-1-cyclohexen (21) gegen Pyridin.* Eine Lösung von 50 mg (0,35 mmol) **21** in 0,7 ml Pyridin wurde 4 Std. unter Rückfluss erhitzt. Im anal. GC. (Emulphor, 80°) wurde schon nach 30 Min. ein zusätzlicher Pik für **19** festgestellt; das Verhältnis von **21:19**=0,7:0,3 blieb dann während der restlichen Versuchsdauer konstant.

5.5. *Reaktion von Acetylcyclohexan mit  $\text{POCl}_3$  in Pyridin.* Aus 6,30 g (50 mmol) Acetylcyclohexan wurden nach Vorschrift 4.1 (30 Min. unter Rückfluss) und Destillation der anfallenden gelben Flüssigkeit über eine 10 cm-Vigreuxkolonne bei 55-88°/38 Torr 3,62 g (57%) farblose Flüssigkeit erhalten, die nach  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse unverändertes Acetylcyclohexan darstellt. Es war keine tiefer-siedende Fraktion bemerkbar, welche Äthynylcyclohexan (Sdp. 131°/760 Torr [24]) hätte enthalten können.

5.6. *Reaktion von cis-1-Äthynyl-2-methyl-1-cyclohexanol (6) mit  $\text{POCl}_3$  in Pyridin.* Aus 1,0 g (7,24 mmol) **6** wurden nach Vorschrift 4.1 (1 Std. unter Rückfluss und Reinigung durch Kugelrohrdestillation bei 90°/25 Torr 549 mg (ca. 60%) farbloses Öl erhalten, das nach  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse und anal. GC. (Emulphor, 90°) ein Gemisch aus 1-Äthynyl-6-methyl-1-cyclohexen (**16**), 1-Äthynyl-2-methyl-1-cyclohexen (**14**) und 1-(2'-Chlorvinyliden)-2-methylcyclohexan (**23**) im ungefähren Verhältnis von 5:4:1 darstellt. Anreicherung von **16** und **14**, sowie Reinigung von **23** wurde durch präp. GC. (Carbowax, 125°) erreicht.

*Eigenschaften von 14* (ca. 85proz., enthält 15% **16**). IR. (Film): 3310s (H-C≡); 2935s; 2100m (C≡C); 1645w (C=). -  $^1\text{H-NMR}$ . (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ , Signale von **14** aus Gemisch): 2,85/s, 0,85 H (H-C≡); 2,4-1,0/m, ca. 11 H (2 H-C(3) bis 2 H-C(6)) darunter 1,90/s ( $\text{CH}_3-\text{C}(2)$ ). Darunter separat sichtbare Signale von **16**: 6,3-6,0/m, 0,15 H (H-C(2)); 2,65/s, 0,15 H (H-C≡); 1,15/d,  $J=7$  ( $\text{CH}_3-\text{C}(6)$ ). - MS.: 120/73 (*M*); 105/90 (*M*- $\text{CH}_3$ ); 91/100; 77/40. -  $\text{C}_9\text{H}_{12}$  (120,19).

*Eigenschaften von 16* (ca. 75proz., enthält 25% **14**). IR. (Film): 3310s (H-C≡); 2935s; 2100m (C≡C); 1625w (C=C). - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CCl<sub>4</sub>, Signale von **16** aus Gemisch): 6,3-6,0/m, 0,75 H (H-C(2)); 2,65/s, 0,75 H (H-C≡); 2,5-1,0/m, ca. 10 H (H-C(6), 2 H-C(3) bis 2 H-C(5)), darunter 1,15/d, J=7 (CH<sub>3</sub>-C(6)). Separat sichtbare Signale von **14**: 2,85/s, 0,25 H (H-C≡); 1,90/s, (CH<sub>3</sub>-C(2)). - MS.: 120/63 (M); 105/100 (M - CH<sub>3</sub>); 91/81; 77/50. - C<sub>9</sub>H<sub>12</sub> (120,19).

*Eigenschaften von 23*. IR. (Film): 2930s; 2860s; 1960m (C=C=C); 1220m; 740s. - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): 6,1-5,8/m, 1 H (H-C(2')); 2,7-0,9/m, 12 H (H-C(2), 2 H-C(3) bis 2 H-C(6)) darunter 1,1/d, J=6 (CH<sub>3</sub>-C(2)). - MS.: 158/16 (M mit <sup>37</sup>Cl); 156/48 (M mit <sup>35</sup>Cl); 121/74; 105/68; 93/92; 91/92; 79/100. - C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl (156,66).

5.7. Reaktion von trans-1-Äthynyl-2-methyl-1-cyclohexanol (**7**) mit POCl<sub>3</sub> in Pyridin. Aus 1,0 g (7,24 mmol) **7** (93proz., enthält 7% **6**) wurden nach Vorschrift 4.1 (50 Min. unter Rückfluss) und Reinigung durch Kugelrohrdestillation bei 90°/25 Torr 702 mg (79%) farbloses Öl erhalten, das nach <sup>1</sup>H-NMR-Analyse und anal. GC. (Emulphor, 80°) ein Gemisch aus 1-Äthynyl-6-methyl-1-cyclohexen (**16**) und 1-Äthynyl-2-methyl-1-cyclohexen (**14**) im ungefähren Verhältnis von 1:4 darstellt, das Spuren (ca. 2%) von 1-(1'-Chlorvinyl)-2-methyl-1-cyclohexen (**15**) enthält.

6. Wasseranlagerung an 1-Äthynyl-2-methyl-1(E)-cyclododecen (**10**). - Eine Lösung von 22 mg (0,1 mmol) HgO in 10 ml 5proz. wässriger Schwefelsäure und 8 ml Aceton wurde mit einer Lösung von 204 mg (1 mmol) **10** in 8 ml Aceton unter Rühren tropfenweise versetzt und 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das Aceton wurde abgezogen, die wässrige Suspension 2mal mit je 20 ml Äther extrahiert, die vereinigten Ätherphasen mit gesättigter wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung geschüttelt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingedampft und der gelbe, ölige Rückstand durch präp. DC. (Kieselgel, Hexan/Äther 1:1, UV 254) gereinigt. Die Bande vom Rf 0,53-0,76 wurde mit Chloroform eluiert, eingedampft und der leicht gelbe, ölige Rückstand lieferte durch Destillation im Kugelrohr bei 90°/0,01 Torr 206 mg (94%) 1-Acetyl-2-methyl-1(E)-cyclododecen (**24**) als farbloses Öl mit weihrauchartigem Geruch, dessen UV-, IR.- und <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren mit den in [2] beschriebenen übereinstimmen.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Karpf & A. Dreiding, Helv. 60, 3045 (1977).
- [2] M. Karpf & A. Dreiding, Helv. 58, 2409 (1975).
- [3] A. Niggli, R. Grieb & R. Moor, unveröffentlichte Resultate.
- [4] A. Kamernitzky & A. Akhrem, Tetrahedron 18, 705 (1962) und dort zitierte Beispiele.
- [5] J. Billimoria, J. chem. Soc. 1953, 2626.
- [6] I. Nazarov, A. Kamernitzky & A. Akhrem, J. gen. Chemistry USSR 28, 1511 (1958); M. Batuev, A. Akhrem, A. Matveva, A. Kamernitzky & I. Nazarov, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 120, 779 (1958), vgl. Chem. Abstr. 52, 19977d (1958).
- [7] J. Schlaumann & E. Havinga, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 80, 1101 (1961).
- [8] C. Kingsbury & M. Jordan, J. chem. Soc., Perkin II 1977, 364.
- [9] L. Delbaere, M. James & R. Lemieux, J. Amer. chem. Soc. 95, 7866 (1973).
- [10] U. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon & S. Sternhell, Tetrahedron 25, 691 (1969).
- [11] W. Saunders & A. Cockerill, 'Mechanisms of Elimination Reactions', J. Wiley 1973.
- [12] J. Sicher, Angew. Chem. 84, 177 (1972).
- [13] B. Lythgoe, T. Dawson, J. Dixon & P. Littlewood, J. chem. Soc. (C) 1971, 2352.
- [14] J. Sicher, M. Svoboda, M. Pánková & J. Závada, Collect. Czech. chem. Commun. 36, 3633 (1971).
- [15] N. Rabjohn, Org. Synth. Coll. Vol. 4, 13 (1963).
- [16] M. Mousseron & J. Julien, Bull. Soc. chim. 1946, 239.
- [17] J. Hamlet, H. Henbest & E. Jones, J. chem. Soc. 1951, 2652.
- [18] C. Hurd & R. Jones, J. Amer. chem. Soc. 56, 1924 (1934).
- [19] Y. Bhatia, P. Landor & S. Landor, J. chem. Soc. 1959, 24.
- [20] M. Roumestant & J. Gore, Bull. Soc. chim. France 1972, 598.
- [21] R. Evans, S. Landor & R. Taylor Smith, J. chem. Soc. 1963, 1506.
- [22] «Organikum», VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974, Seite 499.
- [23] J. Saunders, Org. Synth. Coll. Vol. 3, 22 (1955).
- [24] L. Brandsma, 'Preparative Acetylenic Chemistry', Elsevier 1971, Seite 113.