

## 59. Die Gasphasen-Flusstermolyse von 1-Isobutenyl- und 2-Methylphenyl-alkinyl-ketonen. Eine Synthese von Methyleneomycin B<sup>1)</sup>

von Manuel Koller<sup>2)</sup>, Martin Karpf<sup>2)</sup> und André S. Dreiding\*

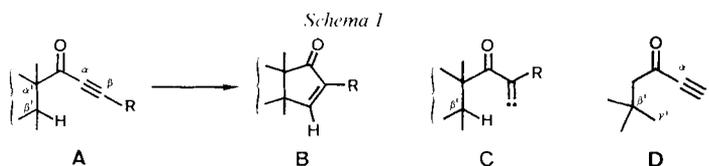
Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

(22.I.86)

### The Gas-Flow Thermolysis of 1-Isobutenyl Alkynyl and 2-Methylphenyl Alkynyl Ketones. Synthesis of Methyleneomycin B

The gas-flow thermolysis of 1-isobutenyl alkynyl or 2-methylphenyl alkynyl ketones were found to lead to phenols and cyclopentenones or to naphthols and indanones, respectively. These conversions involve two cyclization processes so far unknown with  $\alpha$ -alkynones; they are interpreted as intramolecular additions of an allylic or a benzylic C,H bond to a triple bond which may occur in two directions. In addition, the cyclopentenones formed by the  $\alpha$ -alkynone cyclization, a known carbene process yielding 5-rings, were also found. The available evidence ruled out a carbene process yielding 6-rings. The addition process yielding 5-rings was applied to a short (but low yield) synthesis of methyleneomycin B.

**1. Einleitung.** – Die unter flusstermolytischen Bedingungen bei *ca.* 600° durchgeführte Isomerisierung eines  $\alpha$ -Alkinons **A** (die ' $\alpha$ -Alkinon-Cyclisierung') [2] hat in allen bisher beobachteten Fällen [2] [3] ausschliesslich zu 5Ringen **B** geführt (*Schema 1*). Andere Ringe liessen sich selbst dann nicht erhalten, wenn wie bei **D** dem als Zwischenstufe angenommenen Alkylidencarben **C** keine C,H-Bindungen an C( $\beta'$ ) zur Insertion zur Verfügung standen [2]. Im Hinblick auf die mögliche Bildung von 6Ringen haben wir die Thermolyse einer Reihe von Alkenyl-alkinyl- und Phenyl-alkinyl-ketonen untersucht, in welchen die C( $\gamma'$ ),H-Bindungen als Bestandteil einer Allyl- bzw. Benzyl-Gruppe aktiviert sind.

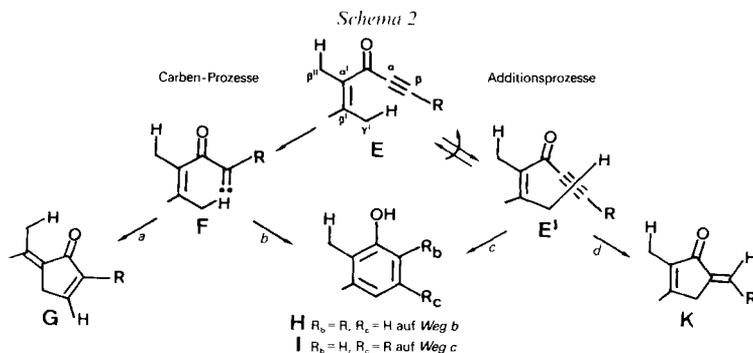


Der eine, aus der  $\alpha$ -Alkinon-Cyclisierung geläufige Carben-Prozess würde das Edukt **E** *via* **F** durch Insertion in eine C( $\beta'$ ),H-Bindung in die 5Ringprodukte **G** umwandeln (*Weg a*), während der andere denkbare Carben-Prozess **E** *via* **F** durch Insertion in eine C( $\gamma'$ ),H-Bindung (über Cyclohexadienone) in die Phenole **H** überführen würde (*Weg b*). Wir konnten jedoch keine eindeutige Evidenz für einen Verlauf über *Weg b* finden.

<sup>1)</sup> Für eine vorläufige Mitt. s. [1].

<sup>2)</sup> Aus der geplanten Dissertation von M. Koller.

<sup>3)</sup> Gegenwärtige Adresse: F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Zentrale Forschungseinheiten, Basel.



Stattdessen entdeckten wir zwei neue, miteinander verwandte thermische Isomerisierungen dieser  $\alpha$ -Alkinone; wir bezeichnen sie als ‘Additionsprozesse’, da sich die aktivierte  $C(\gamma')$ ,H-Bindung formal an die  $C(\alpha)$ , $C(\beta)$ -Dreifachbindung addiert. Diese Addition kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen: einerseits über *Weg c* (via Cyclohexadienone) zu den Phenolen **I** unter Bildung einer neuen Bindung zwischen  $C(\gamma')$  und  $C(\beta)$  und einer C,H-Bindung an  $C(\alpha)$ ; andererseits über *Weg d* zu den 5Ringprodukten **K** unter Bildung einer neuen Bindung zwischen  $C(\gamma')$  und  $C(\alpha)$  und einer C,H-Bindung an  $C(\beta)$ . Die Ausbeuten der einzelnen Produkte waren oft gering, da die *Wege c* und *d* miteinander und – sofern **E** über  $C(\beta'')$ ,H-Bindungen verfügte – auch noch mit *Weg a* konkurrierten.

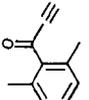
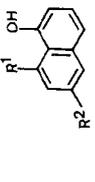
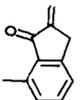
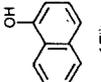
**2. Resultate der Thermolysen.** – Die *Tabelle* zeigt die den Thermolysen unterworfenen alkenyl- und aryl-substituierten  $\alpha$ -Alkinone **1**, **4**, **11**, **15**, **19**, **23**, **27** und **31** sowie deren Produkte **2/3**, **2/5–10**, **12–14**, **16–18**, **17/20–22**, **24–26**, **2/28–30** bzw. **17/32–35** mit ihren im GC bestimmten Ausbeuten.

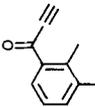
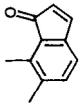
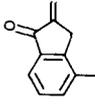
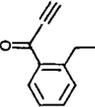
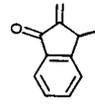
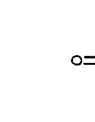
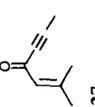
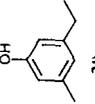
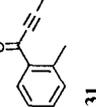
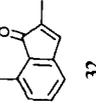
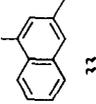
Die Strukturzuordnung der phenolischen Produkte stützt sich in allen Fällen auf einen Vergleich ihrer anal. GC-, GC/IR- und GC/MS-Eigenschaften mit denen von käuflichen Proben<sup>4)</sup>. Die Methyl-naphthole **12**, **13**, **21** und **33** wurden aufgrund der (z. T. schon bekannten) spektralen Eigenschaften identifiziert. Beim 6-Methyl-1-naphthol (**13**; bisher nur Schmp. bekannt [4] [5]) liessen sich alle H-Signale in einem 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zuordnen. Die Indenone **16** und **20** zeigten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die charakteristischen Signale für die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Cyclopentenon-Teilstruktur im Vinyl-H-Bereich; dagegen wies **32** dort nur ein einziges Signal auf, und zwar bei 7,05 ppm, was auf eine Substitution an C(2) (und nicht an C(3)) schliessen lässt. Charakteristisch für alle drei Indenone waren zudem jeweils zwei starke IR-Banden bei 1705 und ca. 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Bei den Alkyldenindanonen **14**, **18**, **22**, **25** und **34** fanden sich im IR-Spektrum jeweils drei starke Absorptionen zwischen 1730 und 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **14**, **22** und **25** wie auch das schon bekannte [6] von **18** zeigten die Signale der gekoppelten (*J* ca. 1 Hz) exocyclischen Methylenprotonen in den Bereichen von 5,5 (*cis*) und 6,4 ppm (*trans* zu C=O). Bis auf die durch die Abwesenheit einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe bedingten Unterschiede stimmte das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3** mit demjenigen von **8** (= Metylenomycin **B**, s. *Kap.6*), gut überein. Verbindung **5** zeigte das für  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Cyclopentenone typische <sup>1</sup>H-NMR-Muster, während bei **6** die beiden Vinyl-H-Signale nach höherem Feld verschoben waren.

Die in der *Tabelle* aufgeführten Produkte lassen folgende Schlüsse betreffend die *Reaktionswege a, b, c, d* (*Schema 2*) und ‘andere’ zu: *1*) Die 5Ringprodukte **5** und **6** (Spuren), **16** (30%), **20** (28%) und **32** (ca. 10%) dürften über *Weg a* (die  $\alpha$ -Alkinon-Cyclisierung [2]) gebildet worden sein, wobei **6** sehr wahrscheinlich durch Doppelbindungswanderung aus **5** entstanden ist (eine solche Isomerisierung wurde auch schon bei der

<sup>4)</sup> Bezogen von *Fluka AG*, Buchs; **30** von *Ferak AG*, Berlin.

Tabelle. Edukte und Produkte der Flussthermolysen<sup>a)</sup>

Edukte (Thermolyse- temp. <sup>b)</sup>	Produkt(e) über Weg			
	a	b	c	d
 <b>1</b> (660°)	nicht möglich	 <b>2</b> <sup>c)</sup> (37%)	 <b>3</b> (11%)	 <b>9</b>
 <b>4</b> (610°)	 <b>5</b>	 <b>7</b> <sup>c)</sup> (5%)	 <b>8</b> (20%)	 <b>2</b> Spuren
 <b>11</b> (660°) (720°)	nicht möglich	 <b>13</b> <sup>c)</sup> R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub> (25%) (34%)	 <b>14</b> (34%) (30%)	 <b>10</b> (6%)
 <b>15</b> (720°)	 <b>16</b> (30%)	 <b>17</b> <sup>c)</sup> (24%)	 <b>18</b> (7%)	andere

	<b>19</b> (720°)		<b>20</b> (28%)		<b>21<sup>a)</sup></b> (27%)		<b>22</b> (11%)		<b>17</b> (4%)	
	<b>23</b> (600°)	nicht gefunden		<b>24<sup>c)</sup></b> (14%)		<b>25</b> (9%) <sup>d)</sup>		<b>26</b> (39%) <sup>a)</sup>		
	<b>27</b> (700°)	nicht möglich		<b>28</b> (3%)	nicht gefunden		<b>30</b> (3%)		<b>2</b> (4%)	
	<b>31</b> (800°)		<b>32</b> (10%) <sup>d)</sup>	nicht vorhanden		<b>33</b> (7%) <sup>d)</sup>		<b>17</b> (3%) <sup>d)</sup>		<b>35</b> (10%) <sup>d)</sup>

a) Sofern nicht anders erwähnt, sind die Ausbeuten durch anal. GC mit innerem Standard und relativen 'response'-Faktoren im Rohprodukt bestimmt worden.  
 Ausbeuten an isoliertem Material im *Exper. Teil*.

b) Die Thermolysetemp. sind die tiefsten, bei denen jeweils ein nahezu vollständiger Edukturnsatz erreicht wurde.

c) Diese Produkte können durch einen Carben- oder einen Additionsprozess entstanden sein.

d) Diese Ausbeute wurde durch anal. GC ohne inneren Standard und ohne 'response'-Faktoren abgeschätzt.

flussthermolytischen Erzeugung eines anderen Cyclopentenons beobachtet [7]). Einzig im Falle des  $\alpha$ -Alkinons **23** wurde das nach *Weg a* erwartete Produkt nicht gefunden. Die  $\alpha$ -Alkinon-Cyclisierung zu einer  $C(\beta')$ ,H-Bindung (vgl.  $A \rightarrow B$  in *Schema 1* und  $E \rightarrow G$  in *Schema 2*) scheint also im allgemeinen – falls ein  $H-C(\beta')$  vorhanden – stattzufinden; in einzelnen Fällen – wie bei **15** und **19** – ist sie die bevorzugte Reaktion. Bei **23** könnte *Weg a* wegen der doppelt benzylicischen  $C(\gamma')$ ,H-Bindungen zurückgedrängt worden sein, da solche Bindungen Additionsprozesse eingehen können (s. unten, 2 und 4).

2) Die 5Ringprodukte **3** (11%), **8** (20%), **14** (34%), **18** (7%), **22** (11%) und **25** (ca. 9%) dürften über *Weg d* gebildet worden sein, ebenso das aus dem Propinylketon **31** in sehr geringer Menge (2%) entstandene Produkt **34**. Beim anderen der hier untersuchten Propinylketone, bei **27**, wurde das nach *Weg d* erwartete Produkt nicht gefunden. Möglicherweise wird bei einer sterischen Hinderung an  $C(\beta)$  des Alkinons der Additionsprozess von *Weg d* erschwert. Bestärkt wird diese Vermutung durch die Beobachtung, dass sich nach der Thermolyse von **37** (s. unten) bei 720° nur Spuren von *m*-Cresol nachweisen liessen. Einen weiteren Hinweis, dass sterische Hinderung an einem der beiden zur Bindung gelangenden C-Atome des Alkinons (an  $C(\beta)$  oder an  $C(\gamma')$ ) die Additionsprozesse erschweren, ergab die Thermolyse des an  $C(\gamma')$  dreifach substituierten **53** (s. unten): bei 500° lieferte sie hauptsächlich Edukt, bei 560° aber ein komplexes Gemisch.

3) Von den 6Ringprodukten der Propinylketone **27** und **31** dürften die Phenole **29** (33%) und **33** (7%) über *Weg c* gebildet worden sein. Der Nachweis von **28** bei der Thermolyse von **27** als dem einzigen 6Ringprodukt, das auf *Weg b* hätte entstanden sein können, ist für ein tatsächliches Durchlaufen von *Weg b* noch nicht beweisend. Das analoge Produkt aus **31**, 2-Methyl-1-naphthol, wurde nämlich nicht gefunden (GC-Vergleich mit authentischem 2-Methyl-1-naphthol<sup>5)</sup>). Die geringe Ausbeute von **28** (3%) spricht eher für seine Platzierung in der Spalte 'andere' Bildungswege.

4) Die 6Ringprodukte **2** (37%), **7** (5%), **12/13** (zusammen ca. 50%), **17** (24%), **21** (27%) und **24** (14%) könnten das Resultat sowohl von *Weg b* als auch von *Weg c* sein<sup>6)</sup>. Unsere unter 3 erwähnte Beobachtung legt ihre Bildung über *Weg c* nahe; lediglich die Annahme, dass die Carbenbildung aus den Propinylketonen **27** und **31** (vermutlich Methylwanderung [8]) gegenüber derjenigen aus den Ethinylketonen (hauptsächlich H-Wanderung [9]) stark verlangsamt ist, würde *Weg b* als Möglichkeit noch offen lassen. Diese Annahme ist aber nicht vertretbar, da die Thermolyse von **31** das 5Ringprodukt **32** lieferte, womit die intermediäre Entstehung des Alkyldencarbens aus dem Propinylketon **31** belegt ist. Damit (s. auch 3) ist gezeigt, dass es plausibel ist, die Bildung der 6Ringprodukte über *Weg c* zu formulieren. Eindeutige Evidenz für das Durchschreiten von *Weg b* konnte nicht gewonnen werden.

5) Die auf 'anderen' Wegen gebildeten Produkte können nicht einheitlich formuliert werden. Es sind darunter einfache Zersetzungsprodukte (**2** und **10** aus **4**; **17** aus **19** und **31**; **35** aus **31**), aber auch Substanzen, welche durch Radikal-Rekombination (**9** aus **4**) und Disproportionierung (**2** und **30** aus **27**) hätten entstanden sein können. Von speziellem Interesse ist das Hauptprodukt aus der Thermolyse von **23**, das Anthron (**26**). Der

<sup>5)</sup> Bezogen von *Aldrich Company*.

<sup>6)</sup> Resultate von Thermolysen des an der Dreifachbindung deuterierten Derivates **36** waren nicht aussagekräftig, da die Komponenten des entstandenen Isotop-isomeren-gemisches von *m*-Cresol nicht eindeutig identifiziert werden konnten.



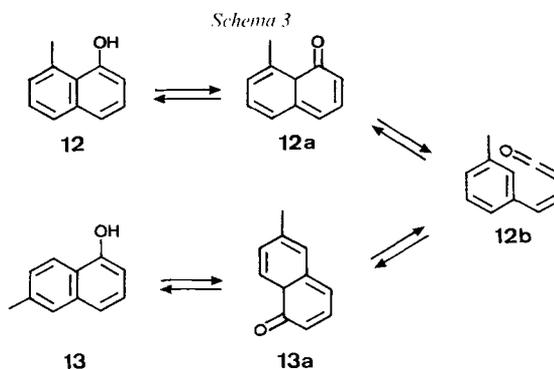
gleichzeitige Nachweis von Acetylen im Rohthermolysat weist auf eine intramolekulare, möglicherweise radikalische oder oberflächenkatalysierte Substitution am Aromaten unter Abspaltung von Acetylen hin.

**3. Die thermische Stabilität der Thermolyseprodukte.** – Um die Möglichkeit zu überprüfen, ob gewisse Thermolyseprodukte durch sekundäre Isomerisierungen entstanden sind, wurden einige der beobachteten Produkte (s. *Tab.*) erneut den Thermolysebedingungen unterworfen: Bei den  $\alpha$ -Alkinon-Cyclisierungsprodukten **16** und **20** wurden so keine Isomerisierungsprodukte beobachtet.

Die Thermolyse des Methylidencyclopentenons **8** lieferte durch GC identifizierbare Spuren des Phenols **7**, und diejenige der Methylidenindanone **14**, **18** bzw. **22** führte zu Spuren der Naphthole **12**, **17** bzw. **21**. Das Ausmass dieser Umwandlungen genügt jedoch nicht zu einer vollständigen Erklärung der 6Ringbildung.

Eine Thermolyse von 1-Naphthol (**17**) bei 820° in unserer Apparatur liess – in Übereinstimmung mit den Befunden von *Schaden* [10] – keine Isomerisierung zu **16** oder **18** erkennen, und auch die beiden Dimethylphenole **28** und **29** erwiesen sich als thermisch stabil.

Von besonderem Interesse ist die Herkunft des unerwartet aus **11** gebildeten 6-Methyl-1-naphthols (**13**), dessen Anteil im Verhältnis zum erwarteten 8-Methyl-1-naphthol (**12**) temperaturabhängig war: bei 660° entstanden 24% **12** und 25% **13**, bei 720° jedoch 18% **12** und 34% **13**. Die dadurch nahegelegte gegenseitige Umwandlung dieser beiden Methylnaphthole liess sich experimentell bestätigen, indem aus der Thermolyse von **12** bei 720° ein *ca.* (2:1)-Gemisch **12/13** isoliert wurde. Diese bisher nicht bekannte Isomerisierung erwies sich als reversibel, mit dem Gleichgewicht stark auf der Seite von **13**: Die Thermolyse von **13** bei 720° lieferte ein *ca.* (30:1)-Gemisch, bei 780° ein *ca.* (15:1)-Gemisch **13/12**. Als einfache Formulierung dieser Umlagerung ziehen wir die in *Schema 3*



dargestellte Sequenz in Betracht: Die Ketoform **12a** von **12** geht durch eine electrocyclische Ringöffnung in das (Z)-Vinylketen **12b** über, welches durch die alternative (sterisch weniger gehinderte) Electrocyclusierung (*via* **13a**) **13** bildet. Electrocyclusierungen von an der Vinylgruppe phenylsubstituierten Vinylketenen zu Naphtholen wurden schon früher postuliert [11] [12].

**4. Diskussion der zu 5- und 6Ringen führenden Carben-Prozesse (Wege a und b).** – Die aus den Alkinonen **27** und **31** gebildeten Carbene scheinen nicht, oder – wie bei **27** –

höchstens in sehr geringem Ausmass, in der Lage zu sein, *Weg b* zu beschreiten. Wir diskutieren die möglichen Gründe, warum eine Insertionsreaktion zum 6Ring so ungünstig ist, dass andere Prozesse bevorzugt ablaufen.

In früheren Arbeiten [3] wurde gezeigt, dass eine koplanare Anordnung der  $C(\beta')$ ,H-Bindung und der Propioloylgruppe (vgl. A, *Schema 1*) für die Insertion zum 5Ring am geeignetsten ist. Dies spricht für die in **L** dargestellte, kollineare Annäherung des leeren Carben-Orbitals<sup>7)</sup> von  $C(\beta)$  an die zu insertierende  $C(\beta')$ ,H-Bindung. Eine analoge Kollinearität zwischen der  $C(\gamma')$ ,H-Bindung und dem unbesetzten Carben-Orbital von  $C(\beta)$ , wie in **M** gezeigt, lässt sich nur erreichen, wenn eine beträchtliche Abweichung von der



Koplanarität zwischen  $R^1$ ,  $C(\alpha)$ ,  $C(\alpha')$  und den Carbonyl-Atomen zugelassen wird, wodurch die Konjugation zwischen der Carbonylgruppe und den beiden Doppelbindungen gestört wird. Modellbetrachtungen zeigen, dass eine Annäherung des Torsionswinkels zwischen der ( $R^1-C(\alpha)$ )- und der ( $C=O$ )-Bindung an  $0^\circ$  zu einer Vergrößerung des Winkels  $\theta$  in **M** und damit zu einer geringeren Wechselwirkung zwischen dem Carben-Orbital und der  $C(\gamma')$ ,H-Bindung führt. Ob die anfängliche Kollinearität der reagierenden Zentren  $C(\beta)$ ,  $H-C(\beta')$  und  $C(\beta')$ , auf der diese Modellvorstellung beruht, für den Übergangszustand des Insertionsschrittes beibehalten wird (wie von *Hoffmann et al.* [14] für die C,H-Insertion von Methylen in Methan berechnet) oder ob eher eine Art 3-Zentrenbindung involviert ist (wie von *Gilbert et al.* [15] aufgrund kinetischer Messungen und in Übereinstimmung mit für Methylen durchgeführten Berechnungen (vgl. [15]) für 5Ringinsertionen vorgeschlagen), kann hier nicht entschieden werden.

Neben den angeführten sterischen Faktoren könnten in unserem Fall auch elektronische Gründe den Carben-Prozess zum 6Ring erschweren. Die  $C(\gamma')$ -Atome in den Alkinonen **E** (s. *Schema 2*) werden durch einen induktiven Effekt der Carbonylgruppe positiv polarisiert, wobei die H-Atome an  $C(\gamma')$  (s. **M**) möglicherweise eher elektrophilen Charakter annehmen. Dadurch würde die Aktivierungsenergie für eine Insertion des elektrophilen Alkylicarbens erhöht. Ähnliche induktiv bedingte Verlangsamungen einer Carbeninsertion sind schon früher diskutiert worden [16].

In Übereinstimmung mit unserem Befund, dass *Weg b* (*Schema 2*) kaum durchlaufen wird, steht die Tatsache, dass Insertionen zu 6Ringen von Alkylicarbenen bisher selten vorgeschlagen und noch nie mit Sicherheit belegt wurden. Einzig *Brown et al.* formulierten zwei solche Cyclisierungen *via* Carbeninsertion, nämlich die Thermolyse von 2-Biphenylacetylen zu Phenanthren (zusätzlich entstand etwas Benzazulen) [17] und von 1-Ethynyl-8-methylnaphthalin zu Phenalen (ca. 7%) [18]. Im letzteren Fall, der mit unserer  $\alpha$ -Alkinon-Cyclisierung verwandt ist (Cyclisierung an eine aromatische Methylgruppe), diskutieren die Autoren auch andere Mechanismen zur 6Ringbildung als die Carbeninsertion, allerdings ohne den hier postulierten Additionsprozess in Betracht zu ziehen.

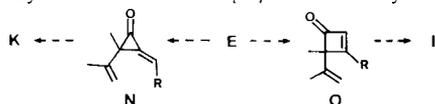
<sup>7)</sup> Wir benutzen die Orbitalbeschreibung von *Stang et al.* [13] für das als Singlett angenommene Alkylicarben.

**5. Diskussion von mechanistischen Formulierungen der Additionsprozesse (Wege c und d).** – Wie in Struktur **E'** von *Schema 2* angedeutet, stellen die Isomerisierungen von **E** zu **I** bzw. **K** formal intramolekulare [2 + 2]-Addition einer jeweils allylischen oder benzyllischen C( $\gamma'$ ),H-Bindung an eine Dreifachbindung dar. Dieser Reaktionstypus wurde bisher nur von *Viola et al.* diskutiert, und zwar für die thermische Umwandlung von 2-Ethynyltetrahydropyran zu 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en [19] und von verschiedenen *N*-alkylierten Prop-2-inyllaminen *via N*-alkylierte 3-Pyrroline zu Pyrrolen [20], wo sich die beteiligten C,H-Bindungen  $\alpha$  zu einem O- bzw. N-Atom befinden (Bildung von Heterocyclen). Die Autoren ordnen dabei der Dreifachbindung eine  $\pi$ -Donor-Eigenschaft in einer konzertierten [ $\pi_a^2 + \sigma_s^2$ ]-Reaktion zu<sup>8)</sup>. Bei unseren  $\alpha$ -Alkinonen liegen die an den Additionsprozessen beteiligten C,H-Bindungen vinylog  $\alpha$  zu einer (C=O)-Gruppe (Bildung von Carbocyclen). Sofern die Dreifachbindung auch hier als  $\pi$ -Donor fungiert, könnte sich der Einfluss der Carbonylgruppe auf solche C,H-Bindungen für den Additionsprozess günstig auswirken. Zur Interpretation der Additionen können auch noch andere Mechanismen in Betracht gezogen werden, welche mit den vorhandenen experimentellen Daten nicht in Widerspruch stehen, so z.B. auch mehrstufige Prozesse<sup>9)</sup><sup>10)</sup>. Auch wollen wir nicht ganz ausser Acht lassen, dass die hier beschriebenen Additionen von C,H- an Dreifachbindungen auch in anderen Systemen vorkommen könnten. Ohne Gegenbeweis darf man nämlich einige der Cyclisierungen (z. B. [17] [18] [22]), welche bisher als Insertionsreaktionen von aus Acetylenen erzeugten Alkylidencarbenen interpretiert worden sind, auch als Additionsprozesse formulieren. Im Falle der  $\alpha$ -Alkinon-Cyclisierung [2] ist dieser Gegenbeweis erbracht worden.

**6. Synthese von Methylenomycin B.** – Beim Cyclopentenon **8** handelt es sich, wie in *Kap. 2* erwähnt, um Methylenomycin B. Diese Verbindung wurde erstmals aus einem *Streptomyces*-Stamm isoliert [23] und hat aufgrund ihrer antibiotischen Eigenschaften eine gewisse Aufmerksamkeit auf sich gezogen, die verschiedene Synthesen veranlasst hat [24] [25]. Das bei uns als Edukt dienende Alkinon **4** weist neben den C( $\gamma'$ ),H-Bindungen (*Schema 2*) erstmals auch allylisch aktivierte C( $\beta''$ ),H-Bindungen auf, so dass hier ebenso gut eine Bevorzugung der  $\alpha$ -Alkinon-Cyclisierung nach *Weg a* hätte erwartet werden können. Es entstand jedoch als Hauptprodukt (GC 20%; isoliert *ca.* 10%) Methylenomycin B (**8**), zusammen mit sechs weiteren, nach GC deutlich untergeordneten Produkten (s. *Tab.*). Die Phenole **2**, **7**, **9** und **10** wurden von den Cyclopentenonen **5**, **6** und **8** durch basische Extraktion abgetrennt; die Cyclopentenone **6** und **8** liessen sich chromatographisch trennen, während **5** nur im Gemisch mit einer Fraktion von **8** anfiel.

<sup>8)</sup> Als Argumente für einen konzertierten Verlauf führen die Autoren die mit konkurrierenden *retro*-En-Reaktionen vergleichbare Aktivierungsenergie ihrer Cyclisierungen sowie das Ausbleiben radikalischer Rekombinationsprodukte an. Auch eine Carbeninsertion ist in diesem Falle wegen den relativ tiefen Reaktionstemperaturen (um 450°) eher unwahrscheinlich (vgl. [21]).

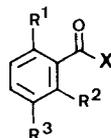
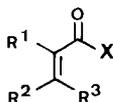
<sup>9)</sup> Beispielsweise könnten sich die aus **E** über zwei verschiedene intramolekulare En-Reaktionen theoretisch zugänglichen Zwischenprodukte **N** und **O** *via* [1,3]-(C=O)-Wanderungen zu **I** und **K** stabilisieren. Wir halten dies jedoch für weniger wahrscheinlich, da sich **O**, wie von Cyclobutenonen bekannt [11], leicht elektrocyclisch zu einem vinyl-substituierten Keten öffnen sollte, welches bei nachträglicher Elektrocyclisierung [11] zu einem bisher nicht gefundenen (konstitutionsisomeren) phenolischen Produkt führen müsste.



<sup>10)</sup> Möglicherweise sind auch acetylenische, d.h. biligante C-Atome, in der Lage, bei hohen Temperaturen H-Abstraktionsprozesse einzuleiten (Analogie zu den biliganten Carben-C-Atomen).

Diese recht kurze Methylenomycin-B-Synthese stellt eine erste Anwendung der hier beschriebenen neuen, thermischen Isomerisierungen von substituierten Vinyl-ethinyl-ketonen dar. Es wurden keine Versuche unternommen, diese Reaktionen zu optimieren oder sie unter anderen Bedingungen<sup>11)</sup> zum Ablauf zu bringen.

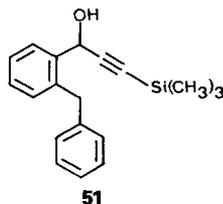
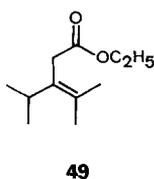
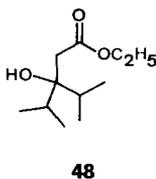
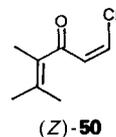
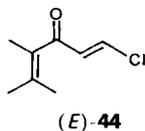
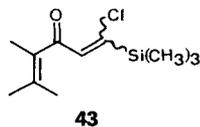
**7. Herstellung der Thermolyse-Edukte.** – Die Ethinyl-ketone (ausser **23**) wurden durch Acylierung von Bis(trimethylsilyl)acetylen mit den entsprechenden Acyl-chloriden nach *Birkofer et al.* [27] und nachfolgende Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe aus den



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X
37	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C≡CSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
38	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C≡CSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
39	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	C≡CSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
45	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH
46	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	OH
47	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
53	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	C≡CH

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X
40	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C≡CSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
41	H	CH <sub>3</sub>	H	C≡CSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
42	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C≡CSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
50	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	H
52	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	C≡CSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

Zwischenprodukten **37–42** unter basischen Bedingungen nach [28] gemäss den Vorschriften von [2] [29] in hohen Ausbeuten synthetisiert. Das Ethinylketon **4** liess sich auch in einer Stufe aus 2,3-Dimethyl-2-butenoyl-chlorid und (Trimethylsilyl)acetylen erhalten, jedoch nur in 39% Ausbeute, da dabei auch **43** sowie (*E*)- und (*Z*)-**44** (GC-Verhältnis *ca.* 12:6:16) entstanden<sup>12)</sup>. Acylierung von Seneciosäure (= 3-Methyl-2-butenensäure) und



<sup>11)</sup> Kürzlich haben *Agosta et al.* über photochemische Umwandlungen von  $\alpha$ -Alkinonen berichtet, darunter auch von **31** in **34** [26].

<sup>12)</sup> Verbindung **43** könnte durch Cl<sup>-</sup>-Anlagerung an das bei einer (bisher nicht beobachteten) regioisomeren Acylierung von (Trimethylsilyl)acetylen ausgebildete Carbokation gebildet worden sein. Die beiden Isomeren (*E/Z*)-**44** sind vermutlich unter den Reaktions- bzw. Aufarbeitungsbedingungen aus **4** entstanden. Eine Bestätigung dieser Annahme ergab sich aus vorläufigen Experimenten, in denen **1** mit AlCl<sub>3</sub>/Toluol z. T. in die entsprechenden  $\beta$ -Ketovinyl-chloride überführt wurde.

*o*-Toluylsäure mit (Trimethylsilyl)propin führte direkt zu den Propinylketonen **27** und **31**.

Die zur Herstellung der  $\alpha$ -Alkinone benötigten Carbonsäuren waren mit Ausnahme von **45** und **46** käuflich. Die Säure **45** (49%) liess sich in einer Stufe aus Aceton, 2-Brompropionsäure und Diethyl-phosphit (weiteres Beispiel für das *Brittelli*-Verfahren [30]) gewinnen. Die Säure **46** wurde durch Hydrolyse des Esters **47** hergestellt, der seinerseits (als 1:1)-Gemisch mit dem chromatographisch abtrennbaren  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ester **49**) in einer *Reformatski*-Reaktion aus Diisopropylketon und Bromessigsäure-ethylester und nachfolgende Wasserabspaltung aus dem Hydroxyester **48** erhalten wurde.

Für die Gewinnung des Alkinons **23** musste ein anderer Weg eingeschlagen werden, da 2-Benzylbenzoyl-chlorid unter den Acylierungsbedingungen auch bei tiefen Temperaturen bevorzugt in Anthron (**26**) übergeführt wurde. Reduktion von 2-Benzylbenzoesäure zum Alkohol und nachfolgende Oxidation lieferte den Aldehyd **50**, der mit Lithium-(trimethylsilyl)ethinid umgesetzt wurde. *Jones*-Oxidation des Alkohols **51** zum Keton **52** und Hydro-Desilylierung ergaben das Alkinon **23**.

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*. Das zur Herstellung der Alkinone verwendete  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (*Fluka puriss.*) wurde vor Gebrauch über Aluminiumoxid (*Woelm B*, Akt. I, basisch) filtriert. Zur Beschreibung der Thermolyseapparatur vgl. [31]. Neben den Ausbeuten an isoliertem Material werden bei einzelnen Produkten GC-Ausbeuten (GC(A)-Analyse mit innerem Standard nach [32] (s. *Tab.*)) angegeben. Da sich die Produktmengen der einzelnen Thermolysen innerhalb 10% reproduzieren liessen, konnte für die einzelnen durch GC(A) bestimmten Ausbeuten ein rel. Fehler von ca. 12% abgeschätzt werden. GC(A): anal. GC auf *Hewlett-Packard-5880-A*-Gaschromatographen mit *WCOT*-Kapillarsäulen *SE-54* oder *OV-1* (12–25 m  $\times$  0,2–0,3 mm, Filmdicke ca. 0,2  $\mu\text{m}$ ): Trägergas  $\text{H}_2$ , FI-Detektor, Split-Injektionen; Angabe der Produkte-Verhältnisse in %-Anteile an der Gesamtpikfläche. GC(B): semipräp. GC auf gepackten Säulen (3 m  $\times$  4 mm, 5–10% stationäre Phase auf *Chromosorb W/AW-DMCS*, 80/100 mesh), Trägergas  $\text{He}$  (70 ml/min), WL-Detektor. GC(C): präp. GC auf gepackten Säulen (4 m  $\times$  7 mm, 30% *Carbowax 20M* auf *Chromosorb W*, 60/80 mesh), Trägergas  $\text{N}_2$  (ca. 200 ml/min), FI-Detektor. LC(A): präp. Niederdruck-Flüssigchromatographie auf Kieselgelsäulen (Korngrösse 40–63  $\mu\text{m}$ ) *Merck LiChroprep Si 60* bei 2–5 bar Druck (Fluss ca. 5 ml/min). LC(B): präp. Hochdruck-Flüssigchromatographie auf Kieselgelsäulen (Korngrösse 7  $\mu\text{m}$ ) *Zorbax SIL 250*  $\times$  21,2 mm bei ca. 25 bar Druck (Fluss ca. 20 ml/min). Für Notationen und Abkürzungen der Spektraldaten vgl. [29]. UV: *Kontron Uvikon 810*. IR: *Perkin-Elmer 297*.  $^1\text{H-NMR}$ : *Bruker WH-400* (400 MHz), *Varian XL-200* (200 MHz), *EM-390* (90 MHz) oder *FT-80A* (80 MHz). MS: *Varian MAT 711* oder *112S* (CI = Chemische Ionisation). GC/IR: 'on-the-fly'-Messungen auf einem *Digilab-FTS-15FT-IR*-Spektrometer mit *Digilab GC-C-Interface*, gekoppelt mit einer *SE-54* (25 m)- oder *OV-1701* (12 m)-*WCOT*-Kapillarsäule ( $\text{H}_2$  als Trägergas). GC/MS: *Varian MAT 112S* gekoppelt mit einer *SE-54*-Kapillarsäule (25 m,  $\text{H}_2$  als Trägergas).

2. *5-Methyl-4-hexen-1-in-3-on* (**1**). 2.1. *5-Methyl-1-trimethylsilyl-4-hexen-1-in-3-on* (**37**). Behandlung von 5,90 g (50 mmol) 3-Methyl-2-butenoyl-chlorid [33] mit 8,52 g (50 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen analog zu [2], jedoch bei  $-50^\circ$ , lieferte nach KR.-Destillation des Rohproduktes bei 130°/15 Torr 7,56 g (84%) **37** als hellgelbes Öl. UV (EtOH): 263 (14570). IR (Film): 2960 $m$ , 2910 $w$ , 2150 $w$ , 1650 $s$ , 1610 $s$ , 1445 $m$ , 1375 $m$ , 1350 $w$ , 1250 $s$ , 1215 $s$ , 1130 $s$ , 1050 $m$ , 920 $m$ , 845 $s$ , 760 $m$ , 705 $w$ , 625 $m$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6,10 (*sept.*,  $J = 1,2$ , H-C(4)); 2,20 (*d*,  $J = 1,1$ ,  $\text{CH}_3$ -C(5) *cis* zu CO); 1,90 (*d*,  $J = 1,3$ ,  $\text{CH}_3$ -C(5) *trans* zu CO); 0,23 (*s*, ( $\text{CH}_3$ ) $_3\text{Si}$ ). MS (70 eV): 180 (3,  $M^+$ ), 179 (5), 165 (85), 150 (21), 149 (29), 147 (46), 137 (21), 125 (25), 105 (49), 97 (23), 91 (51), 83 (100), 75 (59), 73 (40), 61 (19), 59 (26), 55 (18). Anal. ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OSi}$  (180,32): C 66,61, H 8,94; gef.: C 66,51, H 8,99.

2.2. *Hexeninon 1*. Analog zu [29] ergaben 4,04 g (22,4 mmol) **37** mit wässr.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Lsg. nach KR.-Destillation des Rohproduktes bei 70°/15 Torr ([34]: 52°/8 Torr) 2,00 g (83%) **1** als hellgelbes, nach GC(A) über 90% reines Öl, das so für weitere Reaktionen verwendet wurde. Analysenreines **1** wurde durch LC(A; Hexan/AcOEt 90:10) erhalten. UV (EtOH): 261 (12470), 232 (sh, 6140). IR (Film): 3250s, 2980w, 2940w, 2910w, 2090s, 1660s, 1610s, 1445m, 1375m, 1350w, 1255m, 1215m, 1130s, 1050m, 965w, 895m, 845m, 825w, 715m, 665m, 610m. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6,24–6,14 (m, H–C(4)); 3,14 (s, H–C(1)); 2,23 (d,  $J = 1,1$ ,  $\text{CH}_3$ –C(5) *cis* zu CO); 1,95 (d,  $J = 1,3$ ,  $\text{CH}_3$ –C(5) *trans* zu CO). MS (70 eV): 108 (8,  $M^+$ ), 107 (100), 80 (47), 79 (66), 77 (44), 65 (13), 55 (16), 53 (17). Anal. ber. für  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$  (108,14): C 77,75, H 7,46; gef.: C 77,74, H 7,35.

3. *Thermolyse von 1*. Während jeweils 30 min wurden 962 mg **1** in 3 Portionen bei 660°/15 Torr thermolysiert. Man erhielt 673 mg dunkelgelbes Öl, das nach GC(A) ein (in der Reihenfolge der Elution) *ca.* (3:19:57)-Gemisch von **1**, **3** und *m-Cresol* (**2**) enthielt. Das rohe Thermolysat wurde in  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen und 3× mit je 5 ml 5% NaOH extrahiert. Die wässr. Phase wurde mit 10% HCl-Lsg. angesäuert und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Eindampfen der über  $\text{MgSO}_4$  getrockneten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phase und KR.-Destillation des Rückstandes (434 mg) bei 100°/15 Torr ergaben 346 mg (36%) nach <sup>1</sup>H-NMR reines **2**. Die vom basischen wässr. Extrakt abgetrennte  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phase des rohen Thermolysates wurde nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  eingedampft und der Rückstand durch GC(C; 180°) in 20 mg **1** und 64 mg (7%) **3** aufgetrennt.

Thermolyse von 220 mg **1** und GC(A) des Rohproduktes mit innerem Standard (Tridecan) ergaben 37% **2** und 11% **3**.

3-*Methyl-5-methyliden-2-cyclopenten-1-on* (**3**): UV (EtOH): 239 (12900). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3000w, 2920w, 1705s, 1650s, 1615s, 1435s, 1415m, 1395w, 1380w, 1325m, 1270m, 1150m, 1130w, 950w, 925m, 860m. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6,14 (m, H–C(2)); 6,02 (dt,  $J = 1,0$ , 1,9 H–C=C(5) *cis* zu CO); 5,40–5,25 (m, H–C=C(5) *trans* zu CO); 3,16 (m, 2 H–C(4)); 2,17 (dt,  $J = 1,1$ , 1,2,  $\text{CH}_3$ ). MS (70 eV): 108 (72,  $M^+$ ), 80 (24), 79 (100), 77 (26), 65 (15). Anal. ber. für  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$  (108,14): C 77,75, H 7,46; gef.: C 77,49, H 7,42.

4. 4,5-*Dimethyl-4-hexen-1-in-3-on* (**4**). 4.1. 2,3-*Dimethyl-2-butenensäure* (**45**). In Analogie zu [30] wurde zu einer gerührten Suspension von 13,40 g (307–335 mmol) 55–60% NaH-Dispersion (Mineralöl) in 300 ml 1,2-Dimethoxyethan innert 25 min 12,0 ml (93 mmol) Diethyl-phosphit bei RT. zugetropft und das Gemisch nach 20 min während 45 min mit 14,22 g (93 mmol) 2-Brompropionsäure in 90 ml 1,2-Dimethoxyethan bei RT. behandelt. Nach 1 h Rühren und Zugabe von 6,9 ml (94 mmol) Aceton wurde das Gemisch über Nacht gerührt, mit 15 ml EtOH versetzt und auf etwa 800 ml Eiswasser gegossen. Das Gemisch wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen, die wässr. Phase mit 18 ml konz. HCl-Lsg. angesäuert und das Produkt mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Nach Waschen der  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phase mit ges. NaCl-Lsg., Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  und Eindampfen ergab eine KR.-Destillation des Rückstandes bei 145°/15 Torr 5,20 g (49%) **45** als farblosen Festkörper, Schmp. 67–68° ([35]: 68–68,5°).

4.2. 4,5-*Dimethyl-1-(trimethylsilyl)-4-hexen-1-in-3-on* (**38**). Eine Mischung von 5,57 g (48,8 mmol) **45** und 7,1 ml (98 mmol)  $\text{SOCl}_2$  wurde in einem auf 110° vorgewärmten Ölbad 20 min unter Rückfluss erhitzt (längeres Erhitzen, wie z. B. in [36] beschrieben, ergab kleinere Ausbeuten). Nach KR.-Destillation bei 80°/15 Torr erhielt man 5,80 g (90%) 2,3-Dimethyl-2-butenoyl-chlorid [36]. Behandlung von 5,77 g (43,5 mmol) dieses Acylchlorides mit 7,41 g (43,5 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen analog zu [2], jedoch bei –50°, lieferte nach KR.-Destillation des Rohproduktes bei 90°/0,02 Torr 7,48 g **38** (88%) als hellgelbes, nach GC(A) und <sup>1</sup>H-NMR über 95% reines Öl. Analysenreines **38** wurde durch LC(A; Hexan/AcOEt 95:5) erhalten. UV (EtOH): 282 (8200), 241 (6270). IR (Film): 2960m, 2150w, 1650m, 1610m, 1375w, 1300m, 1275m, 1255m, 1200m, 1100m, 870s, 845s, 760m. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2,16 (m,  $\text{CH}_3$ –C(5) *cis* zu CO); 2,00 (m,  $\text{CH}_3$ –C(4)); 1,90 (br. s,  $\text{CH}_3$ –C(5) *trans* zu CO); 0,26 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ). MS (70 eV): 194 (3,  $M^+$ ), 180 (17), 179 (100), 164 (27), 163 (31), 161 (35), 159 (15), 151 (15), 149 (19), 125 (19), 119 (48), 105 (55), 97 (35), 91 (15), 83 (40), 75 (76), 74 (16), 73 (65), 67 (22), 61 (17), 59 (21), 55 (16), 53 (18). Anal. ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{OSi}$  (194,35): C 67,98, H 9,34; gef.: C 67,72, H 9,47.

4.3. *Hexeninon 4 aus 38*. Analog zu [29] ergaben 6,82 g (35 mmol) **38** mit wässr.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Lsg. nach KR.-Destillation des Rohproduktes bei 80°/15 Torr 3,50 g (82%) **4** als schwach gelbes, nach GC(A) über 96% reines Öl, das für die präp. Thermolysen verwendet wurde. Analysenreines **4** erhielt man durch LC(A; Hexan/AcOEt 98:2); es wurde für die Thermolysen mit innerem Standard eingesetzt. UV (EtOH): 276 (8370), 221 (4150). IR (Film): 3250m, 2930w, 2870w, 2090s, 1650s, 1610s, 1445w, 1375w, 1300m, 1275s, 1200m, 940w, 1040m, 750m. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3,28 (s, H–C(1)); 2,30–2,10 (m,  $\text{CH}_3$ –C(5) *cis* zu CO); 2,15–1,95 (m,  $\text{CH}_3$ –C(4)); 1,90 (s,  $\text{CH}_3$ –C(5) *trans* zu CO). MS (70 eV): 122 (3,  $M^+$ ), 121 (15), 107 (54), 94 (17), 91 (25), 79 (100), 77 (70), 53 (44), 51 (16), 41 (85). Anal. ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$  (122,17): C 78,65, H 8,25; gef.: C 78,81, H 8,10.

4.4. *Hexeninon 4 durch Acylierung von (Trimethylsilyl)acetylen*. Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift von [2] wurde eine Mischung von 517 mg (3,9 mmol) 2,3-Dimethyl-2-butenoyl-chlorid und 477 g (4,9 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen in 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei –50° zu einer Suspension von 563 mg (4,2 mmol)  $\text{AlCl}_3$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

getropft. Erst nach Aufwärmen auf  $-30^\circ$  konnte nach GC(A) Produktbildung festgestellt werden. Nach 2 h bei  $-20^\circ$  wurde mit 5 ml 10% HCl-Lsg. bei  $-15^\circ$  tropfenweise versetzt, 1 g NaCl zugegeben und das Gemisch 15 min gerührt, die org. Phase abgetrennt und die wässr. Phase  $3\times$  mit 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden nach Waschen mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ - und ges. NaCl-Lsg. sowie Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  zu 641 mg dunkelbraunem Öl eingengt, das nach GC(A) ein (in der Reihenfolge der Elution) *ca.* (57:6:16:12)-Gemisch von **4**, (*E*)-**44**, (*Z*)-**44** und **43** enthält. Das Öl wurde durch LC(A; Hexan/AcOEt 100:1) in 4 Fraktionen aufgetrennt. Die 1. Fraktion ergab nach KR.-Destillation bei  $140^\circ/15$  Torr 75 mg (8%) **43** als farbloses Öl, die 2. Fraktion nach KR.-Destillation bei  $120^\circ/15$  Torr 40 mg (6%) (*E*)-**44**, das nach GC(A) *ca.* 85% rein war und chromatographisch nicht weiter gereinigt werden konnte. Die 3. Fraktion ergab nach KR.-Destillation bei  $80^\circ/15$  Torr 185 mg (39%) **4** als hellgelbes Öl und die 4. Fraktion nach KR.-Destillation bei  $120^\circ/15$  Torr 76 mg (12%) (*Z*)-**44** als gelbes Öl.

*1-Chlor-1-trimethylsilyl-4,5-dimethyl-1,4-hexadien-3-on* (**43**): UV (EtOH): 255 (7150). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3000 $w$ , 2960 $m$ , 1655 $s$ , 1620 $s$ , 1575 $s$ , 1445 $w$ , 1375 $w$ , 1300 $m$ , 1250 $s$ , 1190 $w$ , 1140 $w$ , 1065 $m$ , 935 $w$ , 905 $m$ , 845 $s$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6,31 (*s*, H-C(2)); 2,01 (*br. s.*,  $\text{CH}_3$ ); 1,84 (*s*, 2  $\text{CH}_3$ ); 0,18 (*s*,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ). GC/MS: 195 (17,  $M^+ - \text{Cl}$ ), 194 (17), 179 (38), 149 (14), 122 (27), 107 (16), 105 (60), 97 (42), 94 (15), 93 (13), 79 (42), 77 (19), 75 (36), 73 (100), 69 (49), 53 (25), 45 (34), 41 (58). Anal. ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ClOSi}$  (230,81): C 57,24, H 8,30; gef.: C 57,06, H 8,68.

(*E*)-*1-Chlor-4,5-dimethyl-1,4-hexadien-3-on* ((*E*)-**44**): *ca.* 85% rein; UV (EtOH): 341 (140), 276 (*sh*, 3700), 233 (10740). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3000 $m$ , 2920 $m$ , 2860 $w$ , 1650 $s$ , 1590 $s$ , 1575 $s$ , 1450 $m$ , 1375 $m$ , 1345 $w$ , 1300 $m$ , 1275 $w$ , 1135 $w$ , 1090 $m$ , 1050 $m$ , 950 $s$ , 850 $m$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,18, 6,56 (*AB*,  $J = 13$ , H-C(1), H-C(2)); 1,79 (*br. s.*, 3  $\text{CH}_3$ ). GC/MS: 123 (57,  $M^+ - \text{Cl}$ ), 108 (22), 95 (15), 89 (16), 69 (17), 67 (15), 61 (13), 53 (11), 43 (18), 41 (100). Anal. ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClO}$  (158,63): C 60,57, H 6,99; gef.: C 58,18, H 7,45.

(*Z*)-*1-Chlor-4,5-dimethyl-1,4-hexadien-3-on* ((*Z*)-**44**): UV (EtOH): 341 (150), 267 (*sh*, 4680), 240 (7520). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3010 $m$ , 2930 $m$ , 2870 $w$ , 1675 $s$  (*sh*), 1645 $s$ , 1585 $s$ , 1450 $m$ , 1380 $m$ , 1345 $m$ , 1290 $m$ , 1280 $m$ , 1180 $m$ , 1140 $m$ , 1075 $m$ , 1045 $m$ , 1020 $m$ , 900 $m$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6,53, 6,45 (*AB*,  $J = 8$ , H-C(1), H-C(2)); 1,88 (*s*, 2  $\text{CH}_3$ ); 1,79 (*s*,  $\text{CH}_3$ ). GC/MS: 123 (53,  $M^+ - \text{Cl}$ ), 108 (17), 95 (10), 89 (13), 69 (19), 67 (18), 61 (10), 53 (14), 43 (15), 41 (100). Anal. ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClO}$  (158,63): C 60,57, H 6,99; gef.: C 61,08, H 7,13.

5. *Thermolyse von 4*. Während jeweils 20 min wurden 1290 mg **4** in 7 Portionen bei  $600\text{--}630^\circ/15$  Torr thermolysiert. Man erhielt zusammen 900 mg braunes Öl, das nach GC(A) ein (in der Reihenfolge der Elution) *ca.* (2:12:12:4:29:4:9)-Gemisch von **4**, **10**, **2/6**, **9**, **8**, **5** und **7** enthält. Das rohe Thermolysat wurde in  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen und  $2\times$  mit je 3 ml 5% NaOH-Lsg. extrahiert. Eindampfen der über  $\text{MgSO}_4$  getrockneten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phase ergab 254 mg braunes Öl, welches gemäss GC(A)- (2 verschiedene Säulen), GC/IR- und GC/MS-Vergleich mit authentischen Materialien aus den Hauptkomponenten *o*-Cresol (**10**), *m*-Cresol (**2**), 2,6-Dimethylphenol (**9**) und 2,3-Dimethylphenol (**7**) im Verhältnis von *ca.* 41:28:5:17 bestand. Die vom basischen wässr. Extrakt abgetrennte  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phase des rohen Thermolysates wurde nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  eingedampft (552 mg) und durch LC(A; Hexan/AcOEt 98:2) in 2 Fraktionen aufgetrennt, die ihrerseits noch Gemische darstellten: die schneller eluierende Fraktion wurde eingengt und durch LC(B; Hexan/AcOEt 98:2) erneut in 2 Fraktionen aufgetrennt. Die 1. bestand aus *ca.* 15 mg (1%) zurückgewonnenem **4**; die 2. ergab nach KR.-Destillation bei  $80^\circ/15$  Torr 39 mg (3%) **6**. Die langsamer eluierende LC(A)-Fraktion wurde eingengt und durch LC(B; Hexan/AcOEt 98:2) erneut in 2 Fraktionen aufgetrennt. Die 1. ergab nach KR.-Destillation bei  $100^\circ/15$  Torr 126 mg (10%) *Methylenomycin B* (**8**); UV, IR,  $^1\text{H-NMR}$  in Übereinstimmung mit [37], MS mit [25]); die 2. ergab nach KR.-Destillation bei  $100^\circ/15$  Torr 75 mg eines nach GC(A) und  $^1\text{H-NMR}$  *ca.* (4:1)-Gemisches **8/5**, das nicht weiter aufgetrennt wurde.

Thermolyse von 100 mg **4** und GC(A) des Rohproduktes mit innerem Standard (Tridecan) bei  $610^\circ$  ergaben 5% **7**, 20% **8**, 2% **9** und 6% **10**; die aus GC(A) ohne inneren Standard und 'response'-Faktoren abgeschätzten Ausbeuten für das nur im Gemisch erhaltene **5** sowie für die durch GC(A) nicht trennbaren **2/6** betragen für **5** *ca.* 3% und für **2/6** *ca.* 10%.

*5-Isopropyliden-2-cyclopenten-1-on* (**5**; im Gemisch mit **8**): GC/IR: 3063 $w$ , 2909 $m$ , 1713 $s$ , 1655 $s$ , 1381 $w$ , 1346 $w$ , 1261 $w$ , 1192 $m$ , 1026 $w$ , 795 $m$ , 771 $m$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ; Signale von **8** nicht angegeben): 7,40 (*dt*,  $J = 6,0$ , 2,6, H-C(3)); 6,30 (*dt*,  $J = 6,0$ , 2,1, H-C(2)); 3,10 (*br. s.*, 2 H-C(4)); 2,30 (*br. s.*,  $\text{CH}_3\text{-C}=\text{C}(5)$  *cis* zu CO); 1,89 (*br. s.*,  $\text{CH}_3\text{-C}=\text{C}(5)$  *trans* zu CO). GC/MS: 122 (17,  $M^+$ ), 94 (15), 93 (17), 91 (17), 79 (100), 77 (37), 55 (15). Anal. ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$  (122,17): C 78,65, H 8,25; gef.: C 76,72, H 8,36.

*2-Isopropyliden-3-cyclopenten-1-on* (**6**): UV (EtOH): 289 (6850), 228 (10340). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3000 $m$ , 2910 $m$ , 1710 $s$ , 1630 $s$ , 1575 $w$ , 1440 $m$ , 1395 $m$ , 1370 $m$ , 1360 $m$ , 1270 $m$ , 1180 $m$ , 1125 $m$ , 1015 $m$ , 965 $m$ , 710 $w$ , 645 $m$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6,75 (*dt*,  $J = 7,1$ , 2,1, H-C(3)); 6,08 (*br. d*,  $J = 7,0$ , H-C(4)); 2,94 (*t*,  $J = 2,2$ , 2 H-C(5)); 2,25 (*br. s.*,  $(\text{CH}_3\text{-C}=\text{C}(2)$  *cis* zu CO); 1,96 (*br. s.*,  $\text{CH}_3\text{-C}=\text{C}(2)$  *trans* zu CO). GC/MS: 122 (67,  $M^+$ ), 94 (17), 93 (18), 91 (26), 86 (15), 84 (20), 79 (100), 77 (39), 67 (18). Anal. ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$  (122,17): C 78,65, H 8,25; gef.: C 76,72, H 8,83.

6. *Kontrollthermolysen von 8*. Während 10 min wurden 14 mg **8** bei 640°/15 Torr thermolysiert. Das rohe Thermolysat bestand nach GC(A)-Vergleich (2 verschiedene Säulen) mit authentischen Materialien aus einem ca. (84:1)-Gemisch **8**/7 sowie aus einer Anzahl nicht-identifizierter Verbindungen mit kürzerer Retentionszeit.

7. 1-(2,6-Dimethylphenyl)-2-propin-1-on (**11**). 7.1. 1-(2,6-Dimethylphenyl)-3-trimethylsilyl-2-propin-1-on (**40**). Behandlung von 7,7 g (45,7 mmol) 2,6-Dimethylbenzoyl-chlorid [38] mit 7,8 g (45,8 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen analog zu [2] lieferten nach KR.-Destillation des Rohproduktes bei 120°/0,02 Torr 9,2 g (87%) **40** als hellgelbes, nach <sup>1</sup>H-NMR reines Öl. Analysenreines **40** wurde durch LC(A; Hexan/AcOEt 99:1) erhalten. UV (EtOH): 275 (2960), 239 (7460), 231 (7510), 212 (sh, 13 530). IR (Film): 3070w, 3030w, 2970m, 2930w, 2910w, 2150m, 1660s, 1600m, 1465m, 1425m, 1385w, 1255s, 1235s, 1170w, 1105m, 1015s, 920w, 850s, 765m, 710m, 670w, 630m. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,60–6,90 (m, 3 arom. H); 2,36 (s, 2 CH<sub>3</sub>); 0,23 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si). MS (70 eV): 230 (2, M<sup>+</sup>), 216 (23), 215 (100), 214 (40), 200 (22), 199 (34), 197 (20), 185 (31), 155 (32), 105 (33), 79 (23), 77 (28), 75 (35), 73 (32). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Si (230,39): C 72,99, H 7,88; gef.: C 72,72, H 7,77.

7.2. *Propinin 11*. Analog zu [29] ergaben 9,0 g (39 mmol) **40** mit wässr. Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Lsg. nach KR.-Destillation des Rohproduktes bei 70°/0,2 Torr 5,7 g (92%) **11** als hellgelbes, nach GC(A) und <sup>1</sup>H-NMR reines Öl. Analysenreines **11** wurde durch GC(C; 190°) erhalten. UV (EtOH): 275 (2600), 209 (14000). IR (Film): 3260s, 3060m, 3020m, 2960m, 2920m, 2090s, 1660s, 1595m, 1460s, 1420m, 1380m, 1255s, 1230s, 1165m, 1095m, 1030m, 995s, 920w, 770s, 715m, 660s. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,30–6,90 (m, 3 arom. H); 3,42 (s, H–C(3)); 2,40 (s, 2 CH<sub>3</sub>). MS (70 eV): 158 (33, M<sup>+</sup>), 157 (21), 139 (23), 130 (61), 129 (83), 128 (52), 127 (23), 115 (100), 103 (14), 77 (34), 63 (17). Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O (158,20): C 83,52, H 6,37; gef.: C 83,41, H 6,26.

8. *Thermolyse von 11*. Während jeweils 45 min wurden 2,39 g **11** in 2 Portionen bei 720°/15 Torr thermolysiert. Man erhielt zusammen 1,55 g braunes Öl, das nach GC(A) ein (in der Reihenfolge der Elution) ca. (35:25:23)-Gemisch von **14**, **13** und **12** enthielt. Das Thermolysat wurde in Et<sub>2</sub>O aufgenommen und 3× mit je 6 ml 5% NaOH-Lsg. extrahiert. Die wässr. Phase wurde mit 10% HCl-Lsg. angesäuert und mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Eindampfen der über MgSO<sub>4</sub> getrockneten Et<sub>2</sub>O-Phase und KR.-Destillation des Rückstandes bei 110°/0,01 Torr ergaben 0,61 g (26%) gelben Festkörper, der nach <sup>1</sup>H-NMR aus einem ca. (5:1)-Gemisch **13**/**12** bestand. Nach Umkristallisation (Hexan) dieses Gemisches wurden 0,40 g (17%) **13** als farblose Nadeln erhalten. Die vom basischen wässr. Extrakt abgetrennte Et<sub>2</sub>O-Phase des rohen Thermolysates wurde nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> eingedampft und durch LC(A; Hexan/AcOEt 99:1) in 2 Fraktionen aufgetrennt. Die schneller eluierende ergab nach KR.-Destillation bei 80°/0,01 Torr 0,52 g (22%) **14** als gelbes Öl. Die langsamere eluierende Fraktion ergab nach KR.-Destillation bei 90°/0,01 Torr 0,26 g (11%) **12** als farblosen Festkörper.

Thermolyse von **11** und GC(A) mit innerem Standard (Pentadecan): a) Bei 660°: 0,162 g **11** ergaben 5% **11**, 24% **12**, 25% **13** und 34% **14**. b) bei 720°: 0,161 g **11** ergaben 18% **12**, 34% **13** und 30% **14**.

8-Methyl-1-naphthol (**12**): Schmp. 54,6–56,3° ([39]: 56–57°). UV und <sup>1</sup>H-NMR in Übereinstimmung mit [39]. IR (CHCl<sub>3</sub>): 3600s, 3050m, 3010m, 2980m, 2940m, 1625m, 1600s, 1590s, 1515w, 1470m, 1430m, 1390m, 1365m, 1345m, 1280s, 1160m, 1120m, 1060m, 1030s, 970m, 815s. GC/MS: 158 (100, M<sup>+</sup>), 157 (14), 140 (10), 139 (10), 129 (18), 128 (15), 115 (11), 79 (10).

6-Methyl-1-naphthol (**13**): Schmp. 77–81° ([4]: 80–83°, [5]: 83–84°). UV (EtOH): 325 (2580), 317 (sh, 2480), 311 (3440), 296 (4570), 235 (32220), 214 (37620). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3600s, 3060w, 3010w, 2930w, 2870w, 1640m, 1610m, 1585s, 1515w, 1440m, 1385m, 1370s, 1275s, 1255m, 1185w, 1160m, 1150m, 1080m, 1040s, 890w, 840m, 820m. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,06 (d, J = 9, H–C(8)); 7,58 (br. s, H–C(5)); 7,35 (d, J = 8, H–C(4)); 7,32 (dd, J = 2, 9, H–C(7)); 7,26 (dd, J = 7, 8, H–C(3)); 6,73 (dd, J = 7, 1, H–C(2)); 5,20 (br. s, OH); 2,49 (s, CH<sub>3</sub>). MS (70 eV): 158 (100, M<sup>+</sup>), 157 (22), 130 (23), 129 (40), 128 (27), 115 (33).

7-Methyl-2-methyliden-1-indanon (**14**): UV (EtOH): 305 (sh, 2720), 265 (13 770), 226 (8770), 209 (12 550). IR (Film): 3040w, 2990w, 2960w, 2920w, 1700s, 1640s, 1595s, 1475m, 1430w, 1415m, 1395m, 1380w, 1325m, 1265m, 1240m, 1205m, 1190m, 1165w, 1080w, 1035w, 975m, 960m, 940m, 905w, 820w, 770s, 715w. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,60–7,00 (m, 3 arom. H); 6,30 (dt, J = 1,4, 2,2, H–C=C(2) cis zu CO); 5,58 (dt, J = 1,0, 2,0, H–C=C(2) trans zu CO); 3,70 (br. s, 2 H–C(3)); 2,70 (s, CH<sub>3</sub>). MS (70 eV): 158 (100, M<sup>+</sup>), 157 (14), 130 (28), 129 (38), 128 (22), 115 (44), 64 (15). Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O (158,20): C 83,52, H 6,37; gef.: C 83,17, H 6,29.

9. *Kontrollthermolysen von 12*. Aus 44 mg **12** wurden bei 720°/15 Torr in 15 min 40–44 mg halbkristallines, braunes Öl erhalten, das sich durch LC(A; Hexan/AcOEt 9:1) in 2 Fraktionen auftrennen liess. Die schneller eluierende enthielt nach KR.-Destillation bei 110°/0,03 Torr 16 mg zurückgewonnenes **12**, die langsamere eluierende nach Einengen 9 mg **13**.

10. *Kontrollthermolysen von 13*. Während jeweils 15 min wurden 42 mg **13** bei 720°/15 Torr und bei 780°/15 Torr thermolysiert. Das bei 720° erhaltene Rohprodukt bestand aus 35 mg hellbraunem, festem Material, nach GC(A)

und  $^1\text{H-NMR}$  ein *ca.* (30:1)-Gemisch **13/12**. Das bei  $780^\circ$  erhaltene Rohprodukt bestand aus 36 mg hellbraunem, festem Material, nach GC(A) und  $^1\text{H-NMR}$  ein *ca.* 90% reines (15:1)-Gemisch **13/12**.

11. *Kontrollthermolyse von 14*. Während 5 min wurden 54 mg **14** bei  $720^\circ/15$  Torr thermolysiert. Das Rohprodukt bestand nach GC(A)-Vergleich mit authentischen Materialien aus 38 mg (70%) eines *ca.* (88:3)-Gemisches **14/12**.

12. *1-(2-Methylphenyl)-2-propin-1-on (15)*. 12.1. *1-(2-Methylphenyl)-3-trimethylsilyl-2-propin-1-on (41)*. Behandlung von 20,0 g (129 mmol) *o*-Methylbenzoyl-chlorid [40] mit 22,1 g (130 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen analog zu [2], jedoch bei  $-60^\circ$ , lieferte nach KR.-Destillation des Rohproduktes bei  $100^\circ/0,06$  Torr 24,5 g (88%) **41** als hellgelbes Öl. UV (EtOH): 267 (13 900), 244 (sh, 8200), 222 (7600). IR (Film): 3070w, 3025w, 2965m, 2155m, 1645s, 1600m, 1570m, 1485m, 1455m, 1385m, 1305m, 1285m, 1255s, 1235s, 1165m, 1140m, 1015s, 860s, 845s, 790m, 760m, 730s, 625m.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,30–8,10 (*m*, H–C(6')); 7,60–7,10 (*m*, 3 arom. H); 2,62 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 0,29 (*s* ( $\text{CH}_3$ ), Si). MS (70 eV): 216 (3,  $M^+$ ), 201 (97), 185 (100), 183 (43), 174 (33), 155 (14), 141 (66), 119 (32), 91 (70), 89 (12), 75 (38), 73 (27), 65 (30). Anal. ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{OSi}$  (216,36): C 72,17, H 7,45; gef.: C 72,42, H 7,65.

12.2. *Herstellung von 15*. Analog zu [29] ergaben 10,00 g (46 mmol) **41** mit wässr.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Lsg. nach KR.-Destillation des Rohproduktes bei  $120^\circ/15$  Torr 6,20 g (93%) **15** als farblosen Festkörper, Schmp.  $37\text{--}40^\circ$ . UV (EtOH): 266 (12 000), 207 (11 900). IR (KBr): 3200m, 3040w, 2960w, 2070m, 1635s, 1595m, 1565m, 1480m, 1450m, 1380m, 1305m, 1285m, 1230s, 1265m, 1235m, 1000m, 985m, 745m, 730s, 715m, 705m, 680m, 625m.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,40–8,10 (*m*, H–C(6')); 7,60–7,10 (*m*, 3 arom. H); 3,35 (*s*, H–C(3)); 2,64 (*s*,  $\text{CH}_3$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$  (144,17): C 83,31, H 5,59; gef.: C 83,61, H 5,60.

13. *Thermolyse von 15*. Während jeweils 60 min wurden 1,83 g **15** in 3 Portionen bei  $720^\circ/15$  Torr thermolysiert. Man erhielt zusammen 1,50 g braunes Öl, das nach GC(A) ein (in der Reihenfolge der Elution) *ca.* (47:6:28)-Gemisch von **16**, **18** und *l*-Naphthol (**17**) enthielt. Das Thermolysat wurde in  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen und  $3\times$  mit je 8 ml 5% NaOH extrahiert. Die wässr. Phase wurde mit 2N HCl angesäuert und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Eindampfen der über  $\text{MgSO}_4$  getrockneten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phase und KR.-Destillation des Rückstandes bei  $65^\circ/0,005$  Torr ergaben 0,35 g (19%) **17**, Schmp.  $94\text{--}96^\circ$ . Die vom basischen Extrakt abgetrennte  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phase des rohen Thermolysates wurde nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  eingedampft und durch LC(A; Hexan/AcOEt 99:1) in 2 Fraktionen aufgetrennt. Die schneller eluierende ergab nach KR.-Destillation bei  $65^\circ/0,01$  Torr 0,30 g (16%) **16** als gelbes Öl. Die langsamere eluierende Fraktion ergab nach KR.-Destillation bei  $65^\circ/0,01$  Torr 0,13 g (7%) **18** [6] als schwach gelbes Öl.

Thermolyse von 0,142 g **15** und GC(A) des Rohproduktes mit innerem Standard (Dodecan) ergaben 30% **16**, 24% **17** und 7% **18**.

*7-Methylinden-1-on (16)*: UV (EtOH): 344 (sh, 2030), 328 (2410), 239 (sh, 29850), 233 (31 770). IR (Film): 3060w, 2930w, 1705s, 1600s, 1550m, 1470m, 1380m, 1365m, 1310m, 1250m, 1225w, 1185s, 1165m, 1080m, 1035m, 1010m, 935w, 900w, 830s, 780s, 710s, 640m.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,48 (*d*,  $J = 6$ , H–C(3)); 7,30–6,70 (*m*, 3 arom. H); 5,82 (*d*,  $J = 6$ , H–C(2)); 2,50 (*s*,  $\text{CH}_3$ ). MS (70 eV): 144 (100,  $M^+$ ), 116 (56), 115 (97), 89 (20), 63 (22), 58 (11), 57 (15). Anal. ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$  (144,17): C 83,31, H 5,59; gef.: C 83,26, H 5,48.

*2-Methyliden-1-indanon (18)*: UV und  $^1\text{H-NMR}$  in Übereinstimmung mit [41] bzw. [6]. IR (Film): 3070w, 3050w, 2950w, 2910w, 1710s, 1645s, 1610s, 1585m, 1470m, 1420m, 1400m, 1325s, 1300s, 1265s, 1210m, 1200m, 1185m, 1150m, 1095m, 985s, 970m, 950m, 935m, 905w, 825w, 745s, 625m. MS (70 eV): 144 (68,  $M^+$ ), 116 (55), 115 (100), 89 (17), 63 (20), 58 (10), 57 (21).

14. *Kontrollthermolyse von 16*. Während 5 min wurden 37 mg reines **16** bei  $780^\circ/15$  Torr thermolysiert. Das rohe Thermolysat bestand nach GC(A) zu 98% aus **16**; nach GC(A)-Vergleich mit authentischem **17** war kein **17** vorhanden. KR.-Destillation des Rohproduktes bei  $55^\circ/0,01$  Torr lieferte 27 mg nach GC(A) reines **16**.

15. *Kontrollthermolyse von 18*. Während 5 min wurden 18 mg reines **18** bei  $780^\circ/15$  Torr thermolysiert. Das Rohprodukt bestand nach GC(A)-Vergleich (2 verschiedene Säulen) mit authentischen Materialien aus einem *ca.* (83:4)-Gemisch **18/17**.

16. *1-(2,3-Dimethylphenyl)-2-propin-1-on (19)*. 16.1. *1-(2,3-Dimethylphenyl)-3-trimethylsilyl-2-propin-1-on (42)*. Behandlung von 10,0 g (59 mmol) 2,3-Dimethylbenzoyl-chlorid [42] mit 10,1 g (59 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen analog zu [2] lieferte nach KR.-Destillation des Rohproduktes bei  $135^\circ/0,01$  Torr 12,9 g (94%) **42** als hellgelbes, nach GC(A) und  $^1\text{H-NMR}$  reines Öl. Analysenreines **42** wurde durch LC(A; Hexan/AcOEt 99:1) erhalten. UV (EtOH): 273 (12 640), 243 (7760), 229 (7850), 207 (17 780). IR (Film): 2960m, 2160w, 1645s, 1580m, 1460m, 1385w, 1295m, 1260s, 1250s, 1240s, 1170w, 1120s, 1095w, 1000s, 865s, 845s, 800w, 760m, 745m, 710w, 615m.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,10–7,75 (*dd*,  $J = 8$ , 2, H–C(6')); 7,50–7,00 (*m*, 2 arom. H); 2,49 (*s*,  $\text{CH}_3\text{C}(2'')$ ); 2,31

(s, CH<sub>3</sub>-C(3')); 0,28 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si). MS (70 eV): 230 (4, M<sup>+</sup>), 216 (19), 215 (100), 199 (30), 197 (24), 188 (28), 185 (28), 156 (18), 155 (30), 133 (15), 105 (32), 100 (20), 79 (17), 77 (26), 75 (35), 73 (28). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>OSi (230,39): C 72,99, H 7,88; gef.: C 73,27, H 8,08.

16.2. *Herstellung von 19*. Analog zu [29], jedoch unter Verwendung von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zur Extraktion des Produktes, ergaben 12,85 g (55,8 mmol) **42** mit wässr. Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Lsg. nach Eindampfen der org. Phase und Trocknen des Rückstandes i. HV. 8,15 g (92%) **19** als farblosen, nach GC(A) und <sup>1</sup>H-NMR reinen Festkörper. Analysenreines **19** wurde durch GC(C; 165°) und KR.-Destillation bei 100°/0,05 Torr erhalten, Schmp. 74,9–75,6°. UV (EtOH): 313 (sh, 1740), 271 (11370), 209 (16490). IR (KBr): 3190m, 2970w, 2940w, 2075m, 1635s, 1570m, 1455m, 1425m, 1380m, 1295m, 1255m, 1235s, 1115m, 1095m, 975m, 830w, 760m, 730m, 705m. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,03 (dd, J = 8, 2, H-C(6')); 7,45–7,00 (m, 2 arom. H); 3,35 (s, H-C(3)); 2,50 (s, CH<sub>3</sub>-C(2')); 2,33 (s, CH<sub>3</sub>-C(3')). MS (70 eV): 158 (90, M<sup>+</sup>), 157 (54), 130 (55), 129 (87), 128 (48), 127 (21), 115 (100), 77 (39), 63 (21). Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O (158,20): C 83,52, H 6,37; gef.: C 83,38, H 6,61.

17. *Thermolyse von 19*. Während jeweils 60 min wurden 2,18 g **19** in 3 Portionen bei 720°/15 Torr thermolyt. Man erhielt zusammen 1,74 g braunes Öl, das nach GC(A) ein (in der Reihenfolge der Elution) ca. (37:8:4:25)-Gemisch von **20**, **22**, **17** und **21** enthält. Das Thermolysat wurde in Et<sub>2</sub>O aufgenommen und 3 × mit je 9 ml 5% NaOH-Lsg. extrahiert. Die wässr. Phase wurde mit 2N HCl angesäuert und mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Eindampfen der über MgSO<sub>4</sub> getrockneten Et<sub>2</sub>O-Phase und KR.-Destillation des Rückstandes bei 120°/0,01 Torr lieferten 0,41 g (19%) hellgelben Festkörper, der nach GC(A) ein ca. (86:14)-Gemisch **21**/**17** darstellte. Reines **21** wurde nach 4× Umkristallisieren (Petrolether 60–80°) als farblose Nadeln erhalten. Reines **17** ergab sich durch GC(B; 170°). Die vom basischen wässr. Extrakt abgetrennte Et<sub>2</sub>O-Phase des Rohproduktes wurde nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> eingedampft und durch LC(A; Hexan/AcOEt 99:1) in 2 Fraktionen aufgetrennt. Die schneller eluierende ergab nach KR.-Destillation bei 80°/0,01 Torr 0,49 g (22%) **20** als gelbes Öl, die langsamere nach KR.-Destillation bei 90°/0,05 Torr 0,18 g (8%) **22** als hellgelben Festkörper, Schmp. 41,6–44,6°.

Thermolyse von 0,067 g **19** und GC(A) des Rohproduktes mit innerem Standard (Pentadecan) ergaben 4% **17**, 28% **20**, 27% **21** und 11% **22**.

6,7-Dimethylinden-1-on (**20**): UV (EtOH): 396 (780), 328 (1940), 238 (29740). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3010w, 2980w, 2950w, 2930w, 1705s, 1605m, 1550m, 1465m, 1355m, 1255m, 1185m, 1120m, 1015m, 840s, 635w. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,43 (d, J = 6, H-C(3)); 7,01, 6,72 (AB, J = 7, 2 arom. H); 5,75 (d, J = 6, H-C(2)); 2,45 (s, CH<sub>3</sub>-C(7)); 2,23 (s, CH<sub>3</sub>-C(6)). MS (70 eV): 158 (100, M<sup>+</sup>), 157 (17), 130 (25), 129 (61), 128 (30), 115 (56), 77 (10), 63 (13). Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O (158,20): C 83,52, H 6,37; gef.: C 83,80, H 6,35.

5-Methyl-1-naphthol (**21**): Schmp. 96–97° ([43]: 98°). UV (EtOH): 324 (3370), 309 (5160), 297 (6800), 229 (sh, 34250), 221 (38900). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3600s, 3010w, 2950w, 2930w, 2910w, 1630w, 1600s, 1585m, 1515m, 1465w, 1410s, 1385m, 1350m, 1275s, 1170m, 1135s, 1085m, 1070w, 1000w, 905s. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,2–7,8 (m, H-C(8)); 7,70–7,10 (m, 4 arom. H); 6,90–6,60 (m, H-C(2)); 5,19 (s, OH); 2,67 (s, CH<sub>3</sub>). MS (70 eV): 158 (100, M<sup>+</sup>), 157 (23), 129 (21), 115 (18), 79 (11), 64 (11).

4-Methyl-2-methyliden-1-indanon (**22**): UV (EtOH): 308 (sh, 3010), 266 (12200), 230 (10290), 209 (sh, 12490). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3000w, 2920w, 1705s, 1645s, 1610m, 1595m, 1490w, 1405w, 1335m, 1285s, 1030m, 990w, 955m, 935w, 870w. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,90–7,20 (m, 3 arom. H); 6,37 (dt, J = 0,9, 2,2, H-C=C(2) cis zu CO); 5,65 (dt, J = 1,0, 1,8, H-C=C(2) trans zu CO); 3,62 (br. s, 2 H-C(3)); 2,35 (s, CH<sub>3</sub>). MS (70 eV): 158 (100, M<sup>+</sup>), 130 (39), 129 (71), 128 (35), 127 (14), 115 (78), 77 (14), 64 (17), 63 (18), 51 (23). Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O (158,20): C 83,52, H 6,37; gef.: C 83,40, H 6,53.

18. *Kontrollthermolyse von 20 und 22*. Aus 220 mg reinem **20** wurden bei 780°/15 Torr in 15 min 150 mg gelbes Öl erhalten, das nach GC(A) weder **21** noch **17** enthält, sondern aus ca. 77% unreaktiertem **20** und ca. 8% einer nicht-identifizierten Verbindung mit kürzerer Retentionszeit bestand. Durch LC(A; Hexan/AcOEt 99:1) und KR.-Destillation bei 50°/0,01 Torr wurden 93 mg (42%) **20** zurückgewonnen.

Während 5 min wurden 26 mg **22** bei 780°/15 Torr thermolyt. Das Rohprodukt bestand nach GC(A)-Vergleich (2 verschiedene Säulen) mit authentischen Materialien aus einem ca. (65:3)-Gemisch **22**/**21** sowie aus einer Anzahl nicht-identifizierter Verbindungen mit kürzerer Retentionszeit.

19. 1-(2-Benzylphenyl)-2-propin-1-on (**23**). 19.1. 2-Benzylbenzaldehyd (**50**). Eine Mischung von 2,17 g (11 mmol) 2-Benzylbenzylalkohol [44] (hergestellt (74%) durch LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion von 2-Benzylbenzoesäure nach dem allgemeinen Verfahren von [45]), 7,5 g (75 mmol) CrO<sub>3</sub> und 12,1 ml Pyridin in 190 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde 90 min bei RT. gerührt. Aufarbeitung wie in [46] ergab nach KR.-Destillation des Rohproduktes bei 145°/0,02 Torr 1,77 g (82%) **50** als farbloses Öl. <sup>1</sup>H-NMR: mit [47] übereinstimmend. UV: 293 (2260), 249 (11040), 207 (30330). IR (Film): 3065w, 3030w, 2930w, 2860w, 2740w, 1700s, 1600s, 1575m, 1500m, 1455m, 1405w, 1295w, 1210m, 1200m,

1075w, 1030w, 870w, 810w, 755s, 735s, 700s. MS (70 eV): 196 (76,  $M^+$ ), 195 (79), 194 (16), 181 (21), 179 (40), 178 (100), 177 (21), 167 (29), 166 (21), 165 (59), 152 (28), 139 (14), 118 (24), 115 (17), 91 (24), 90 (28), 89 (28), 77 (17), 65 (16), 63 (21), 51 (21), 50 (21).

19.2. *1-(2-Benzylphenyl)-3-trimethylsilyl-2-propin-1-ol (51)*. Die Herstellung erfolgte in Anlehnung an [48]. Zu 6,1 ml 1,6N BuLi-Lsg. in 35 ml Hexan/THF 4:3 wurden bei  $-40^\circ$  langsam 0,86 g (8,8 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen addiert und nach 15 min Rühren zuerst 0,32 g LiBr in 2 ml THF, dann 1,43 g (7,3 mmol) **50** in 2 ml THF zugetropft. Nach 15 min Rühren wurde auf  $0^\circ$  erwärmt und nach Zugabe von 12 ml 15%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. die abgetrennte wässr. Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Waschen der vereinigten org. Phasen mit ges. NaCl-Lsg., Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  und Eindampfen ergab nach KR.-Destillation des Rückstandes bei  $170^\circ/0,02$  Torr 2,04 g (95%) **51** als farbloses Öl. UV (EtOH): 282 (sh, 1210), 262 (1860), 219 (sh, 16140). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3590m, 3060m, 3010m, 2965m, 2905m, 2180m, 1605m, 1495m, 1455s, 1370m, 1250s, 1075m, 1035s, 975s, 850s, 695m.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,80–7,60 (m, 1 arom. H); 7,40–6,90 (m, 8 arom. H); 5,56 (d,  $J = 8$ , H–C(1)); 4,18 (s,  $\text{CH}_2$ ); 2,05 (d,  $J = 8$ , OH); 0,17 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ). MS (70 eV): 294 (3,  $M^+$ ), 276 (15), 262 (17), 261 (61), 245 (26), 221 (18), 205 (15), 204 (49), 203 (55), 202 (41), 196 (22), 195 (26), 179 (18), 178 (36), 165 (32), 115 (15), 91 (20), 83 (34), 75 (46), 73 (100), 59 (22). Anal. ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{OSi}$  (294,47): C 77,50, H 7,53; gef.: C 77,67, H 6,89.

19.3. *1-(2-Benzylphenyl)-3-trimethylsilyl-2-propin-1-on (52)*. Zu 2,00 g (6,8 mmol) **51** in 250 ml Aceton wurden innert 15 min bei  $10^\circ$  2,0 ml einer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. von  $\text{CrO}_3$  (hergestellt nach [49]) getropft. Nach 60 min Rühren bei  $10^\circ$  wurde mit 14 ml *i*-PrOH versetzt, das Gemisch eingedampft und der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Nach Waschen der  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phase mit ges. NaCl-Lsg., Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  und Eindampfen ergab eine KR.-Destillation des Rückstandes bei  $150^\circ/10^{-4}$  Torr 1,84 g (93%) nach GC(A) und  $^1\text{H-NMR}$  reines **52** als hellgelbes Öl. Analysenreines **52** wurde durch LC(A; Hexan/AcOEt 99:1) erhalten. UV (EtOH): 309 (sh, 2190), 268 (11740), 248 (sh, 8520). IR (Film): 3060w, 3030w, 2960w, 2155w, 1645s, 1600m, 1570m, 1500m, 1485m, 1450m, 1300m, 1255s, 1235s, 1120w, 1075w, 1050w, 1015s, 810s, 800s, 765m, 730m, 700m.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,30–8,15 (m, H–C(6')); 7,60–7,00 (m, 8 arom. H); 4,42 (s,  $\text{CH}_2$ ); 0,27 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ). MS (70 eV): 291 (4,  $M^+ - 1$ ), 277 (39), 261 (43), 251 (14), 219 (21), 218 (17), 217 (16), 215 (23), 203 (37), 202 (100), 165 (51), 137 (24), 135 (23), 75 (60), 73 (80). Anal. ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{OSi}$  (292,46): C 78,03, H 6,89; gef.: C 77,81, H 6,82.

19.4. *Herstellung von 23*. Analog zu [29] ergaben 1,80 g (6,1 mmol) **52** mit wässr.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Lsg. nach Eindampfen der aufgearbeiteten org. Phase 1,26 g (93%) nach GC(A) und  $^1\text{H-NMR}$  über 95% reines **23** als hellgelben Festkörper, nach Umkristallisation (Hexan) als farblose Plättchen, Schmp.  $63,7\text{--}64,4^\circ$ . UV (EtOH): 299 (sh, 2630), 266 (11090), 216 (sh, 18220). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3300s, 3070w, 3010w, 2920w, 2100s, 1650s, 1600m, 1570m, 1485m, 1450m, 1300m, 1075w, 1030w, 1000s, 695m, 650m.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,40–8,10 (m, H–C(6')); 7,60–6,90 (m, 8 arom. H); 4,42 (s,  $\text{CH}_2$ ); 3,35 (s, H–C(3)). MS (70 eV): 220 (42,  $M^+$ ), 219 (53), 202 (14), 192 (24), 191 (100), 189 (31), 166 (18), 165 (58), 164 (22), 163 (21), 139 (15), 115 (19), 89 (25), 77 (16), 75 (13), 63 (21), 53 (17). Anal. ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}$  (220,27): C 87,25, H 5,49; gef.: C 87,03, H 5,60.

20. *Thermolyse von 23*. Während 30 min wurden 174 mg **23** bei  $600^\circ/15$  Torr thermolysiert. Man erhielt 135 mg braunes, teilweise kristallines Material, das nach GC(A) ein (in der Reihenfolge der Elution) *ca.* (3:12:54:20)-Gemisch von **23**, **25**, *Anthron* (**26**) und **24** enthielt. Zusätzlich konnte Acetylen abgefangen und in einer Gas-IR-Zelle (IR:  $730\text{ cm}^{-1}$ ) nachgewiesen werden. Das Thermolysat wurde in Hexan/AcOEt 99:1 aufgenommen, wobei sich 30 mg **26** abschieden, das in Schmp., GC(A), IR und  $^1\text{H-NMR}$  mit authentischem **26** übereinstimmte. Der gelöste Anteil wurde durch LC(A; zuerst Hexan/AcOEt 99:1, dann für **24** 80:20) und Eindampfen der Fraktionen in *ca.* 5 mg (3%) **23**, 5 mg **26** (gesamthaltig isoliert 23%), 2 mg (1%) **25**, (nach GC(A) und  $^1\text{H-NMR}$  *ca.* 80% rein) und 10 mg (6%) **24** aufgetrennt.

Thermolyse von 58 mg **23** und GC(A) des Rohproduktes mit innerem Standard (Hexadecan) ergaben 14% **24** und 39% **26**; die aus GC(A) ohne inneren Standard und 'response'-Faktoren abgeschätzte Ausbeute des präp. nur unrein erhaltenen und deshalb nicht in die Standardisierung einbezogenen **25** betrug *ca.* 9%.

*4-Phenyl-1-naphthol (24)*: Schmp.  $136\text{--}140^\circ$  ( $[\eta]$ :  $139\text{--}140^\circ$ ,  $[\eta]$ :  $137^\circ$ ). UV (EtOH): 326 (7230), 306 (9420), 261 (5010), 238 (29690), 219 (sh, 32820), 212 (37390). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3600s, 3300 m (br.), 3060m, 3010m, 1625m, 1590s, 1515m, 1470m, 1450m, 1400m, 1370m, 1340s, 1310m, 1300m, 1180m, 1145m, 1100m, 1075m, 1045s, 1020m, 820m, 700m.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,60–8,10 (m, 1 H); 8,00–7,60 (m, 1 H); 7,60–7,30 (m, 7 H); 7,21, 6,82, ( $J = 8$ , 2 H); 5,20 (br. s, OH). MS (70 eV): 220 (100,  $M^+$ ), 219 (30), 203 (11), 191 (27), 189 (21), 165 (139), 101 (11), 95 (14). Diese spektralen Daten waren identisch mit denen von einer nach [50] hergestellten Probe.

*2-Methyliden-3-phenyl-1-indanon (25)*: GC/IR: 3074m, 3036w, 1728s, 1647m, 1605m, 1466w, 1319w, 1296w, 1230w, 984m, 945w, 737m.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,90–7,00 (m, 9 arom. H); 6,42 (dd,  $J = 2,0$ , 0,5, H–C=C(2) *cis* zu CO); 5,43 (d,  $J = 2,0$ , H–C=C(2) *trans* zu CO); 4,99 (br. s, H–C(3)). GC/MS: 220 (100,  $M^+$ ), 219 (68), 193 (13), 192 (53), 191 (82), 190 (20), 189 (38), 165 (35), 115 (26), 95 (13), 94 (24), 89 (16), 82 (17), 77 (10), 75 (14), 63 (24), 51 (21).

21. *2-Methyl-2-hepten-5-in-4-on (27)*. Behandlung von 5,4 g (45,5 mmol) 3-Methyl-2-butenoyl-chlorid [33] mit 5,8 g (51,7 mmol) (Trimethylsilyl)propin analog zu [2] lieferte nach KR.-Destillation des Rohproduktes bei 120°/15 Torr 5,0 g (90%) **27** als gelbes, nach GC(A) und <sup>1</sup>H-NMR *ca.* 90% reines Öl, das so für die präp. Thermolysen verwendet wurde. Reinigung von 0,55 g dieses Materials durch GC(C; 160°) lieferte 0,39 g analysenreines **27**, das für die Thermolysen mit innerem Standard verwendet wurde. UV (EtOH): 256 (15 610). IR (Film): 2980<sub>w</sub>, 2920<sub>w</sub>, 2240<sub>m</sub>, 2215<sub>m</sub>, 1650<sub>s</sub>, 1610<sub>s</sub>, 1440<sub>m</sub>, 1380<sub>m</sub>, 1350<sub>w</sub>, 1285<sub>m</sub>, 1230<sub>s</sub>, 1160<sub>s</sub>, 1000<sub>m</sub>, 850<sub>m</sub>, 810<sub>m</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,20–6,00 (m, H–C(3)); 2,20 (d, *J* = 1,1, CH<sub>3</sub>–C(2) *trans* zu H); 2,01 (s, CH<sub>3</sub>–C(6)); 1,91 (d, *J* = 1,3, CH<sub>3</sub>–C(2) *cis* zu H). MS (70 eV): 122 (4, *M*<sup>+</sup>), 121 (18), 107 (39), 94 (26), 91 (17), 79 (100), 77 (65), 67 (93), 55 (16), 53 (16). Anal. ber. für C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O (122,17): C 78,65, H 8,25; gef.: C 78,35, H 8,27.

22. *Thermolyse von 27*. Während jeweils 30 min wurden 1,16 g **27** in 2 Portionen bei 700°/15 Torr thermolysiert. Man erhielt zusammen 0,75 g braunes Öl, das nach GC(A) ein (in der Reihenfolge der Elution) *ca.* (7,8:75:6)-Gemisch von **2**, *2,5-Dimethylphenol (28)*, *3,5-Dimethylphenol (29)* und *3-Ethyl-5-methylphenol (30)* enthielt. Das Thermolysat wurde in Et<sub>2</sub>O aufgenommen und 3× mit je 3 ml 1N NaOH extrahiert. Die wässr. Phase wurde mit 10% HCl-Lsg. angesäuert und mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Eindampfen der über MgSO<sub>4</sub> getrockneten Et<sub>2</sub>O-Phase und KR.-Destillation bei 110°/0,2 Torr ergaben 0,35 g farbloses Fest-/Flüssig-Gemisch, welches gemäss GC(A)-, GC/IR- und GC/MS-Vergleich mit den authentischen Verbindungen aus den Hauptkomponenten **2**, **28**, **29** und **30** im Verhältnis von *ca.* 12:9:77:4 bestand. Beim Aufnehmen des Phenolgemisches in Pentan wurden 0,25 g (22%) **29** als farblose Nadeln auskristallisiert, Schmp. 60,7–62,5°. Die vom basischen wässr. Extrakt abgetrennte Et<sub>2</sub>O-Phase des rohen Thermolysates enthielt nach GC(A) eine Anzahl von Verbindungen zu sehr geringen Anteilen. Trennungsversuche mit LC(A) führten zu keinen fassbaren Produkten.

Thermolyse von 0,056 g **27** und GC(A) des Rohproduktes mit innerem Standard (Undecan) ergaben 4% **2**, 3% **28**, 33% **29** und 3% **30**.

23. *Kontrollthermolysen von 28 und 29*. Während 20 min wurden 44 mg **28** bzw. 60 mg **29** jeweils bei 700°/15 Torr thermolysiert. In beiden Fällen erhielt man die Edukte quantitativ als farblose Festkörper zurück. GC(A): keine anderen Substanzen.

24. *1-(2-Methylphenyl)-2-butin-1-on (31)*. Behandlung von 9,8 g (63,4 mmol) *o*-Methylbenzoyl-chlorid [40] mit 8,1 g (72,2 mmol) (Trimethylsilyl)propin analog zu [2], jedoch bei –45°, lieferte nach KR.-Destillation des Rohproduktes bei 100°/0,01 Torr 8,98 g (90%) gelbes, nach GC(A) *ca.* 85% reines Öl, das beim Stehen zu einer gelben Masse erstarrte. Reinigung von 2,0 g dieses Materials durch LC(A; Hexan/AcOEt 99:1) ergab nach KR.-Destillation bei 90°/0,01 Torr 1,4 g **31** als farblosen Festkörper, Schmp. 25–30°. UV (EtOH): 298 (sh, 2320), 262 (13 650), 240 (sh, 7690), 217 (sh, 11 110). IR (Film): 3070<sub>w</sub>, 3030<sub>w</sub>, 2970<sub>w</sub>, 2930<sub>w</sub>, 2150<sub>m</sub>, 2120<sub>s</sub>, 1645<sub>s</sub>, 1605<sub>m</sub>, 1570<sub>m</sub>, 1490<sub>w</sub>, 1460<sub>w</sub>, 1435<sub>w</sub>, 1385<sub>w</sub>, 1310<sub>m</sub>, 1255<sub>s</sub>, 1095<sub>w</sub>, 905<sub>s</sub>, 790<sub>m</sub>, 735<sub>s</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,25–8,10 (m, H–C(6')); 7,60–7,10 (m, 3 arom H); 2,62 (s, CH<sub>3</sub>–C(2')); 2,11 (s, CH<sub>3</sub>–C(3)). MS (70 eV): 158 (44, *M*<sup>+</sup>), 157 (27), 130 (46), 129 (100), 128 (72), 127 (29), 115 (87), 91 (25), 90 (17), 89 (21), 77 (14), 67 (42), 65 (29), 63 (27), 51 (824). Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O (158,20): C 83,52, H 6,37; gef.: C 83,26, H 6,34.

25. *Thermolyse von 31*. Während 3 h wurde 1,00 g **31** bei 800°/15 Torr thermolysiert. Man erhielt 0,56 g dunkelbraunes Öl, das nach GC(A) ein (in der Reihenfolge der Elution) *ca.* (17:17:4:5:4:12)-Gemisch von **35**, **32**, **31**, **17**, **34** und **33** enthielt. Das Thermolysat wurde in Et<sub>2</sub>O aufgenommen und 3× mit je 2 ml 1N NaOH extrahiert. Die wässr. Phase wurde mit 2N HCl angesäuert und mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Eindampfen der Et<sub>2</sub>O-Phase, Filtration des braunen Rückstandes über wenig Kieselgel und KR.-Destillation bei 90–110°/0,05 Torr ergaben 0,09 g (9%) eines nach GC(A) *ca.* (2:1)-Gemisches **33/17**. Die Identifizierung von **17** erfolgte am Gemisch **17/33** durch GC(A)- (2 verschiedenen Säulen) und GC/MS-Vergleich mit authentischem Material. Die Identifizierung von **33** erfolgte an reinem Material, das durch GC(B; 180°) und anschliessende Umkristallisation (Hexan) als hellgelbe Plättchen erhalten wurde, Schmp. 90–91° ([51]: 91–93,5°). Die vom basischen wässr. Extrakt abgetrennte Et<sub>2</sub>O-Phase des rohen Thermolysates wurde nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> eingedampft und durch LC(A; Hexan/AcOEt 100:1) in 4 Fraktionen aufgetrennt. Die (in der Reihenfolge der Elution) *1. Fraktion* ergab nach KR.-Destillation bei 100°/15 Torr 0,15 g gelbes Öl, das nach GC(A)- (2 verschiedene Säulen) und GC/MS-Vergleich mit authentischem Material etwa zur Hälfte aus *Naphthalin (35)* bestand. Weitere Reinigung dieses Öls durch LC(A) und KR.-Destillation bei 110°/15 Torr lieferte 0,04 g (4%) nach GC(A) und <sup>1</sup>H-NMR *ca.* 90% reines **35** als farblose Plättchen. Die *2. Fraktion* ergab nach KR.-Destillation bei 70°/0,02 Torr 0,09 g (9%) **32** als gelbes Öl, die *3. Fraktion* nach KR.-Destillation bei 50°/0,02 Torr 0,03 g (3%) zurückgewonnenes **31** und die *4. Fraktion* nach KR.-Destillation bei 110°/0,02 Torr 0,03 g (3%) **34** als gelbes Öl, das beim Stehen zu einer gelben Masse erstarrte, Schmp. 27–30° ([6]: 50–52° (Hexan)).

Abschätzung der Reaktionsausbeute mit GC(A) ohne inneren Standard und 'response'-Faktoren (keine Standardisierung wegen der ungenügenden präparativen Trennung von **17** und **33** und der relativ starken Zersetzung von **31** zu **17** und **35**) ergab 3% **17**, 10% **32**, 7% **33**, 2% **34** und 10% **35**.

**2,7-Dimethylinden-1-on (32)**: UV (EtOH): 340 (sh, 1500), 327 (1730), 241 (34310), 235 (34310). IR (Film): 3060m, 2920m, 1705s, 1600s, 1470m, 1445m, 1380m, 1300m, 1260m, 1170s, 1135m, 1035w, 1000m, 910s, 870m, 785m, 770s, 710s. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,30–6,60 (m, mit q bei 7,05 (*J* = 1,8), 3 arom. H, H–C(3)); 2,46 (s, CH<sub>3</sub>–C(7)); 1,83 (d, *J* = 1,8, CH<sub>3</sub>–C(2)). MS (70 eV): 158 (100, *M*<sup>+</sup>), 157 (17), 130 (14), 129 (35), 128 (21), 115 (45), 64 (11), 51 (13). Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O (158,20): C 83,52, H 6,37; gef.: C 83,22, H 6,52.

**3-Methyl-1-naphthol (33)**: UV in Übereinstimmung mit [52]. IR (CHCl<sub>3</sub>): 3600s, 3010w, 2925w, 1640m, 1605s, 1580s, 1510w, 1405s, 1380w, 1355w, 1295m, 1170w, 1150w, 1135w, 1075s, 975m, 835s. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,20–8,00 (m, H–C(8)); 7,90–7,60 (m, 1 arom. H); 7,50–7,40 (m, 2 arom. H); 7,22 (s, H–C(4)); 6,65 (d, *J* = 1,2, H–C(2)); 5,18 (br. s, OH); 2,44 (s, CH<sub>3</sub>). MS (70 eV): 158 (100, *M*<sup>+</sup>), 157 (25), 130 (13), 129 (40), 128 (28), 127 (12), 115 (24), 51 (11).

(*E*)-**2-Ethyliden-1-indanon (34)**: <sup>1</sup>H-NMR in Übereinstimmung mit [6]. UV (EtOH): 302 (sh, 2970), 266 (17050) ([53]: 265 (22600)), 219 (10360). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3010m, 2920w, 1705s, 1655s, 1615s, 1470m, 1325m, 1300m, 1270s, 1095m, 805s. MS (70 eV): 158 (100, *M*<sup>+</sup>), 157 (19), 131 (12), 130 (37), 129 (88), 128 (45), 127 (19), 115 (90), 102 (13), 89 (15), 77 (12), 63 (14), 51 (19).

**26. 5-Methyl(1-D)hex-4-en-1-in-3-on (36)**. Analog zu [2] wurde eine Lsg. von 3,600 g (20 mmol) **37** in 50 ml trockenem THF und 0,048 g wasserfreiem Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> in 8 ml D<sub>2</sub>O über Nacht bei RT. gerührt, das THF i. RV. bei 40°/100 Torr entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Eindampfen der org. Phase nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> und KR.-Destillation des Rückstandes bei 70°/15 Torr ergaben 1,390 g (64%) **36** als hellgelbes Öl. Analysenreines **36** wurde durch LC(A; Hexan/AcOEt 90:10) erhalten. UV (EtOH): 261 (12130), 231 (sh, 5790). IR (Film): 2980w, 2945w, 2915w, 2560w, 1960s, 1660s, 1610s, 1450m, 1380m, 1255w, 1220m, 1130s, 1050m, 895m, 845m. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,30–6,10 (m, H–C(4)); 2,23 (br. s, CH<sub>3</sub>–C(5) *cis* zu CO); 1,95 (br. s, CH<sub>3</sub>–C(5) *trans* zu CO). MS (70 eV): 109 (1, *M*<sup>+</sup>), 108 (13), 81 (11), 80 (17), 58 (17), 54 (18), 43 (100). Anal. ber. für C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>DO (109,15): C 77,03, H + D 8,31; gef.: C 76,97, H + D 8,41.

**27. 5-Isopropyl-6-methyl-4-hepten-1-in-3-on (53)**. **27.1. 3-Hydroxy-3-isopropyl-4-methylpentensäure-ethylester (48)**. In Analogie zu [54] wurde zu einer auf 90° erwärmten Suspension von 25,0 g (382 mmol) aktiviertem Zn [55] in 100 ml Benzol und 150 ml Et<sub>2</sub>O innert 50 min eine Mischung von 54,0 g (323 mmol) 2-Bromessigsäure-ethylester und 24,0 g (210 mmol) Diisopropylketon in 50 ml Benzol getropft. Nach 5 h Rühren und Aufarbeitung gemäss [54] lieferte die KR.-Destillation des Rohproduktes bei 100°/0,2 Torr 22,4 g (53%) **48** als farbloses Öl. IR (Film): 3490m, 2970s, 2880m, 1710s, 1470m, 1385m, 1370m, 1335m, 1195s, 1140m, 1100m, 1035m, 1010m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 80 MHz): 4,15 (q, *J* = 7, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 4,2 3,9 (br. s, OH); 2,40 (s, 2 H–C(2)); 1,95 (*sept.*, *J* = 7, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,25 (t, *J* = 7, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 0,94 (d, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 0,87 (d, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). CI-MS (Isobutan): 203 (4, *M*<sup>+</sup> + 1), 186 (14), 185 (100), 171 (4), 159 (2), 143 (2), 141 (2), 139 (2), 129 (3). Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (202,30): C 65,31, H 10,96; gef.: C 65,21, H 10,70.

**27.2. 3-Isopropyl-4-methyl-2-pentensäure-ethylester (47) und 3-Isopropyl-4-methyl-3-pentensäure-ethylester (49)**. Eine Mischung von 11,0 g (54 mmol) **48** und 25,5 g (166 mmol) POCl<sub>3</sub> in 120 ml Pyridin wurde bei 100° 2 h gerührt, auf 200 g Eis gegossen und mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die Et<sub>2</sub>O-Phase wurde mit 15% wässr. HCl-Lsg., dann mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. KR.-Destillation bei 100°/15 Torr ergab 7,9 g (79%) *ca.* (1:1)-Gemisch **47/49** als farbloses Öl. LC (A; Hexan/AcOEt 99,5:0,5) und KR.-Destillation jeder Fraktion bei 100°/15 Torr lieferten (in der Reihenfolge der Elution) 1,3 g reines **47**, 0,9 g *ca.* (1:1)-Gemisch **47/49** sowie 1,8 g reines **49**. LC(B; Hexan/AcOEt 99,5:0,5) ergab analysenreines **49**.

**47**: UV in Übereinstimmung mit [56]. IR (Film): 2970s, 2940s, 2880m, 1720s, 1640s, 1465s, 1385s, 1370m, 1345m, 1300m, 1265m, 1325s, 1175s, 1145s, 1040s, 1010m, 960w, 875m, 685w. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,64 (s, H–C(2)); 4,13 (q, *J* = 7, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 4,05 (*sept.*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH *cis* zu CO); 2,55 (*sept.*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH *trans* zu CO); 1,27 (t, *J* = 7, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 1,07 (d, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,05 (d, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). MS (70 eV): 184 (29, *M*<sup>+</sup>), 142 (27), 141 (100), 139 (54), 123 (28), 114 (38), 113 (93), 109 (39), 97 (28), 96 (24), 95 (70), 81 (21), 69 (82), 67 (78), 59 (26). Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (184,28): C 71,70, H 10,94; gef.: C 71,65, H 11,17.

**49**: IR (Film): 2960s, 2930m, 2870m, 1740s, 1460m, 1365m, 1330m, 1265m, 1155s, 1095w, 1030m. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4,11 (q, *J* = 7, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,00 (s, 2 H–C(2)); 2,92 (*sept.*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,73 (s, CH<sub>3</sub>–C(4)); 1,66 (s, CH<sub>3</sub>–C(4)); 1,24 (t, *J* = 7, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 0,92 (d, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). MS (70 eV): 184 (19, *M*<sup>+</sup>), 123 (22), 111 (38), 110 (21), 97 (52), 96 (28), 95 (74), 81 (31), 69 (100), 67 (35), 55 (60), 53 (26). Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (184,28): C 71,70, H 10,94; gef.: C 71,69, H 10,84.

27.3. *3-Isopropyl-4-methyl-2-pentencarbonsäure* (**46**). Eine Mischung von 1,0 g (5,4 mmol) **47**, 21 ml 1N KOH und 15 ml CH<sub>3</sub>OH wurde über Nacht bei RT. gerührt, dann 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde das CH<sub>3</sub>OH i. R.V. entfernt, die wässr. Lsg. mit Et<sub>2</sub>O gewaschen, mit 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Trocknen der Et<sub>2</sub>O-Phase über MgSO<sub>4</sub> und Eindampfen lieferten 0,8 g (94%) **46** als farblose Plättchen, Schmp. 124–128°. UV (EtOH): 219 (12150). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3000m (br.), 2970s, 2930m, 2880m, 1690s, 1635s, 1465m, 1415m, 1385w, 1365w, 1295m, 1115m, 1010w, 880w. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 12,10 (s, COOH); 5,63 (s, H-C(2)); 4,10 (sept., J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH cis zu CO); 2,58 (sept., J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH trans zu CO); 1,10 (d, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,05 (d, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). MS (70 eV): 156 (5, M<sup>+</sup>), 123 (16), 114 (38), 113 (79), 96 (17), 95 (53), 79 (15), 69 (34), 67 (74), 59 (28), 56 (17), 55 (37), 53 (28), 51 (24), 43 (46), 41 (100). Anal. ber. für C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (156,23): C 69,19, H 10,32; gef.: C 69,71, H 10,53.

27.4. *5-Isopropyl-6-methyl-1-trimethylsilyl-4-hepten-1-in-3-on* (**39**). Aus 0,70 g (4,5 mmol) **46** wurden nach 2 h Erhitzen in SOCl<sub>2</sub> und KR.-Destillation bei 130°/15 Torr 0,71 g (91%) Säurechlorid von **46** als farbloses Öl erhalten. IR (Film): 2970s, 2940m, 2880m, 1775s, 1605s, 1465m, 1390m, 1345m, 1210w, 1160w, 1100s, 1030s, 995s, 870m, 855m, 765s, 710s. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,80 (s, H-C(2)); 3,70 (sept., J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH cis zu CO); 2,62 (sept., J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH trans zu CO); 1,13 (d, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,09 (d, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH).

Analog zu [2] wurden 0,70 g Säurechlorid mit 0,76 g (4,4 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen umgesetzt. Nach KR.-Destillation des Rohproduktes bei 105°/0,04 Torr erhielt man 0,84 g (89%) **39** als <sup>1</sup>H-NMR-reines, farbloses Öl. Analysenreines **39** wurde durch LC(A; Hexan/AcOEt 98:2) erhalten. UV (EtOH): 269 (13650), 251 (sh, 10480). IR (CHCl<sub>3</sub>): 2970s, 2940m, 2880m, 2160w, 1650s, 1600s, 1465m, 1390w, 1370w, 1345w, 1170m, 1130s, 1090m, 1015w, 925m, 865s, 850s. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,10 (s, H-C(4)); 4,10 (sept., J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH cis zu CO); 2,60 (sept., J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH trans zu CO); 1,11 (d, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,08 (d, J = 7, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 0,26 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si). MS (70 eV): 236 (1, M<sup>+</sup>), 221 (20), 179 (30), 97 (16), 83 (21), 75 (68), 73 (86), 58 (20), 43 (100). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>Si (236,43): C 71,12, H 10,23; gef.: C 70,88, H 10,40.

27.5. *Hepteninon* **53**. Analog zu [29] ergaben 0,684 g (2,9 mmol) **39** mit wässr. Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Lsg. nach KR.-Destillation des Rohproduktes bei 105°/15 Torr 0,383 g **53** als hellgelbes, nach GC(A) ca. 90% reines Öl. LC(A; Hexan/AcOEt 99,5:0,5) lieferte 0,356 g (75%) reines **53** als schwach gelbes Öl. UV (EtOH): 268 (12060), 232 (5430). IR (Film): 3260m, 2970s, 2940m, 2880m, 2100s, 1655s, 1630m, 1600s, 1465m, 1385m, 1370m, 1340m, 1245w, 1215m, 1195w, 1165m, 1120s, 1085m, 1010m, 905m, 870m, 845w, 690m. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,16 (s, H-C(4)); 4,07 (sept., J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH cis zu CO); 3,15 (s, H-C(1)); 2,64 (sept., J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH trans zu CO); 1,12 (d, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,09 (d, J = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). MS (70 eV): 164 (2, M<sup>+</sup>), 149 (20), 122 (25), 121 (100), 107 (38), 93 (21), 91 (42), 79 (25), 77 (48), 69 (31), 67 (18), 55 (25), 53 (32). Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O (164,25): C 80,44, H 9,82; gef.: C 80,41, H 10,09.

27.6. *Thermolyse von 53*. Während jeweils 10 min wurden 24 mg **53** bei 500°/15 Torr und 560°/15 Torr thermolysiert. Das bei 500° erhaltene rohe Thermolysat enthielt nach GC(A) und IR (CHCl<sub>3</sub>) als einzige Hauptkomponente Edukt (ca. 50%). Bei 560° entstand nach GC(A) ein komplexes Gemisch, welches nicht weiter analysiert wurde.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Koller, M. Karpf, A. S. Dreiding, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 19.
- [2] M. Karpf, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 852.
- [3] J. Ackroyd, M. Karpf, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1963 und dort zit. Lit.
- [4] E. Walthuis, B. Bossenbroeck, G. DeWall, E. Geels, A. Leegwater, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 148.
- [5] L. F. Fieser, J. T. Dunn, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 572.
- [6] G. P. Newsoroff, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **1972**, 25, 1669.
- [7] T. Siwapinyoyos, Y. Thebtaranonth, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 598.
- [8] J. Kaneti, M. Karpf, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 2517.
- [9] M. Koller, M. Karpf, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 2760.
- [10] G. Schaden, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 559.
- [11] L. I. Smith, H. H. Hoehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 1181; E. F. Jenny, J. D. Roberts, *ibid.* **1956**, 78, 2005; E. W. Neuse, B. R. Green, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1534; H. Mayr, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 491; H. Mayr, R. Huisgen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 57; R. L. Danheiser, S. K. Gee, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1672.
- [12] J. Druey, E. F. Jenny, K. Schenker, R. B. Woodward, *Helv. Chim. Acta* **1962**, 45, 600.

- [13] Y. Apeloig, M. Karni, P. J. Stang, D. P. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4781.
- [14] R. C. Dobson, D. M. Hayes, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6188.
- [15] J. C. Gilbert, D. H. Giamalva, M. E. Baze, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2557.
- [16] W. Kirmse, H. J. Schladetsch, H. W. Bücking, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2579.
- [17] R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington, G. L. McMullen, *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 2393.
- [18] R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, G. P. Jackman, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 1757.
- [19] A. Viola, J. J. Collins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1247.
- [20] A. Viola, J. J. Collins, N. Filipp, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3765.
- [21] R. F. C. Brown, K. J. Harrington, G. L. McMullen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 124.
- [22] R. Bloch, P. Orvane, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3597; T. J. Barton, B. L. Groh, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 158; T. J. Barton, B. L. Groh, *Organometallics* **1985**, *4*, 575.
- [23] T. Haneishi, N. Kitahara, Y. Takiguchi, M. Arai, *J. Antibiot.* **1974**, *27*, 386.
- [24] H. Stetter, W. Haese, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 682.
- [25] M. Mikolajczyk, P. Balczewski, *Synthesis* **1984**, 691 und dort zit. Lit.
- [26] V. B. Rao, S. Wolff, W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 521.
- [27] L. Birkofer, A. Ritter, H. Uhlenbrauck, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 3280.
- [28] D. R. M. Walton, F. Waugh, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, 45.
- [29] M. Karpf, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1123.
- [30] D. R. Brittelli, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2514.
- [31] M. Karpf, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 3045.
- [32] G. Schomburg, 'Gaschromatographie', Verlag Chemie, Weinheim, 1977, S. 115.
- [33] L.-F. Tietze, Th. Eicher, 'Reaktion und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum', Thieme, Stuttgart, 1981, S. 117.
- [34] B. P. Gusev, E. A. El'perino, V. F. Kucherov, *Chem. Abstr.* **1968**, *68*, 77655d.
- [35] L. B. Bos, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1963**, *82*, 339; C. R. Hauser, W. H. Puterbaugh, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1068.
- [36] R. Huston, M. Rey, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1563.
- [37] J. Jernow, W. Tautz, P. Rosen, T. H. Williams, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4212.
- [38] R. C. Fuson, S. L. Scott, E. C. Horning, C. H. McKeever, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 2091.
- [39] P. H. Lacy, C. C. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 419.
- [40] F. Mayer, E. Fleckenstein, H. Günther, *Chem. Ber.* **1930**, *63*, 1464.
- [41] M. Mühlstädt, H.-J. Gensrich, *J. Prakt. Chem.* **1966**, *34*, 139.
- [42] O. Brunner, H. Hofer, R. Stein, *Monatsh. Chem.* **1933**, *63*, 79.
- [43] V. Vesely, A. Bubenik, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1939**, *11*, 412.
- [44] W. R. Brasen, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4158.
- [45] L. F. Fieser, M. Fieser, 'Reagents for Organic Synthesis', John Wiley and Sons, Inc., New York, 1967, Vol. 1, S. 584.
- [46] R. Ratcliffe, R. Rodehorst, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 4000.
- [47] W. D. Crow, H. McNab, *Aust. J. Chem.* **1981**, *34*, 1037.
- [48] L. Brandsma, H. D. Verkruisje, 'Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes', Elsevier, Amsterdam, 1981, S. 75 und 80.
- [49] C. Djerassi, R. R. Engle, A. Bowers, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1547.
- [50] W. S. Johnson, A. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 430.
- [51] M. Tishler, L. F. Fieser, N. L. Wendler, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 2866.
- [52] E. Boyland, D. Manson, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1837.
- [53] H. O. House, V. Paragamian, R. S. Ro, D. J. Wluka, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1452.
- [54] C. R. Hauser, D. S. Breslow, *Org. Synth.* **1955**, *Coll. Vol. 3*, 408.
- [55] W. R. Vaughan, S. C. Bernstein, M. E. Lorber, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1790.
- [56] M. J. Jorgenson, T. Leung, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3769.