

## 9. Die Acylierung von Acetylenen mit $\beta,\gamma$ -ungesättigten Säurechloriden. Eine neue Synthese von 5-substituierten 2-Cyclopentenonen<sup>1)</sup>

von Martin Karpf

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

(10.X.83)

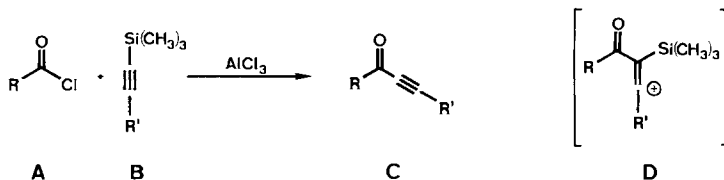
### The Acylation of Acetylenes with $\beta,\gamma$ -Unsaturated Acid Chlorides. A New Synthesis of 5-Substituted 2-Cyclopentenones

#### Summary

The acylation of acetylenes with  $\alpha,\alpha$ -disubstituted,  $\beta,\gamma$ -unsaturated acid chlorides under *Friedel-Crafts*-type conditions leads to 5-substituted 2-cyclopentenones. Phenols are formed with  $\beta,\gamma$ -unsaturated acid chlorides bearing at least one  $\alpha$ -H-atom. These transformations are explained by the intramolecular cyclization of the initially formed vinyl cation, which, in the cases of  $\alpha,\alpha$ -disubstituted acid chlorides, is followed by ring contraction. The reaction leading to 2-cyclopentenones is applied to the synthesis of some spiro[4.4]nona- and spiro[4.5]deca-2,6-dienones.

**1. Einleitung.** – Die Acylierung von trimethylsilylsubstituierten Acetylenen **B** mit aliphatischen und aromatischen Säurechloriden **A** führt unter *Friedel-Crafts* Bedingungen zu  $\alpha$ -acetylenischen Ketonen **C** [2] [3] (*Schema 1*). Bei dieser erstmals von *Birkofer et al.* [2] beschriebenen Reaktion wird angenommen, dass die mit  $\text{AlCl}_3$  aktivierte Carbonylfunktion von **A** die Dreifachbindung unter Ausbildung des siliciumstabilisierten Vinylkations **D** angreift. Die Rückausbildung der Dreifachbindung zu **C** aus **D** erfolgt dann unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan. Wir haben diese Reaktion bei der Untersuchung [4] [5] und Anwendung [6] [7] [8] der  $\alpha$ -Alkinon-Cyclisierung, einer

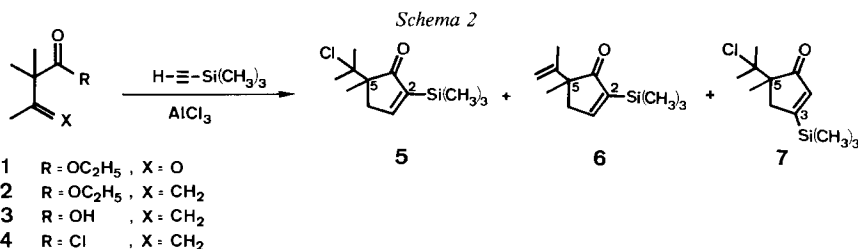
Schema 1



<sup>1)</sup> Teilweise vorgetragen an der Versammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 15. Oktober 1982 in Bern; als vorläufige Mitteilung erschienen in [1].

thermischen Umwandlung von  $\alpha$ -acetylenischen Ketonen zu 2-Cyclopentenonen, für die Synthese der Ausgangsverbindungen mehrfach verwendet. Beim Versuch, diese Reaktion auf  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Säurechloride zu übertragen, wurden je nach Säurechlorid anstelle der erwarteten  $\beta', \gamma'$ -ungesättigten  $\alpha$ -Alkinone 5-substituierte 2-Cyclopentenone oder Phenole isoliert [1]. Die Untersuchung dieser Umwandlungen sowie einige Anwendungsbeispiele der zu 2-Cyclopentenonen führenden Reaktion werden hier beschrieben.

**2. Die Acylierung von Acetylenen mit 3-Butensäurechloriden.** – Die Herstellung des Säurechlorides **4** (*Schema 2*) gelang ausgehend von 2,2-Dimethylacetessigsäure-äthylester (**1**) [9] durch Umsatz mit einer salzfreien Lösung von Methylentriphenylphosphoran [10] (für Anwendungsbeispiele vgl. auch [6]) zum bekannten 2,2,3-Trimethyl-3-butensäure-äthylester (**2**) [11]. Nach basischer Verseifung und nachfolgender Behandlung der Säure **3** mit  $\text{SOCl}_2$  konnte **4** in einer Ausbeute von 61% über alle drei Stufen isoliert werden. Lässt man eine Lösung von (Trimethylsilyl)acetylen und **4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu einer gerührten, auf  $-70^\circ$  gekühlten Suspension von  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zutropfen, so erhält man nach Aufwärmen auf  $-20^\circ$  und saurer Hydrolyse ein Gemisch<sup>2)</sup> von **5** (63%), **6** (8%) und **7** (13%), welches sich säulenchromatographisch in seine Komponenten trennen lässt.



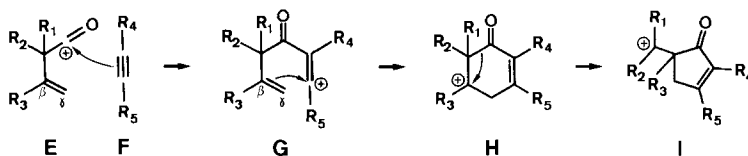
Die Gegenwart der 2-Cyclopentenoneinheit, angezeigt durch die IR-Banden im Bereich von  $1690$  und  $1580\text{ cm}^{-1}$  sowie UV-Absorptionsmaxima im Bereich von  $230\text{ nm}$  wird durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten bestätigt. So erscheint in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der  $\alpha$ -Trimethylsilylverbindungen **5** und **6** das Enon-H-Signal bei etwa  $7,7\text{ ppm}$ , dasjenige der  $\beta$ - $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Verbindung **7** bei etwa  $6,2\text{ ppm}$ . Die volle Substitution von C(5) in **5**, **6** und **7** ergibt sich einerseits aus der Multiplizität der C(5)-Signale in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ( $\delta$  im Bereich von  $52$ – $55\text{ ppm}$ ) sowie aus der Tatsache, dass die jeweils diastereotopen Protonen an C(4) ausser einer grossen geminalen Kopplung ( $19$ – $20\text{ Hz}$ ) nur eine kleine, zusätzliche Aufspaltung ( $2$ – $3\text{ Hz}$ ) durch das Enon-proton erfahren.

Die Bildung von **5**, **6** und **7** kann auf die Gegenwart der  $\beta, \gamma$ -Doppelbindung in der Acylkomponente **4** zurückgeführt werden und lässt sich mit dem in *Schema 3* (mit  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{CH}_3, \text{R}_4 = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{R}_5 = \text{H}$ ) gezeigten Reaktionsverlauf interpretieren. Für **5** und **6** wird angenommen, dass der Angriff von **E** an das die  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe tragende C-Atom der Acetylenkomponente **F** zum siliciumstabilisierten Vinylkation **G** führt, welches nun aber nicht in ein  $\alpha$ -Alkinon übergeht, sondern durch einen zweiten

<sup>2)</sup> Geringe Mengen (ca. 1%) einer nicht analysenreinen, vierten Komponente, bei welcher es sich hauptsächlich um das  $\beta$ -Trimethylsilyl-isomere von **6** handeln könnte ( $^1\text{H}$ -NMR, GC/MS), wurden ebenfalls isoliert.

elektrophilen Angriff zum Cyclohexylikation **H** cyclisiert. Die Bildung der Cyclopentenone **5** und **6** kann dann mit einer 1,2-Acylwanderung unter Ringverengung nach **I** und anschliessender Aufnahme eines Chloridions zu **5**, beziehungsweise Abspaltung eines Protons zu **6** erklärt werden. Erfolgt der elektrophile Angriff von **E** am unsubstituierten acetylenischen C-Atom von **F** ( $R_4 = H$ ;  $R_5 = Si(CH_3)_3$ ) so kann **7** über eine analoge Reaktionsfolge (*Schema 3*) entstehen, wobei die  $Si(CH_3)_3$ -Gruppe in die  $\beta$ -Position des Cyclopentenons dirigiert wird. Diese Reaktionen stellen einen neuen Typ der Interaktion von aktivierten Säurechloriden mit Acetylenen dar [12].

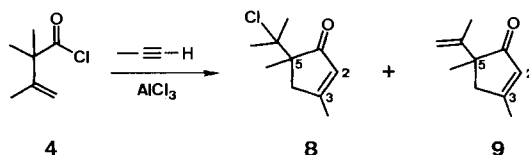
Schema 3



Für den Verlauf dieser neuartigen Cyclopentenon-Synthese über die in *Schema 3* gezeigten Zwischenstufen **G**, **H** und **I** sprechen ausser den gebildeten Produkten **5**, **6** und **7** eine Reihe weiterer Argumente. So wird die Annahme des Cyclisierungsschrittes **G**→**H** nicht nur durch die dazu günstige Lage der  $\beta, \gamma$ -Doppelbindung, sondern auch durch Beobachtungen gestützt, welche bei der Acylierung anderer, nicht  $Si(CH_3)_3$ -substituierter Acetylene unter *Friedel-Crafts* Bedingungen gemacht wurden [12]. Diese Untersuchungen zeigen die Tendenz entsprechender Vinylkationen zur intramolekularen, elektrophilen Reaktionsweise, sofern ein nucleophiles Zentrum im Acylteil zur Verfügung steht. Analogien für die im Ringverengungsschritt **H**→**I** angenommene 1,2-Acylwanderung finden sich in diesem [12] [13] und auch in anderem [14] Zusammenhang.

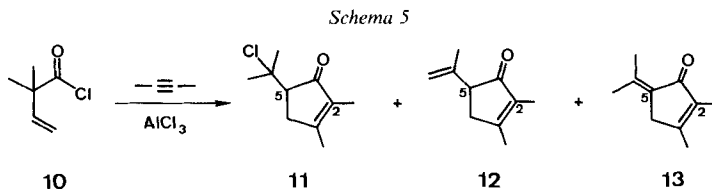
In Übereinstimmung mit dem in *Schema 2* gegebenen Reaktionsverlauf fand sich die Tatsache, dass der acetylenischen  $Si(CH_3)_3$ -Gruppe, welche für die Bildung von  $\alpha$ -Alkinonen (vgl. *Einleitung*) Voraussetzung ist, in diesem Prozess keine Notwendigkeit zukommt. So ergab der Umsatz von **4** mit Propin unter sonst vergleichbaren Bedingungen als einzige Produkte die 3-Methyl-2-cyclopentenone **8** und **9** in Ausbeuten von 53 bzw. 11% (*Schema 4*). Die ausschliessliche Bildung der  $\beta$ -methylsubstituierten 2-Cyclopentenone **8** und **9** lässt sich auf den stabilisierenden Effekt [12] [13] der  $CH_3$ -Gruppe auf das entsprechende intermediäre Vinylkation **G** (mit  $R_1, R_2, R_3, R_5 = CH_3$ ;  $R_4 = H$ ) zurückführen.

Schema 4



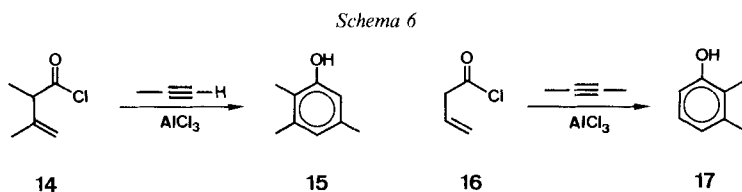
Die Reaktion von 2,2-Dimethyl-3-butensäurechlorid (**10**) [15], hergestellt durch Methylierung von Tiglensäure nach [16] und Umsatz der so in 59% Ausbeute gewonne-

nen 2,2-Dimethyl-3-butensäure [17] [18] mit  $\text{SOCl}_2$ , führte mit 2-Butin zu den drei Produkten **11** (29%), **12** (42%) und **13** (5%) (*Schema 5*). Die Verbindung **13** [19] kann dabei durch direkte Deprotonierung des Kations **I** (mit  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_4, \text{R}_5 = \text{CH}_3$  und  $\text{R}_3 = \text{H}$ ) an C(5), oder durch nachträgliche Isomerisierung der Doppelbindung in **12** unter den Reaktionsbedingungen entstanden sein. Die letztere Möglichkeit gewinnt dadurch an Gewicht, da reines **12** unter der Einwirkung von  $\text{HCl}$ , welches aus  $\text{AlCl}_3$  durch Zugabe von  $\text{MeOH}$  freigesetzt wurde, bei  $-30^\circ$  in weniger als einer Stunde vollständig in **13** überging. Hingegen ist die Bildung von **13** aus **11** wenig wahrscheinlich, da sich reines **11** nach entsprechender, den Bildungsbedingungen ähnlicher Be-



handlung in 80% Ausbeute unverändert zurückgewinnen liess. Präparativ liess sich die Umwandlung **11**→**13** jedoch leicht unter Verwendung von *t*-BuOK in 83% Ausbeute ausführen.

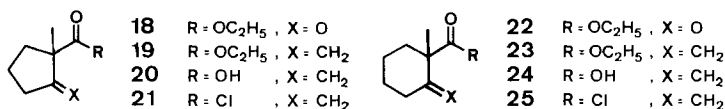
Hinweise für das intermediäre Auftreten von 6-gliedrigen Zwischenstufen vom Typ des Kations **H** (*Schema 3*) liessen sich aus den Resultaten der Acylierungsreaktionen mit den  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Säurechloriden **14** und **16**, welche mindestens ein  $\alpha$ -H-Atom aufweisen, erhalten. So entstand beim Umsatz von 2,3-Dimethyl-3-butensäurechlorid (**14**) [20] mit Propin 2,3,5-Trimethylphenol (**15**, 69%), während der Umsatz von Vinyl-essigsäurechlorid **16** [21] mit 2-Butin 2,3-Dimethylphenol (**17**, 39%) lieferte (*Schema 6*). In beiden Fällen blieb der entsprechende Ringverengungsschritt **H**→**I** aus und die Stabilisierung erfolgte auf der Stufe des 6-gliedrigen Ringes **H**, wobei die entsprechenden Phenole daraus entweder direkt, durch Verlust eines Protons und nachträgliche Enolisierung oder aber indirekt, unter Aufnahme eines Chloridions und späterer Abspaltung von  $\text{HCl}$  gebildet wurden<sup>3)</sup>.



**3. Acylierungen von Propin, (Trimethylsilyl)acetylen und (Trimethylsilyl)propin mit den 1-Methyl-2-methylen-1-cycloalkancarbonsäurechloriden **21** und **25**.** – Die im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Untersuchungen zeigen, dass die Bildung von

<sup>3)</sup> Obschon in gewissen Fällen das Auftreten von chlorierten Zwischenprodukten nachgewiesen werden konnte (GC/MS- und GC/FT-IR-Evidenz), liessen sich diese bisher nicht isolieren, da sie spätestens beim Einengen des Lösungsmittels in die entsprechenden Phenole übergingen.

2-Cyclopentenonen nur bei der Acylierung mit solchen  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Säurechloriden auftritt, welche an C( $\alpha$ ) kein H-Atom tragen. Durch Verbindung der  $\alpha$ - mit der  $\beta$ -Position über eine Methylenkette sollte sich diese neuartige Ringschluss-Reaktion zur Synthese von Spiroverbindungen einsetzen lassen. Diese Möglichkeit wurde an den



Beispielen **21** und **25** geprüft, welche ihrerseits aus den bekannten 1-Methyl-2-oxo-1-cycloalkancarbonsäure-äthylestern **18** [22] bzw. **22** [23] durch *Wittig*-Olefinierung [10] zu **19** [24] bzw. **23** [25] und Umsatz der durch basische Verseifung gewonnenen Säuren **20** bzw. **24** [25] mit SOCl<sub>2</sub> in Gesamtausbeuten von 72% bzw. 83% gebildet wurden. Die Resultate der Reaktionen der beiden Säurechloride **21** und **25** mit den drei Acetylenverbindungen Propin, (Trimethylsilyl)acetylen und (Trimethylsilyl)propin sind in der *Tabelle* zusammengestellt.

*Tabelle. Reaktionen der Säurechloride 21 und 25 mit Propin, (Trimethylsilyl)acetylen bzw. (Trimethylsilyl)propin*

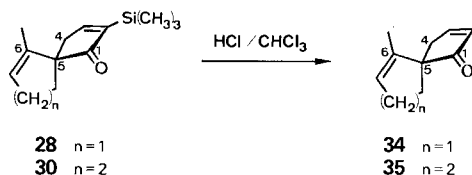
Ausgangsmaterialien :		Produkte :						
Säurechloride	Acetylen - verbindungen							
n	n	R <sub>α</sub>	R <sub>β</sub>	%	R <sub>α</sub>	R <sub>β</sub>	%	
	1	H-≡-CH <sub>3</sub>	R <sub>α</sub>	R <sub>β</sub>	%	R <sub>α</sub>	R <sub>β</sub>	%
	2		H	CH <sub>3</sub>	63			
	1	H-≡-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	R <sub>α</sub>	R <sub>β</sub>	%	R <sub>α</sub>	R <sub>β</sub>	%
	2		Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	57	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	13
1	H <sub>3</sub> C-≡-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	R <sub>α</sub>	R <sub>β</sub>	%	R <sub>α</sub>	R <sub>β</sub>	%	
2		Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	62	H	CH <sub>3</sub>	14	
2				57	H	CH <sub>3</sub>	24	

Im Gegensatz zu den zu 2-Cyclopentenonen führenden Reaktionen der acyclischen  $\alpha, \alpha$ -disubstituierten,  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Säurechloride aus *Kap. 2* wurden ausgehend von **21** und **25** keine chlorhaltigen Produkte isoliert. Offensichtlich erfolgte die Stabilisierung der I entsprechenden Kationen (mit R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub> und R<sub>2</sub>-R<sub>3</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>n+2</sub>) hier bevorzugt durch Deprotonierung unter ausschliesslicher Ausbildung einer endocyclischen C(6), C(7)-Doppelbindung. Während die Reaktionen mit Propin in spezifischer Weise die Spiro-dienone **26** bzw. **27** mit 3-Methyl-2-cyclopentenon-Teilstrukturen lieferten (vgl. auch die Reaktion von **4** mit Propin, *Kap. 2*), ergaben die Reaktionen mit (Trimethylsilyl)acetylen die säulenchromatographisch auftrennbaren Regioisomerenmische

**28/29** bzw. **30/31**, wobei die hier beobachteten Regiospezifitäten, die Verhältnisse der 2- zu den 3-(Trimethylsilyl)-Derivaten (**28/29** 4,4:1; **30/31** 4,2:1) in etwa vergleichbar sind mit den bei der Reaktion von **4** mit (Trimethylsilyl)acetylen gefundenen ((**5** + **6**)/**7** 5,5:1). Die im Unterschied zu den Reaktionen mit Propin nur bevorzugte, jedoch nicht ausschliessliche Bildung eines Regioisomeren könnte durch die sterische Hinderung der Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe im elektrophilen Angriffsschritt **E** + **F** → **G** (mit R<sub>4</sub> = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) mitbedingt sein.

Erwartungsgemäss lieferten die Reaktionen mit (Trimethylsilyl)propin die 2-(Trimethylsilyl)-3-spirodienone **32** bzw. **33**. Die Bildung der Nebenprodukte **26** bzw. **27** kann dabei entweder auf eine teilweise Hydro-desilylierung der Acetylenverbindung oder der trimethylsilylhaltigen Spiroprodukte durch das bei der Reaktion freiwerdende HCl erklärt werden.

Schema 7



Versuche, die an C(2) und C(3) unsubstituierte Spiroverbindung **35** durch Umsatz von **25** mit Acetylen selbst zu erhalten, führten bisher zu keinen isolierbaren Produkten. Die Verbindungen **35** (82%) bzw. **34** (34%) liessen sich aber aus den entsprechenden 2-Trimethylsilylderivaten **30** bzw. **28** durch Hydro-desilylierung nach [26] gewinnen (Schema 7).

Der Autor dankt Prof. A. S. Dreiding für seine persönliche Unterstützung und für wertvolle Diskussionsbeiträge sowie Herrn Ch. Saxer für die Durchführung der Experimente mit 2,2-Dimethyl-3-butensäure. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der Sandoz AG, Basel, unterstützt.

### Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Vgl. [5]. Zur Verfolgung der Acylierungsreaktionen wurden jeweils 2–3 Tropfen Reaktionsgemisch in wenig Hexan aufgenommen und mit ein paar Tropfen 1,2*N* HCl intensiv durchgemischt. Die Untersuchung der org. Phase erfolgte mittels GC (*SE-52*, *SP2100* oder *OV-1*) und DC (Kieselgel, Hexan/AcOEt). Sprühreagenz: 2proz. Lösung von Ce(IV)-sulfat in 20proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Entwicklung durch Erhitzen.

2. *2,2,3-Trimethyl-3-butensäure-äthylester (2).* Zu einer gerührten Lösung von 10,0 g (63,2 mmol) **1** (hergestellt in 70% Ausbeute durch Methylierung von 2-Methylacetessigsäure-äthylester nach der allgemeinen Vorschrift in [23] unter Verwendung von NaH und MeI in Toluol: Sdp. 67–68°/11 Torr ([9]: Sdp. 72–73°/14 Torr)) in 12 ml trockenem THF wurden im Verlaufe von 2 Std. unter N<sub>2</sub> 100 ml (ca. 65 mmol) einer ca. 0,65*M* Lösung von Methyltriphenylphosphoran in THF (hergestellt nach [10]) so zugetropft, dass die Temp. 25° nie überschritt. Nach der Zugabe von ca. 2 ml Aceton wurde während 2 Std. gerührt und anschliessend i. RV. mit Trockeneis/Aceton-Kühler bei minimal 18 Torr und einer maximalen Badtemperatur von 85° destilliert. Aus dem Destillat, welches nach GC (*SE-52*, 80°) Anteile von **2** enthielt, wurden durch fraktionierte Destillation über eine 10-cm-*Vigreux*-Kolonne bei 150–155° 5,06 g **2** als farbloses Öl erhalten. Aus dem Rückstand der ersten Destillation konnten durch 3maliges Auskochen mit je 100 ml Pentan und anschliessender Destillation der vereinigten Extrakte weitere 3,16 g (zusammen 83%) von **2** gewonnen werden.

3. 2,2,3-Trimethyl-3-butensäure (3). Eine Lösung von 6,25 g (40 mmol) 2 und 20 ml 40proz. wässr. KOH in 100 ml MeOH wurde während 17 Std. am Rückfluss erhitzt. Das MeOH wurde i. RV. bei 45° und 100 Torr weitgehend destilliert, der Rückstand mit H<sub>2</sub>O versetzt und 3mal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die wässr. Phase wurde anschliessend unter Rühren bei –5 bis 0° mit ca. 5M HCl angesäuert und 3mal mit je 50 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert, die vereinigten Extrakte getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und eingeengt, wobei 4,74 g (92%) <sup>1</sup>H-NMR-reines 3 als leicht gelbes Öl anfielen, welches für die Umwandlung in 4 direkt eingesetzt wurde. Ein farbloses Präparat von 3 konnte durch Kugelrohrdestillation bei 145°/16 Torr erhalten werden, welches beim Stehenlassen zu einem farblosen Festkörper erstarrte. IR (Film): 3500–2200s (COOH), 1710s (C=O), 1645m (C=C), 1475m, 1455m, 1410m, 1380m, 1290s, 1180s, 1150s, 900s. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 12,5 (br. s, 1H, HOOC); 4,9–4,8 (m, 2H, 2 H–C(4)); 1,8 (br. s, 3H, CH<sub>3</sub>–C(3)); 1,3 (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>–C(2)).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (128,17) Ber. C 65,60 H 9,44% Gef. C 64,15 H 9,21%

4. 2,2,3-Trimethyl-3-butensäurechlorid (4). Eine Lösung von 2,56 g (20 mmol) 3 in 4,4 ml (ca. 60 mmol) SOCl<sub>2</sub> wurde während einer Std. am Rückfluss erhitzt und der Überschuss an SOCl<sub>2</sub> anschliessend bei Normaldruck abdestilliert. Zweimalige Kugelrohrdestillation bei 80°/120 Torr lieferte 2,40 g (82%) 4 als farbloses Öl. IR (Film): 3100w, 2980m, 2950m, 1815s und 1785s (C=O), 1650m (C=C), 1460 m, 1385m, 940s, 885s, 760s. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,1–5,0 (m, 2H, 2 H–C(4)); 1,80 (t, J = 1, 3H, CH<sub>3</sub>–C(3)); 1,44 (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>–C(2)).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ClO (146,62) Ber. C 57,34 H 7,56 Cl 24,18% Gef. C 57,05 H 7,54 Cl 24,01%

5. Reaktion von 4 mit (Trimethylsilyl)acetylen. Eine Lösung von 440 mg (3,0 mmol) 4 und 324 mg (3,3 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen in 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropfte man so zu einer gerührten, auf –70° gekühlten Suspension von 440 mg (3,3 mmol) AlCl<sub>3</sub> in 8 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, dass die Temp. –70° nicht überschritt (ca. 10 Min.). Nach 1 Std. Rühren bei –70° liess man in 1 Std. auf –60°, dann in 1 Std. auf –20° aufwärmen. Das noch kalte, orange-rote Gemisch wurde in ein intensiv gerührtes Gemisch von 9 ml 1,2N HCl, ca. 15 g Eis und ca. 15 ml Hexan eingetropft. Nach der Abtrennung der org. Phase wurde die wässr. Phase 3mal mit ca. 3 ml Hexan extrahiert, die vereinigten org. Phasen getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und eingeengt, wobei durch Kristallisation 405 mg 5-(1-Chlor-1-methyläthyl)-5-methyl-2-(trimethylsilyl)-2-cyclopenten-1-on (5) als weisse Nadeln, Schmp. 76–78°, isoliert werden konnten. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/AcOEt 98:2) der eingeengten Mutterlauge konnten aus einer ersten Fraktion nach Eindampfen weitere 58 mg (zusammen 63%) von 5 als weisser Festkörper, Schmp. 78–79°, isoliert werden. Aus der zweiten Fraktion erhielt man nach Einengen und Kugelrohrdestillation des öligen Rückstandes bei 150°/14 Torr 48 mg (8%) 5-Isopropenyl-5-methyl-2-(trimethylsilyl)-2-cyclopenten-1-on (6) als gelbliches Öl, welches beim Stehenlassen zu einem weissen Festkörper erstarrte, Schmp. 45–46°. Die dritte Fraktion lieferte nach Einengen und Kugelrohrdestillation bei 180°/14 Torr 95 mg (13%) 5-(1-Chlor-1-methyläthyl)-5-methyl-3-(trimethylsilyl)-2-cyclopenten-1-on (7) als farbloses Öl, welches beim Stehenlassen zu einem weissen Festkörper erstarrte, Schmp. 33–35°. Aus einer weiteren Fraktion konnten nach Einengen und Kugelrohrdestillation bei 150°/14 Torr 9 mg einer nicht analysenreinen, weiteren Komponente erhalten werden<sup>3</sup>). Die UV-, IR-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten von 5, 6 und 7 sind in [1] beschrieben.

6. Reaktion von 4 mit Propin. In eine gerührte Suspension von 293 mg (2,2 mmol) AlCl<sub>3</sub> in 8 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kondensierte man bei –70° 60 ml (ca. 2,6 mmol) gasförmiges Propin und tropfte anschliessend eine Lösung von 293 mg (2,0 mmol) 4 in ca. 0,5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> so zu, dass die Temperatur –65° nicht überschritt (ca. 5 Min.). Nach 1 Std. Rühren bei –70° liess man im Verlaufe von 2 Std. auf –40° aufwärmen. Die Aufarbeitung des kalten Gemisches erfolgte in der in Exper. 5 beschriebenen Weise, wodurch nach Einengen und Filtration über ca. 0,5 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 95:5) 326 mg gelbes Öl anfielen. Daraus liess sich durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/AcOEt 9:1) eine erste Fraktion gewinnen, welche nach Einengen und Kugelrohrdestillation bei 140°/14 Torr 197 mg (53%) 5-(1-Chlor-1-methyläthyl)-3,5-dimethyl-2-cyclopenten-1-on (8) als farbloses Öl lieferte. Eine zweite Fraktion ergab nach Einengen und Kugelrohrdestillation bei 130°/14 Torr 32 mg (11%) 5-Isopropenyl-3,5-dimethyl-2-cyclopenten-1-on (9) als farbloses Öl, welches in der Kälte zu einem wachsartigen Festkörper erstarrte, Schmp. 34–36°.

8: UV (EtOH): 227 (12300). IR (Film): 3070w, 2980m, 2940m, 2880m, 1700s (C=O), 1630s (C=C), 1465m, 1435m, 1390m, 1375m, 1330m, 1295m, 1195m, 1130m, 1080m, 855m, 835m. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,9–5,8 (m, 1H, H–C(2)); 3,1 und 2,4 (beide dm, J = 19, je 1H, 2 H–C(4)); 2,2 (s, 3H, CH<sub>3</sub>–C(3)); 1,8 und 1,6 (beide s, je 3H, 2 CH<sub>3</sub>–CCl); 1,3 (s, 3H, CH<sub>3</sub>–C(5)). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 209,4 (s, C(1)); 175,9 (s, C(3)); 129,2 (d, C(2)); 74,9 (s, C–Cl); 56,1 (s, C(5)); 47,8 (t, C(4)); 29,0 und 28,5 (beide q, 2 CH<sub>3</sub>–CCl); 21,5 und 19,1 (beide q, CH<sub>3</sub>–C(3) und CH<sub>3</sub>–C(5)). MS (70 eV): 151 (13, M<sup>+</sup> – Cl), 150 (69, M<sup>+</sup> – HCl), 135 (70), 122 (23), 107 (100), 91 (72), 79 (53), 65 (21), 53 (22).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ClO (186,68) Ber. C 64,34 H 8,10 Cl 18,99% Gef. C 64,36 H 7,93 Cl 18,78%

9: UV (EtOH): 225 (13200). IR (Film): 3095w, 2970m, 2920m, 2880w, 1710s (C=C), 1645m und 1630s (C=C), 1445m, 1380m, 1325m, 1290m, 1100m, 895m, 855m. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,9–5,8 (m, 1H, H–C(2)); 4,9–4,8 (m, 2H, H<sub>2</sub>C=C); 2,7 und 2,3 (beide dm, *J* = 19, je 1H, 2 H–C(4)); 2,2–2,1 (m, 3H, CH<sub>3</sub>–C(3)); 1,7–1,6 (m, 3H, CH<sub>3</sub>–C=CH<sub>2</sub>); 1,26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>–C(5)). MS (70 eV): 150 (86, *M*<sup>+</sup>), 135 (67), 121 (19), 110 (100), 107 (98), 91 (60), 79 (33), 67 (27), 53 (32).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O (150,22) Ber. C 79,95 H 9,39% Gef. C 79,73 H 9,51%

7. 2,2-Dimethyl-3-butensäurechlorid (10). Aus 11,70 g (117 mmol) Tiglinsäure wurde nach der in [16] gegebenen allgemeinen Vorschrift durch Umsatz mit Lithiumdiisopropylamid und MeI (ohne Verwendung von HMPT) nach Aufarbeitung und Kugelrohrdestillation bei 100°/20 Torr ([17]: Sdp. 88°/16 Torr) 7,89 g (59%) 2,2-Dimethyl-3-butensäure erhalten, welche beim Erhitzen mit 15,1 ml (208 mmol) SOCl<sub>2</sub> unter Rückfluss während 4 Std., Destillation des überschüssigen SOCl<sub>2</sub> und Kugelrohrdestillation bei RT./12 Torr in eine gut gekühlte Vorlage 4,59 g (50%) **10** [15] als farblose Flüssigkeit lieferte. IR (Film): 3100w, 2990s, 2940m, 2880m, 1810s und 1780s (C=O), 1640m (C=C), 1470m, 1460m, 1420m, 1390m, 1370m, 1000m, 955m, 930m, 900m, 790m. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,0 (dd, *J* = 18, 10, 1H, H–C(3)); 5,4–5,1 (m, 2H, 2 H–C(4)); 1,42 (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>–C(2)).

8. Reaktion von **10** mit 2-Butin. Aus 438 mg (3,3 mmol) **10**, 440 mg (3,3 mmol) AlCl<sub>3</sub> und 179 mg (3,3 mmol) 2-Butin konnten in der in *Exper. 6* beschriebenen Weise<sup>4)</sup> und säulenchromatographischer Trennung (Kieselgel, Hexan/Et<sub>2</sub>O 10:1) 179 mg (29%) 5-(1-Chlor-1-methyläthyl)-2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-on (**11**), 207 mg (42%) 5-Isopropenyl-2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-on (**12**) als gelbe Öle und aus einer weiteren Fraktion durch Kristallisation aus Hexan 25 mg (5%) 5-Isopropyliden-2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-on (**13**, [19]) als farblosere Festkörper isoliert werden. Schmp. 69–71°.

**11**: UV (EtOH): 237. IR (Film): 2980m, 2930m, 2870m, 1700s (C=O), 1650s (C=C), 1435m, 1390s, 1375s, 1335s, 1220m, 1190m, 1115s, 1065m, 1050m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2,8–2,5 (m, 3H, H–C(5), 2 H–C(4)); 2,04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>–C(3)); 1,76, 1,62, 1,55 (alle s, je 3H). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –30°): 206,1 (s, C(1)); 168,8 (s, C(3)); 135,8 (s, C(2)); 71,0 (s, C–Cl); 55,1 (d, C(5)); 36,4 (t, C(4)); 32,7 und 27,9 (beide q, 2 CH<sub>3</sub>–CCl); 17,0 (q, CH<sub>3</sub>–C(3)); 7,9 (q, CH<sub>3</sub>–C(2)).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ClO (186,68) Ber. C 64,34 H 8,10 Cl 18,99% Gef. C 64,54 H 8,07 Cl 18,91%

**12**: UV (EtOH): 235 (7400). IR (Film): 3090m, 2990m, 2920m, 2860m, 1700s (C=O), 1650s (C=C), 1445s, 1390s, 1330s, 1300m, 1185m, 1065m, 1040m, 895s. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,0–4,8 (m, 2H, H<sub>2</sub>C=C); 3,2–3,0 (m, 1H); 2,9–2,7 (m, 1H); 2,5–2,3 (m, 1H); 2,07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>–C(3)); 1,71 (s, 3H); 1,62 (s, 3H). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –30°): 209,4 (s, C(1)); 169,6 (s, C(3)); 142,3 (s, C=CH<sub>2</sub>); 135,5 (s, C(2)); 114,0 (t, CH<sub>2</sub>=C); 52,8 (d, C(5)); 37,6 (t, C(4)); 18,8 (q); 17,2 (q); 8,2 (q, (CH<sub>3</sub>–C(2))). MS (70 eV): 150 (100, *M*<sup>+</sup>), 135 (39), 121 (15), 107 (92), 95 (21), 91 (48), 79 (30), 67 (20), 53 (21).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O (150,22) Ber. C 79,95 H 9,39% Gef. C 79,77 H 9,25%

**13**: farblose Nadeln, Schmp. 73° (Pentan/Hexan). UV (EtOH): 260 (17500). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3000m, 2920m, 1680s (C=O), 1630s (C=C), 1440m, 1390s, 1370m, 1335s, 1290m, 1190m, 1090m, 1005m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2,97 (s, 2H, 2 H–C(4)); 2,31, 2,03, 1,86 und 1,74 (alle s, je 3H). <sup>13</sup>C-NMR (50,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197,0 (C(1)); 160,0 (C(3)); 143,7; 139,3; 128,9; 37,4 (C(4)); 23,9; 19,6; 16,3; 8,2. MS (70 eV): 150 (100, *M*<sup>+</sup>), 135 (28), 128 (10), 107 (77), 91 (44), 79 (46), 65 (22), 53 (25).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O (150,22) Ber. C 79,95 H 9,39% Gef. C 79,62 H 9,74%

9. Reaktion von **12** mit AlCl<sub>3</sub>/MeOH. Zu einer gerührten, auf –30° gekühlten Suspension von 14 mg (0,11 mmol) AlCl<sub>3</sub> in 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gab man 14,5 mg (0,1 mmol) **12** und 1,2 µl (0,03 mmol) MeOH. Nach 1 Std. bei –30° war nach GC (SE-52, 90°) nur noch das Signal von **13** feststellbar. Nach einer weiteren Std. wurde in der in *Exper. 5* beschriebenen Weise aufgearbeitet, wodurch nach Eindampfen 12 mg (80%) **13** als weisser Festkörper anfielen. Schmp. 67–69°.

10. Reaktion von **11** mit AlCl<sub>3</sub>/MeOH. Zu einer gerührten, auf –70° gekühlten Suspension von 104 mg (0,78 mmol) AlCl<sub>3</sub> in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropfte man eine Lösung von 130 mg (0,7 mmol) **11** in 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> so zu, dass die Temp. –70° nicht überschritt. Nach der Zugabe von 14 µl (0,35 mmol) MeOH wurde 1 Std. bei –70° gerührt. Im

<sup>4)</sup> Da **11** unter GC-Bedingungen in **12** und **13** übergeht, konnte bei der GC-Folgerfolg dieser Reaktion die Bildung von **11** nicht separat beobachtet werden.



Verläufe einer weiteren Std. liess man auf  $-60^{\circ}$  aufwärmen. Nach der Zugabe von weiteren  $14 \mu\text{l}$  ( $0,35 \text{ mmol}$ ) MeOH liess man in 1 Std. auf  $-20^{\circ}$  aufwärmen und arbeitete in der in *Exper. 5* beschriebenen Weise auf, wobei nach Eindampfen  $104 \text{ mg}$  ( $80\%$ ) nach  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Evidenz unverändertes **11** als gelbliches Öl zurückisoliert wurden.

11. *Reaktion von 11 mit *t*-BuOK*. Eine gerührte Lösung von  $95 \text{ mg}$  ( $0,51 \text{ mmol}$ ) **11** in  $1,5 \text{ ml}$  abs. *t*-BuOH wurde mit  $58 \text{ mg}$  ( $0,52 \text{ mmol}$ ) frisch sublimiertem *t*-BuOK versetzt und während 2 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach der Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  wurde mit  $5 \text{proz. HCl}$  angesäuert ( $\text{pH } 2$ ), 3mal mit Hexan extrahiert, die vereinigten Extrakte getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ), filtriert und eingeeengt wobei  $71 \text{ mg}$  ( $93\%$ ) **13** als weisser Festkörper anfielen, Schmp.  $69-71^{\circ}$ .

12. *2,3-Dimethyl-3-butensäurechlorid (14)*. Aus  $2,0 \text{ g}$  ( $17,5 \text{ mmol}$ ) **2,3-Dimethyl-3-butensäure** (hergestellt in  $73\%$  Ausbeute aus Seneciosäure in Anlehnung an [27] nach [16]) wurde durch Umsatz mit  $5,6 \text{ g}$  Oxalylchlorid nach [28] und anschliessender zweifacher Kugelrohrdestillation bei  $110^{\circ}/50 \text{ Torr}$   $1,16 \text{ g}$  ( $50\%$ ) **14** [20] als leicht rötliche Flüssigkeit erhalten.

13. *Reaktion von 14 mit Propin*. Aus  $663 \text{ mg}$  ( $5,0 \text{ mmol}$ ) **14**,  $733 \text{ mg}$  ( $5,5 \text{ mmol}$ )  $\text{AlCl}_3$  und  $150 \text{ ml}$  (ca.  $6,4 \text{ mmol}$ ) Propin wurden in der in *Exper. 6* beschriebenen Weise nach Filtration des Rohproduktes über  $5 \text{ g}$  Kieselgel (Hexan/AcOEt  $15:1$ )  $620 \text{ mg}$  gelbe Kristalle erhalten, aus welchen durch Umkristallisation aus Hexan  $238 \text{ mg}$  (Schmp.  $93-94^{\circ}$ ) und Kugelrohrdestillation der Mutterlaugen bei  $150^{\circ}/16 \text{ Torr}$  weitere  $230 \text{ mg}$  (zusammen  $69\%$ ) **2,3,5-Trimethylphenol (15)** als farblose Kristalle isoliert werden konnten, welches sich nach GC-, IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit käuflichem **15** als identisch erwies.

14. *Reaktion von 3-Butensäurechlorid (16) mit 2-Butin*. Eine Lösung von  $1,05 \text{ g}$  ( $10,0 \text{ mmol}$ ) **16** (hergestellt aus 3-Butensäure und  $\text{SOCl}_2$  nach [21]) und  $0,65 \text{ g}$  ( $12,0 \text{ mmol}$ ) 2-Butin in  $2 \text{ ml}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropfte man so zu einer gerührten, auf  $-70^{\circ}$  gekühlten Suspension von  $1,47 \text{ g}$  ( $11,0 \text{ mmol}$ )  $\text{AlCl}_3$  in  $10 \text{ ml}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , dass die Temp.  $-70^{\circ}$  nicht überschritt (ca.  $20 \text{ Min.}$ ). Nach  $1,5 \text{ Std.}$  Rühren bei  $-70^{\circ}$  wurde das noch kalte Reaktionsgemisch in der in *Exper. 5* beschriebenen Weise aufgearbeitet und das anfallende dunkle Öl säulenchromatographisch ( $50 \text{ g}$  Kieselgel, Hexan/AcOEt  $9:1$ ) gereinigt, wobei  $478 \text{ mg}$  ( $39\%$ ) **2,3-Dimethylphenol (17)** als leicht gelbe Kristalle anfielen, Schmp.  $68-70^{\circ}$ . Durch Umkristallisation aus Hexan liess sich daraus farbloses, kristallines **17** gewinnen, Schmp.  $71-72^{\circ}$ , welches sich nach GC-, IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit käuflichem **17** als identisch erwies.

15. *1-Methyl-2-methylen-1-cyclopentancarbonsäurechlorid (21)*. – 15.1. *1-Methyl-2-methylen-1-cyclopentancarbonsäure-äthylester (19)*. Zu einer gerührten Lösung von  $6,81 \text{ g}$  ( $40 \text{ mmol}$ ) **1-Methyl-2-oxocyclopentancarbonsäure-äthylester (18)**, hergestellt aus 2-Oxocyclopentancarbonsäure-äthylester nach [22]) in  $10 \text{ ml}$  trockenem THF tropfte man unter  $\text{N}_2$  im Verlaufe von 2 Std.  $100 \text{ ml}$  einer ca.  $0,45 \text{ M}$  Lösung von Methyltriphenylphosphoran (ca.  $45 \text{ mmol}$ , hergestellt nach [10]) zu. Nach 2 Std. Rühren bei RT. gab man  $1 \text{ ml}$  Aceton zu und engte nach einer weiteren Std. ein. Der braune, ölige Rückstand wurde 3mal mit je  $100 \text{ ml}$  Pentan ausgekocht, die vereinigten Extrakte eingeeengt und im Kugelrohr bei  $120^{\circ}/14 \text{ Torr}$  destilliert, wobei  $5,83 \text{ g}$  ( $87\%$ ) **19** als farbloses Öl übergingen, dessen IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten mit den in [24] beschriebenen übereinstimmen. MS ( $70 \text{ eV}$ ):  $168$  ( $0,4$ ),  $95$  ( $100$ ),  $79$  ( $13$ ),  $67$  ( $34$ ),  $55$  ( $12$ ),  $41$  ( $14$ ).

15.2. *1-Methyl-2-methylen-1-cyclopentancarbonsäure (20)*. Zu einer gekühlten Lösung von  $6,82 \text{ g}$  ( $40,5 \text{ mmol}$ ) **19** in  $165 \text{ ml}$  MeOH wurden  $33 \text{ ml}$  einer  $40 \text{proz. wässr. KOH}$  so getropft, dass die Temp.  $10^{\circ}$  nicht überschritt. Nach  $24 \text{ Std.}$  Rühren bei RT. wurde das MeOH i. RV. bei  $40^{\circ}/60-70 \text{ Torr}$  weitgehend abgezogen und der mit  $35 \text{ ml}$   $\text{H}_2\text{O}$  versetzte Rückstand 3mal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die wässr. Phase wurde unter Rühren bei  $-5$  bis  $0^{\circ}$  mit  $18 \text{ ml}$  ca.  $5 \text{ M HCl}$  angesäuert und in der Kälte 3mal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ), filtriert und eingedampft, wobei  $5,00 \text{ g}$  ( $88\%$ ) **20** als  $^1\text{H-NMR}$ -reines, farbloses Öl zurückblieben, welches direkt für die Bildung von **21** Verwendung fand. Ein analysenreines Präparat von **20** wurde durch Kugelrohrdestillation bei  $180^{\circ}/14 \text{ Torr}$  als farbloses Öl erhalten. IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $3500-2200 \text{ br. (COOH)}$ ,  $1730 \text{ w}$  und  $1695 \text{ s (C=O)}$ ,  $1650 \text{ w (C=C)}$ ,  $1290 \text{ m}$ ,  $1180 \text{ m}$ ,  $900 \text{ m}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $80 \text{ MHz}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $11,9$  (br. s,  $1\text{H}$ , HOOC);  $5,1-5,0$  (m,  $2\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{C=C}$ );  $2,6-1,4$  (m,  $6\text{H}$ );  $1,34$  (s,  $3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{-C(1)}$ ). MS ( $70 \text{ eV}$ ):  $140$  ( $0,5$ ,  $M^+$ ),  $95$  ( $100$ ),  $81$  ( $15$ ),  $67$  ( $34$ ),  $55$  ( $17$ ),  $41$  ( $18$ ).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$  ( $140,18$ ) Ber. C  $68,54$  H  $8,63\%$  Gef. C  $68,27$  H  $8,43\%$

15.3. *1-Methyl-2-methylen-1-cyclopentancarbonsäurechlorid (21)*. Zu  $2,10 \text{ g}$  ( $15,0 \text{ mmol}$ ) **20** gab man  $4,4 \text{ ml}$  ( $60 \text{ mmol}$ )  $\text{SOCl}_2$  und erhitze das Gemisch sofort<sup>5)</sup> unter Rühren in einem Ölbad von  $120^{\circ}$  während  $50 \text{ Min.}$  unter Rückfluss. Nach der Destillation des überschüssigen  $\text{SOCl}_2$  bei Normaldruck lieferte der gelbliche Rück-

<sup>5)</sup> Längeres Stehenlassen der Reaktionsmischung bei RT. vor dem Erhitzen führt zu Produktgemischen, vermutlich durch Isomierung der C, C-Doppelbindung unter dem Einfluss von nichtausgetriebenem HCl.

stand nach Kugelrohrdestillation bei 120°/14 Torr 2,21 g (93%) **21** als farbloses Öl. IR (Film): 3085w, 2985s, 2880m, 2845w, 1790s (C=O), 1655m (C=C), 1460m, 1450m, 1435m, 1380m, 950s, 935s, 895s, 770s. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,2 und 5,0 (beide *t*, *J* = 2, je 1H, H<sub>2</sub>C=C); 2,8–2,3 (*m*, 3H); 2,1–1,5 (*m*, 3H); 1,4 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>–C(1)).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ClO (158,63) Ber. C 60,57 H 6,99 Cl 22,35% Gef. C 60,29 H 6,70 Cl 22,10%

16. *1-Methyl-2-methylen-1-cyclohexancarbonsäurechlorid (25)*. – 16.1. *1-Methyl-2-methylen-1-cyclohexancarbonsäure-äthylester (23)*. Aus 9,42 g (51,1 mmol) *1-Methyl-2-oxocyclohexancarbonsäure-äthylester (22)*, hergestellt in 67% Ausbeute aus 2-Oxocyclohexancarbonsäure-äthylester nach der allgemeinen Vorschrift in [23] unter Verwendung von NaH und MeI in Toluol) und 125 ml einer ca. 0,45M Lösung von Methylen-triphenylphosphoran (ca. 56 mmol) in THF wurden auf die in *Exper. 15.1* beschriebene Weise nach Kugelrohrdestillation bei 135°/14 Torr 8,76 g (94%) **23** als farbloses Öl erhalten. IR (Film): 3090w, 2980s, 2940s, 2860m, 1730s (C=O), 1645m (C=C), 1450s, 1370m, 1270s, 1230s, 1165s, 1140s, 1120m, 1100s, 1045m, 1025m, 895s. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4,9–4,8 und 4,8–4,7 (beide *m*, je 1H, H<sub>2</sub>C=C); 4,2 (*q*, *J* = 7, 2H, CH<sub>2</sub>O); 2,7–0,9 (*m*, 13H), darunter bei 1,31 (*s*, ca. 3H, CH<sub>3</sub>–C(1)) und bei 1,24 (*t*, *J* = 7, ca. 3H, CH<sub>3</sub>–C–O). MS (70 eV): 182 (2, *M*<sup>+</sup>), 153 (1), 136 (3), 109 (100), 93 (10), 81 (12), 67 (53), 55 (12), 41 (15).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (182,27) Ber. C 72,49 H 9,95% Gef. C 72,20 H 9,69%

16.2. *1-Methyl-2-methyliden-1-cyclohexancarbonsäure (24)*. Aus 7,31 g (40,1 mmol) **23** konnten auf die in *Exper. 15.2* beschriebene Weise (jedoch 24 Std. Rückfluss) 5,58 g (90%) <sup>1</sup>H-NMR-reines **24** als gelbliches Pulver gewonnen werden, welches direkt für die Bildung von **25** Verwendung fand. Ein analysenreines Präparat von **24**, Schmp. 58–60°, konnte durch Kugelrohrdestillation bei 200°/14 Torr erhalten werden. Die IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und MS-Daten von **24** stimmten mit den in [25] beschriebenen überein.

16.3. *1-Methyl-2-methylen-1-cyclohexancarbonsäurechlorid (25)*. Aus 3,08 g (20,0 mmol) **24** wurden in der in *Exper. 15.3* beschriebenen Weise und Kugelrohrdestillation bei 135°/14 Torr 3,39 g (98%) **25** erhalten. IR (Film): 3100w, 2940s, 2860m, 1790s (C=O), 1650m (C=C), 1450m, 1375m, 1050m, 965m, 945m, 920s, 890m, 865m, 850m, 840m, 820s, 755s. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,1–5,0 und 5,0–4,9 (beide *m*, je 1H, H<sub>2</sub>C=C); 2,6–1,0 (*m*, 11H), darunter bei 1,45 (*s*, ca. 3H, CH<sub>3</sub>–C(1)).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>ClO (172,66) Ber. C 62,61 H 7,59 Cl 20,53% Gef. C 62,35 H 7,51 Cl 20,27%

17. *Reaktion von 21 mit Propin*. Aus 317 mg (2,0 mmol) **21**, 293 mg (2,2 mmol) AlCl<sub>3</sub> und 80 ml (ca. 3,4 mmol) Propin konnten in der in *Exper. 6* beschriebenen Weise 342 mg eines braunen Öles erhalten werden, welches nach Filtration über ca. 0,5 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 95:5), Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/AcOEt 95:5) und Kugelrohrdestillation bei 160°/14 Torr 205 mg (63%) *3,6-Dimethylspiro[4.4]nona-2,6-dien-1-on (26)* als farbloses Öl lieferte. UV (EtOH): 225 (13800). IR (Film): 3040w, 2940m, 2915m, 2850m, 1700s (C=O), 1660w und 1625s (C=C), 1435m, 1380m, 1325m, 1295m, 1195m, 1175m, 1160m, 1140m, 1025m, 855m, 800m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,0–5,9 (*m*, 1H, H–C(2)); 5,6–5,5 (*m*, H–C(7)); 2,7 und 2,5 (beide *dm*, *J* = 19, je 1H, 2 H–C(4)); 2,5–2,2 (*m*, 3H); 2,2–2,1 (*q*-artiges *m*, *J* ca. 1, 3H, CH<sub>3</sub>–C(3)); 1,9–1,7 (*m*, 1H); 1,5–1,4 (*q*-artiges *m*, *J* ca. 2, 3H, CH<sub>3</sub>–C(6)). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 212,2 (*s*, C(1)); 176,4 (*s*, C(3)); 140,4 (*s*, C(6)); 129,3 (*d*, C(2)); 127,7 (*d*, C(7)); 63,4 (*s*, C(5)); 45,9 (*t*, C(4)); 36,3 (*t*, C(9)); 30,2 (*t*, C(8)); 18,8 (*q*, CH<sub>3</sub>–C(3)); 12,0 (*q*, CH<sub>3</sub>–C(6)). MS (70 eV): 162 (42, *M*<sup>+</sup>), 147 (100), 129 (9), 119 (29), 105 (14), 91 (37), 79 (36), 65 (10), 51 (12), 41 (24).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O (162,23) Ber. C 81,44 H 8,70% Gef. C 81,19 H 8,50%

18. *Reaktion von 25 mit Propin*. Aus 173 mg (1,0 mmol) **25**, 146 mg (1,1 mmol) AlCl<sub>3</sub> und 40 ml (ca. 1,7 mmol) Propin konnten in der in *Exper. 6* beschriebenen Weise 200 mg eines braunen Öles erhalten werden, welches nach Filtration über ca. 0,5 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 95:5), Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/AcOEt 94:6) und Kugelrohrdestillation bei 180°/14 Torr 115 mg (65%) *3,6-Dimethylspiro[4.5]deca-2,6-dien-1-on (27)* als farbloses Öl lieferte. UV (EtOH): 225 (13850). IR (Film): 3060w, 3020w, 2960m, 2920s, 2850s, 2830m, 1700s (C=O), 1625s (C=C), 1430s, 1375m, 1320m, 1290m, 1260m, 1200s, 1175s, 1140m, 1020m, 1005m, 865m, 850m, 800m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,0–5,9 (*m*, 1H, H–C(2)); 5,7–5,6 (*m*, 1H, H–C(7)); 2,7 und 2,4 (beide *dm*, *J* = 19, je 1H, 2 H–C(4)); 2,2–1,9 (*m*, 6H), darunter bei 2,2–2,1 (*q*-artiges *m*, *J* ca. 1, ca. 3H, CH<sub>3</sub>–C(3)); 1,9–1,7 (*m*, 3H); 1,6–1,3 (*m*, 6H), darunter bei 1,5–1,4 (*q*-artiges *m*, *J* ca. 2, 3H, CH<sub>3</sub>–C(6)). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 213,3 (*s*, C(1)); 176,6 (*s*, C(3)); 133,2 (*s*, C(6)); 129,9 (*d*, C(2)); 125,9 (*d*, C(7)); 53,8 (*s*, C(5)); 47,7 (*t*, C(4)); 34,3 (*t*, C(10)); 25,3 (*t*, C(8)); 19,7 (*t*, C(9)); 19,3 und 18,8 (beide *q*, CH<sub>3</sub>–C(3) und

CH<sub>3</sub>-C(6). MS (70 eV): 176 (49, M<sup>+</sup>), 161 (100), 147 (22), 133 (24), 119 (12), 105 (35), 91 (41), 77 (27), 65 (14), 53 (16), 41 (34).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O (176,26) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,99 H 8,87%

19. *Reaktion von 21 mit (Trimethylsilyl)acetylen*. Eine Lösung von 794 mg (5,0 mmol) **21** und 590 mg (6,0 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropfte man so zu einer gerührten Suspension von 733 mg (5,5 mmol) AlCl<sub>3</sub> in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, dass die Temp. -30° nicht überschritt. Nach 1 Std. Rühren bei -30° wurde das noch kalte Gemisch in der in *Exper. 5* beschriebenen Weise aufgearbeitet, wodurch nach Filtration über 5 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 95:5) 925 mg eines gelben Öles anfielen. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/AcOEt 95:5) liess sich aus einer ersten Fraktion nach Einengen und anschliessender Kugelrohrdestillation bei 190°/14 Torr 626 mg (57%) 6-Methyl-2-(trimethylsilyl)spiro[4.4]nona-2,6-dien-1-on (**28**) als farbloses Öl gewinnen. Eine zweite Fraktion lieferte nach Einengen und Kugelrohrdestillation bei 200°/14 Torr 140 mg (13%) 6-Methyl-3-(trimethylsilyl)spiro[4.4]nona-2,6-dien-1-on (**29**) als farbloses Öl.

**28**: UV (EtOH): 223 (9000). IR (Film): 3040w, 2960s, 2940s, 2910m, 2840m, 1700s (C=O), 1655w und 1580s (C=C), 1440m, 1300m, 1270s, 1250s, 1200s, 1170m, 1150m, 1025m, 875s, 840s, 820s. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,80 (t, J = 2,5, 1H, H-C(3)); 5,6-5,5 (m, 1H, H-C(7)); 2,8 und 2,6 (beide dd, J = 19,6, 2,5, je 1H, 2 H-C(4)); 2,5-2,2 (m, 3H); 1,9-1,7 (m, 1H); 1,5-1,4 (q-artiges m, J ca. 2, 3H, CH<sub>3</sub>-C(6)); 0,2 (s, 9H, 3 CH<sub>3</sub>-Si). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 215,6 (s, C(1)); 169,9 (d, C(3)); 146,4 (s, C(2)); 140,9 (s, C(6)); 127,8 (d, C(7)); 62,8 (s, C(5)); 43,8 (t, C(4)); 36,2 (t, C(9)); 30,8 (t, C(8)); 12,5 (q, CH<sub>3</sub>-C(6)); -1,9 (q, CH<sub>3</sub>-Si). MS (70 eV): 220 (29, M<sup>+</sup>), 205 (26), 189 (28), 177 (5), 161 (5), 146 (7), 130 (15), 115 (18), 106 (13), 91 (23), 79 (40), 73 (100), 59 (11), 45 (19).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>Osi (220,39) Ber. C 70,85 H 9,15% Gef. C 71,03 H 9,11%

**29**: UV (EtOH): 232 (14600). IR (Film): 3040m, 2960s, 2940s, 2910m, 2850m, 1705s (C=O), 1655w (C=C), 1445m, 1430m, 1380m, 1295m, 1250s, 1190m, 1170m, 1150m, 1020s, 860s, 840s, 755s. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,37 (t, J = 2,0, 1H, H-C(2)); 5,6-5,5 (m, 1H, H-C(7)); 2,8 und 2,7 (beide dd, J = 19,0, 2,0, je 1H, 2 H-C(4)); 2,5-2,2 (m, 3H); 1,9-1,7 (m, 1H); 1,5-1,4 (q-artiges m, J ca. 2, 3H, CH<sub>3</sub>-C(6)); 0,2 (s, 9H, 3 CH<sub>3</sub>-Si). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 213,7 (s, C(1)); 182,5 (s, C(3)); 140,8 (s, C(6)); 140,3 (d, C(2)); 128,1 (d, C(7)); 62,6 (s, C(5)); 45,2 (t, C(4)); 36,9 (t, C(9)); 30,6 (t, C(8)); 12,3 (q, CH<sub>3</sub>-C(6)); -2,7 (q, CH<sub>3</sub>-Si). MS (70 eV): 220 (17, M<sup>+</sup>), 205 (23), 189 (4), 177 (4), 163 (3), 146 (6), 129 (10), 115 (10), 91 (10), 79 (13), 73 (100), 59 (6), 45 (17).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>Osi (220,39) Ber. C 70,85 H 9,15% Gef. C 70,57 H 8,98%

20. *Reaktion von 25 mit (Trimethylsilyl)acetylen*. Aus 345 mg (2,0 mmol) **25**, 294 mg (2,2 mmol) AlCl<sub>3</sub> und 393 mg (4,0 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen erhielt man in der in *Exper. 5* beschriebenen Weise und anschliessender Filtration über ca. 0,5 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 95:5) 420 mg gelbes Öl. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/AcOEt 98:2) liess sich aus einer ersten Fraktion nach Einengen und Kugelrohrdestillation bei 210°/14 Torr 333 mg (71%) 6-Methyl-2-(trimethylsilyl)spiro[4.5]deca-2,6-dien-1-on (**30**) als farbloses Öl isolieren. Eine zweite Fraktion lieferte nach Einengen und Kugelrohrdestillation bei 200°/14 Torr 80 mg (17%) 6-Methyl-3-(trimethylsilyl)spiro[4.5]deca-2,6-dien-1-on (**31**) als farbloses Öl.

**30**: UV (EtOH): 222 (8500). IR (Film): 3030m, 2960s, 2930s, 2860m, 2840m, 1700s (C=O), 1585s (C=C), 1450m, 1440m, 1425m, 1380m, 1345m, 1295m, 1270s, 1250s, 1205s, 1180s, 1145m, 1030m, 990m, 960m, 880s, 840s, 805s, 765m, 700m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,75 (t, J = 2,6, 1H, H-C(3)); 5,7-5,6 (m, 1H, H-C(7)); 2,8 und 2,5 (beide dd, J = 19,6, 2,6, je 1H, 2 H-C(4)); 2,3-1,4 (m, 6H); 1,4-1,3 (q-artiges m, J ca. 2, 3H, CH<sub>3</sub>-C(6)); 0,2 (s, 9H, 3 CH<sub>3</sub>-Si). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 216,0 (s, C(1)); 169,6 (d, C(3)); 146,6 (s, C(2)); 133,4 (s, C(6)); 125,4 (d, C(7)); 52,5 (s, C(5)); 45,2 (t, C(4)); 33,9 (t, C(10)); 25,1 (t, C(8)); 19,6 (t, C(9)); 18,6 (q, CH<sub>3</sub>-C(6)); -2,1 (q, CH<sub>3</sub>-Si). MS (70 eV): 234 (32, M<sup>+</sup>), 219 (24), 203 (20), 191 (6), 177 (3), 161 (4), 145 (11), 129 (19), 120 (22), 105 (15), 93 (19), 73 (100), 59 (11), 45 (16).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>Osi (234,42) Ber. C 71,73 H 9,46% Gef. C 71,74 H 9,68%

**31**: UV (EtOH): 231 (14400). IR (Film): 3050w, 3030w, 2960m, 2930s, 2860m, 2840m, 1705s (C=O), 1440m, 1250m, 1175m, 1030m, 1010s, 860s, 840s, 755m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,34 (t, J = 2,0, 1H, H-C(2)); 5,7-5,6 (m, 1H, H-C(7)); 2,8 und 2,6 (beide dd, J = 19,0, 2,0, je 1H, 2 H-C(4)); 2,3-1,2 (m, 9H), darunter bei 1,40-1,35 (q-artiges m, J ca. 2, 3H, CH<sub>3</sub>-C(6)); 0,2 (s, 9H, 3 CH<sub>3</sub>-Si). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 214,1 (s, C(1)); 182,1 (s, C(3)); 140,3 (d, C(2)); 133,1 (s, C(6)); 125,7 (d, C(7)); 52,3 (s, C(5)); 46,6 (t, C(4)); 34,2 (t,

C(10)); 25,1 (*t*, C(8)); 19,5 (*t*, C(9)); 18,7 (*q*, CH<sub>3</sub>-C(6)); - 2,6 (*q*, CH<sub>3</sub>-Si). MS (70 eV): 234 (10, M<sup>+</sup>), 219 (13), 203 (4), 191 (2), 161 (6), 145 (8), 129 (16), 105 (3), 91 (7), 73 (100), 59 (5), 45 (12).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>OSi (234,42) Ber. C 71,73 H 9,46% Gef. C 72,02 H 9,19%

21. *Reaktion von 21 mit (Trimethylsilyl)propin*. Eine Lösung von 317 mg (2,0 mmol) **21** und 247 mg (2,2 mmol) (Trimethylsilyl)propin in 0,5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropfte man so zu einer gerührten Suspension von 293 mg (2,2 mmol) AlCl<sub>3</sub> in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, dass die Temp. -40° nicht überschritt. Nach 1 Std. Rühren bei -30° wurde das noch kalte Gemisch in der in *Exper. 5* beschriebenen Weise aufgearbeitet, wodurch nach Filtration über 0,5 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 95:5) 388 mg eines gelben Öles anfielen. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/AcOEt 95:5) liess sich aus einer ersten Fraktion nach Einengen 290 mg (62%) farbloses, kristallines 3,6-Dimethyl-2-(trimethylsilyl)spiro[4.4]nona-2,6-dien-1-on (**32**) erhalten, Schmp. 75–76°. Eine zweite Fraktion lieferte nach Einengen und Kugelrohrdestillation bei 170°/14 Torr 45 mg (14%) **26** als farbloses Öl.

32: UV (EtOH): 232 (11400). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3000w, 2960m, 2940m, 2910m, 1680s (C=O), 1590s (C=C), 1430m, 1380m, 1260s, 1250s, 1140m, 840s. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,6–5,5 (*m*, 1H, H-C(7)); 2,7 und 2,5 (beide *d*, *J* = 19,0, je 1H, 2 H-C(4)); 2,5–2,2 (*m*, 3H); 2,20–2,15 (*t*-artiges *m*, *J* ca. 1, 3H, CH<sub>3</sub>-C(3)); 1,9–1,7 (*m*, 1H); 1,5–1,4 (*q*-artiges *m*, *J* ca. 2, 3H, CH<sub>3</sub>-C(6)); 0,2 (*s*, 9H, 3 CH<sub>3</sub>-Si). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 216,1 (*s*, C(1)); 183,0 (*s*, C(3)); 141,3 (*s*, C(2)); 138,9 (*s*, C(6)); 127,7 (*d*, C(7)); 63,8 (*s*, C(5)); 49,1 (*t*, C(4)); 36,2 (*t*, C(9)); 30,8 (*t*, C(8)); 20,1 (*q*, CH<sub>3</sub>-C(3)); 12,4 (*q*, CH<sub>3</sub>-C(6)); - 1,8 (*q*, CH<sub>3</sub>-Si). MS (70 eV): 234 (45, M<sup>+</sup>), 219 (38), 203 (76), 191 (2), 175 (4), 161 (4), 145 (14), 129 (30), 97 (11), 79 (25), 73 (100), 59 (9), 45 (18).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>OSi (234,42) Ber. C 71,73 H 9,46% Gef. C 71,60 H 9,17%

22. *Reaktion von 25 mit (Trimethylsilyl)propin*. Eine Lösung von 345 mg (2,0 mmol) **25** und 247 mg (2,2 mmol) (Trimethylsilyl)propin in 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropfte man so zu einer gerührten Suspension von 293 mg (2,2 mmol) AlCl<sub>3</sub> in 4 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, dass die Temp. -55° nicht überschritt. Nach 2 Std. Rühren bei -40° liess man über Nacht aufwärmen und arbeitete nach der in *Exper. 5* beschriebenen Weise auf, wodurch nach Filtration über 0,5 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 95:5) 418 mg eines gelben Öles anfielen. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/AcOEt 95:5) liess sich aus einer ersten Fraktion nach Einengen 285 mg (57%) 3,6-Dimethyl-2-(trimethylsilyl)spiro[4.5]deca-2,6-dien-1-on (**33**) als gelblicher Festkörper, nach Umkristallisation aus Hexan als weisse Kristalle erhalten, Schmp. 75–76°. Eine zweite Fraktion lieferte nach Einengen und Kugelrohrdestillation bei 185°/14 Torr 84 mg (24%) **27** als farbloses Öl.

33: UV (EtOH): 232 (11300). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3000w, 2940s, 2860m, 2840m, 1680s (C=O), 1595s (C=C), 1435m, 1375m, 1305s, 1275s, 1145m, 860s, 840s. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,6–5,5 (*m*, 1H, H-C(7)); 2,7 und 2,4 (beide *d*, *J* = 19,0, je 1H, 2 H-C(4)); 2,17 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>-C(3)); 2,1–1,4 (*m*, 6H); 1,40–1,35 (*q*-artiges *m*, *J* ca. 2, 3H, CH<sub>3</sub>-C(6)); 0,2 (*s*, 9H, 3 CH<sub>3</sub>-Si). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 215,4 (*s*, C(1)); 182,0 (*s*, C(3)); 138,2 (*s*, C(2)); 133,2 (*s*, C(6)); 124,5 (*d*, C(7)); 52,7 (*s*, C(5)); 49,9 (*t*, C(4)); 33,5 (*t*, C(10)); 24,7 (*t*, C(8)); 19,3 (*q*, CH<sub>3</sub>-C(3)); 19,2 (*t*, C(9)); 18,1 (*q*, CH<sub>3</sub>-C(6)); - 1,2 (*q*, CH<sub>3</sub>-Si). MS (70 eV): 248 (47, M<sup>+</sup>), 233 (27), 217 (83), 203 (4), 191 (3), 175 (4), 165 (6), 159 (9), 143 (14), 131 (6), 91 (15), 75 (57), 73 (100), 59 (11), 45 (19).

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>OSi (248,44) Ber. C 72,52 H 9,74% Gef. C 72,24 H 9,85%

23. *Reaktion von 28 mit HCl*. In eine gerührte, im Eisbad gekühlte Lösung von 167 mg (0,76 mmol) **28** in 3,4 ml CHCl<sub>3</sub> leitete man 34 mg (0,9 mmol) HCl-Gas und liess 16 Std. bei RT. rühren. Nach der Zugabe von 2 ml gesättigter wässr. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung wurde die org. Phase abgetrennt, die wässr. Phase 3mal mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert, die vereinigten CHCl<sub>3</sub>-Phasen getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und eingeeengt, wodurch nach Filtration über 0,5 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 95:5) 105 mg gelbes Öl anfielen. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/AcOEt 95:5) und Kugelrohrdestillation bei 130°/14 Torr konnten 38 mg (34%) 6-Methylspiro[4.4]nona-2,6-dien-1-on (**34**) als farbloses Öl erhalten werden. UV (EtOH): 217 (10500). IR (Film): 3040w, 2940s, 2920s, 2860s, 1700s (C=O), 1590m (C=C), 1440m, 1340s, 1200s, 1170m, 1150m, 1020m, 950m, 800s. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,75 (*dt*, *J* = 5,8, 2,7, 1H, H-C(3)); 6,22 (*dt*, *J* = 5,8, 2,2, 1H, H-C(2)); 5,6–5,5 (*m*, 1H, H-C(7)); 2,80 und 2,65 (beide *dt*, *J* = 19,5, ca. 2,5, je 1H, 2 H-C(4)); 2,5–2,2 (*m*, 3H); 1,9–1,8 (*m*, 1H); 1,5–1,4 (*q*-artiges *m*, *J* ca. 2, 3H, CH<sub>3</sub>-C(6)). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 213,3 (*s*, C(1)); 163,1 (*d*, C(3)); 140,6 (*s*, C(6)); 133,8 (*d*, C(2)); 128,7 (*d*, C(7)); 62,0 (*s*, C(5)); 42,4 (*t*, C(4)); 36,9 (*t*, C(9)); 30,8 (*t*, C(8)); 12,5 (*q*, CH<sub>3</sub>-C(6)). MS (70 eV): 148 (46, M<sup>+</sup>), 133 (59), 119 (7), 105 (25), 91 (19), 79 (34), 65 (6), 58 (38), 43 (100).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O (148,21) Ber. C 81,04 H 8,16% Gef. C 81,04 H 8,19%

24. *Reaktion von 30 mit HCl*. In eine gerührte, im Eisbad gekühlte Lösung von 123 mg (0,52 mmol) **30** in 2,4 ml  $\text{CHCl}_3$  leitete man 54 mg (1,5 mmol) HCl-Gas, liess 20 Std. bei RT. rühren und arbeitete in der in *Exper.* 23 beschriebenen Weise auf, wodurch nach Filtration über 0,5 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 95:5) 91 mg farbloses Öl anfielen. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/AcOEt 95:5) und Kugelrohrdestillation bei 180°/14 Torr wurden 69 mg (82%) 6-Methylspiro[4.5]deca-2,6-dien-1-on (**35**) als farbloses Öl erhalten. UV (EtOH): 217 (10500). IR (Film): 2970m, 2940s, 2860m, 2840m, 1705s (C=O), 1590m (C=C), 1440m, 1340m, 1200m, 1180m, 950m, 815m, 800m, 755m.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,72 (dt,  $J = 5,8, 2,7$ , 1H, H-C(3)); 6,21 (dt,  $J = 5,8, 2,1$ , 1H, H-C(2)); 5,7–5,6 (m, 1H, H-C(7)); 2,8 und 2,6 (beide dt,  $J = 19,0$ , ca. 2,5, je 1H, 2 H-C(4)); 2,3–1,5 (m, 6H); 1,5–1,4 (q-artiges m,  $J$  ca. 2, 3H,  $\text{CH}_3$ -C(6)).  $^{13}\text{C-NMR}$  (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 213,8 (s, C(1)); 163,0 (d, C(3)); 133,7 (d, C(2)); 132,9 (s, C(6)); 126,3 (d, C(7)); 51,8 (s, C(5)); 43,7 (t, C(4)); 34,3 (t, C(10)); 25,3 (t, C(8)); 19,6 (t, C(9)); 18,8 (q,  $\text{CH}_3$ -C(6)). MS (70 eV): 162 (64,  $M^+$ ), 147 (100), 133 (17), 119 (20), 105 (19), 91 (47), 77 (27), 65 (14), 51 (14), 40 (45).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$  (162,23) Ber. C 81,44 H 8,70% Gef. C 81,35 H 8,57%

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Karpf, *Tetrahedron Lett.* 1982, 4923.
- [2] L. Birkofer, A. Ritter & H. Uhlenbrauck, *Chem. Ber.* 96, 3280 (1963).
- [3] D. R. M. Walton & F. Waugh, *J. Organomet. Chem.* 37, 45 (1972).
- [4] M. Karpf & A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 62, 852 (1979).
- [5] M. Karpf, J. Huguet & A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 65, 13 (1982).
- [6] M. Karpf & A. S. Dreiding, *Tetrahedron Lett.* 1980, 4569; M. Karpf & A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 64, 1123 (1981).
- [7] J. Huguet, M. Karpf & A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 65, 2413 (1982).
- [8] G. G. G. Manzano, M. Karpf & A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 66, 627 (1983).
- [9] K. Folkers & H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* 53, 1416 (1931).
- [10] H. Schmidbaur, H. Stühler & W. Vornberger, *Chem. Ber.* 105, 1084 (1972).
- [11] A. Kajikawa, M. Morisaki & N. Ikekawa, *Tetrahedron Lett.* 1975, 4135.
- [12] P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack & L. R. Subramanian, 'Vinyl Cations', Academic Press, New York, 1979, S. 85–89 und dort zit. Lit.
- [13] M. I. Kanishev, A. A. Schegolev, W. A. Smit, R. Caple & M. J. Kelner, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 5660 (1979) und dort zitierte Lit.
- [14] A. Eschenmoser, H. Schinz, R. Fischer & J. Colonge, *Helv. Chim. Acta* 34, 2329 (1951).
- [15] J. Colonge & P. Dumont, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1947, 38.
- [16] P. E. Pfeffer, L. S. Silbert & J. M. Chirinko, *J. Org. Chem.* 37, 451 (1972).
- [17] W. E. Parham & S. H. Groen, *J. Org. Chem.* 31, 1694 (1966).
- [18] R. T. Arnold, O. C. Elmer & R. M. Dodson, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4359 (1950).
- [19] J. A. Barltrop, K. Dawes, A. C. Day, S. J. Nuttall & A. J. H. Summers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1973, 410.
- [20] A. B. Smith, S. J. Branca & B. H. Toder, *Tetrahedron Lett.* 1975, 4225.
- [21] J. Vogel, *J. Chem. Soc.* 1948, 661.
- [22] R. Mayer, in 'Newer Methods of Preparative Organic Chemistry', Band II, Ed. W. Foerst, Academic Press, New York, 1963, S. 122.
- [23] S. J. Rhoads, J. C. Gilbert, A. W. Decora, T. R. Garland, R. J. Spangler & M. J. Urbigkit, *Tetrahedron* 19, 1625 (1963).
- [24] M. Julia, J. M. Salard & J. C. Chottard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 2478.
- [25] J. C. Dalton & H.-F. Chan, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3145.
- [26] T. H. Chan, W. Mychajlowski, B. S. Ong & D. N. Harpp, *J. Organomet. Chem.* 107, C 1 (1976).
- [27] G. Cainelli, G. Cardillo, M. Contento & A. Umani-Ronchi, *Gazz. Chim. Ital.* 104, 625 (1974).
- [28] R. Adams & L. H. Ulich, *J. Am. Chem. Soc.* 42, 599 (1920).