

# Erzeugung und [4 + 3]-Cycloaddition von Cyclopentenylum-2-olat aus 2-Chlorcyclopentanon unter Alkohololyse-Bedingungen

Baldur Föhlisch\* und Roland Joachimi<sup>1)</sup>

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 25. März 1987

2-Chlorcyclopentanon (**1a**) wird in basischem Methanol oder 2,2,2-Trifluoroethanol zu 2-Methoxy- bzw. 2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)cyclopentanon (**1c, d**) solvolysiert. Man beobachtet keine Favorskii-Umlagerung. Ein Enolisierungs-Ionisations-Mechanismus über die Oxallyl-Zwischenstufe **3** wird postuliert. In Konkurrenz mit dem Angriff des Trifluoroethanols geht die reaktive Zwischenstufe [4 + 3]-Cycloadditionen mit 1,3-Butadien und Isopren ein, wobei die Bicyclo[4.2.1]nonenone **6a, b** gebildet werden. Cyclopentadien, Spiro[2.4]hepta-4,6-dien, 6,6-Dimethylfulven, Furan, 2-Methylfuran und 2,5-Dimethylfuran liefern die Tricyclen **7a–f**, wobei die *anti*-Stereoisomeren (**7α**) überwiegen. Produkte, bei denen nur eine C–C-Bindung geknüpft wird (**8–11**), werden bei der Reaktion mit Isopren, Spiro[2.4]hepta-4,6-dien, Spiro[4.4]nona-1,3-dien und 2-Methylfuran beobachtet. Dies deutet darauf hin, daß der Angriff des Oxallyls auf das Dien in zwei Stufen über die zwitterionischen Intermediate **16a–d** abläuft.

2-Chlor- und 2-Brom-3-pentanon reagieren in Methanol, Ethanol und 2-Propanol mit den entsprechenden Natriumalkoxiden hochstereoselektiv zu Halbacetalen des *cis*-2,3-Dimethylcyclopropanons. Das Cyclopropanon erleidet eine disrotatorische Ringöffnung zum Dimethylallylium-2-olat, einem W-konfigurierten Oxallyl, welches sich an Furan und andere 1,3-Diene cycloaddieren kann. Anstelle des Natriumalkoxids kann zur Durchführung der Cycloaddition auch Triethylamin verwendet werden<sup>2)</sup>.

Der erste Schritt der postulierten mehrstufigen Reaktionsfolge ist ohne Zweifel die  $\alpha'$ -Deprotonierung des 2-Halogen-3-pentanons an C-4. Für den zweiten Schritt, den nucleofugen Abgang des Halogens aus dem gebildeten Halogenenolat, kann entweder eine intramolekulare  $S_N2$ -Reaktion zum Cyclopropanon oder eine Ionisation zu einem Oxallyl ( $S_N1$ ) diskutiert werden, wobei dem letzteren Prozeß aus stereoelektronischen Gründen<sup>3)</sup> der Vorzug gegeben werden sollte<sup>2)</sup>.

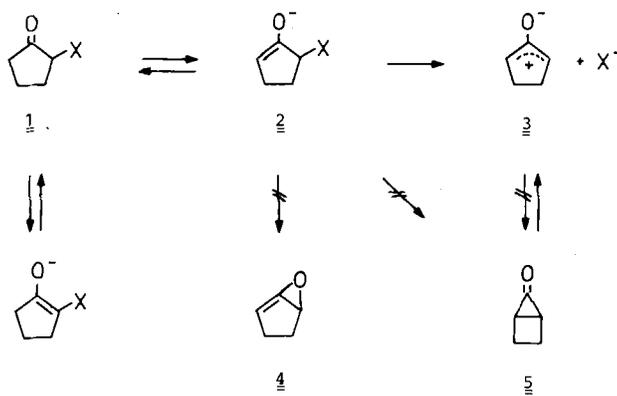
Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu differenzieren, haben wir untersucht, wie sich 2-Chlor-cyclopentanon (**1a**) bei der baseninduzierten Alkohololyse und der Reaktion mit 1,3-Dienen verhält; denn ein intramolekularer  $S_N2$ -Ringschluß des primär gebildeten<sup>4)</sup> Halogenenolats **2** zu Bicyclo[2.1.0]pentan-5-on (**5**) ist stereoelektronisch und wegen der hohen Spannungsenergie von **5**<sup>5)</sup> äußerst unwahrscheinlich. Dasselbe gilt für das zweite denkbare Valenzisomere, das Allenoxid **4**. Aus diesen Gründen ist es auch nicht verwunderlich, daß bei **1a** keine Favorskii-Umlagerung zu Cyclobutanocarbonsäure bzw. deren Ester beobachtet wurde<sup>6)</sup>. Nicht-enolisierbare  $\alpha$ -Halogenocyclopentanone können jedoch wie 2-Halogenocyclobutanone nach dem Semibenzilsäure-Mechanismus zu „Favorskii-Produkten“ reagieren<sup>7)</sup>.

Die Ionisierung von **2** zum cyclischen, U-konfigurierten Oxallyl **3** sollte jedoch leicht möglich sein; denn die allylische C–Halogen-Bindung bildet nach dem Dreiding-Modell mit der Ebene der

## Generation and [4 + 3] Cycloaddition of Cyclopentenylum-2-olate from 2-Chlorcyclopentanone under Alcoholysis Conditions

2-Chlorcyclopentanone (**1a**) is solvolysed in basic methanol or 2,2,2-trifluoroethanol to form 2-methoxy- or 2-(2,2,2-trifluoroethoxy)cyclopentanone, respectively (**1c, d**). No Favorskii rearrangement is observed. An enolization-ionization mechanism via the oxallyl intermediate **3** is proposed. In competition with the attack by trifluoroethanol the reactive intermediate undergoes [4 + 3] cycloadditions with 1,3-butadiene and isoprene to form the bicyclo[4.2.1]nonenones **6a, b**. Cyclopentadiene, spiro[2.4]hepta-4,6-diene, 6,6-dimethylfulvene, furan, 2-methylfuran, and 2,5-dimethylfuran give the tricyclen **7a–f**, where the *anti* stereoisomer (**7α**) predominates. Products with only one carbon-carbon bond formed (**8–11**) were observed with isoprene, spiro[2.4]hepta-4,6-diene, spiro[4.4]nona-1,3-diene, and 2-methylfuran, indicating a two-step mechanism of the oxallyl attack by way of the zwitterionic intermediates **16a–d**.

C–C-Doppelbindung – je nach planarer oder Halbsessel-Konformation – einen Winkel von 60–75°, der nicht weit von dem optimalen 90°-Winkel entfernt ist. Es ist bekannt, daß Cyclopentenyl-Derivate unter Solvolysebedingungen leicht ionisieren; das resultierende Cyclopentenylum-Kation ist sehr stabil<sup>8)</sup>.



<b>1</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>
X	Cl	Br	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>

## Alkohololyse von 2-Chlorcyclopentanon (**1a**)

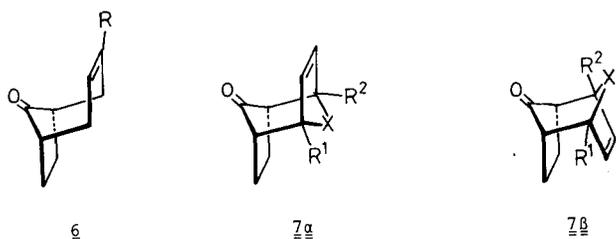
Mousseron und Mitarbeiter berichteten, daß bei der Reaktion von **1a** mit einem Überschuß an methanolischem Natriummethoxid bei 0°C mit ca. 25% Ausbeute Eliminierung zu 2-Cyclopenten-1-on eintritt und in beträchtlicher

Menge teerige Produkte entstehen<sup>6b</sup>). Wir fanden, daß die Methanolyse von **1a** in Gegenwart eines Äquivalents Natriummethoxid in wenigen Minuten als einziges im GC nachweisbare Reaktionsprodukt 2-Methoxycyclopentanon (**1c**) liefert. Einfacher läßt sich die Methanolyse mit Triethylamin als Base durchführen, was zum selben Ergebnis führt. 2-Cyclopenten-1-on und Cyclobutancarbonsäure-methylester (Favorskii-Umlagerung) konnten nicht nachgewiesen werden. Barco et al. synthetisierten **1c** durch Methanolyse von 2-Bromcyclopentanon (**1b**) ohne Basenzusatz<sup>9,10</sup>. Nach unseren Erfahrungen ist jedoch das nach dieser Methode gebildete **1c** nicht rein, sondern enthält u. a. das Eliminierungsprodukt 2-Cyclopenten-1-on.

In dem acideren 2,2,2-Trifluorethanol (TFE), einem wenig nucleophilen Solvens hoher Ionisationskraft, verläuft die Solvolyse von **1a** in Gegenwart eines Äquivalents Natrium-2,2,2-trifluorethoxid bei 0°C sehr rasch. Praktisch augenblicklich scheidet sich Natriumchlorid ab. Das 2-Trifluorethoxycyclopentanon **1d** konnte mit 87% Ausbeute isoliert werden. Die sehr rasche Trifluorethanalyse von **1a** steht mit einem dissoziativen Mechanismus via **2**→**3** in Einklang; ein strenger Beweis für die Bildung des symmetrischen Oxallyls **3** ließe sich jedoch wohl nur durch einen Versuch mit isotopenmarkiertem **1a** erbringen.

### Methanolyse in Gegenwart von 1,3-Dienen

Wie wir bereits kurz mitgeteilt haben<sup>11</sup>), entsteht bei der Methanolyse von **1a** oder **1b** in Gegenwart von Furan und Triethylamin oder Natriummethoxid neben **1c** das tricyclische Keton **7d** (siehe unten), ein starkes Indiz für die Oxallyl-Zwischenstufe **3**, welche durch [4 + 3]-Cycloaddition abgefangen wird. Selbst 1,3-Butadien reagiert mit **1a** in methanolischem Natriummethoxid bei ca. -4°C zu dem bereits auf anderen Wegen dargestellten Bicyclus **6a**<sup>12</sup>). Allerdings beträgt die Ausbeute nur 5% (GC); das Rohgemisch enthielt überwiegend das Methanolyseprodukt **1c**, welches mit 69% Ausbeute isoliert werden konnte.



6	R	7	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
<u>a</u>	H	<u>a</u>	H	H	CH <sub>2</sub>
<u>b</u>	CH <sub>3</sub>	<u>b</u>	H	H	
		<u>c</u>	H	H	C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
		<u>d</u>	H	H	O
		<u>e</u>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O
		<u>f</u>	CH <sub>3</sub>	H	O

Die Cycloaddition von Cyclopentadien konkurriert erfolgreicher mit der Methanolyse: Neben 24% **1c** enthält das

Produktgemisch 76% der *anti/syn*-stereoisomeren Tricyclen **7aα** und **7aβ**<sup>13</sup>) im Verhältnis 88:12. Zimmerman und Linder berichteten inzwischen ebenfalls über die Reaktion von **1a** mit Cyclopentadien in Methanol, isolierten jedoch nur das Stereoisomer **7aα** mit 15% Ausbeute<sup>14</sup>). Siemionko und Berson erzeugten durch Reduktion von *trans*-2,5-Dibromcyclopentanon mit Nonacarbonyldiisen in Benzol ein – vermutlich metallkomplexiertes – Oxallyl **3** in Gegenwart von Cyclopentadien; außer dem *anti*-Isomer **7aα** erhielten sie dabei ein [3 + 2]-Cycloaddukt und 5-(3-Cyclopenten-1-yl)-2-cyclopenten-1-on, eine zu **10** (siehe unten) analoge Verbindung<sup>15</sup>).

### Trifluorethanalyse in Gegenwart von 1,3-Dienen

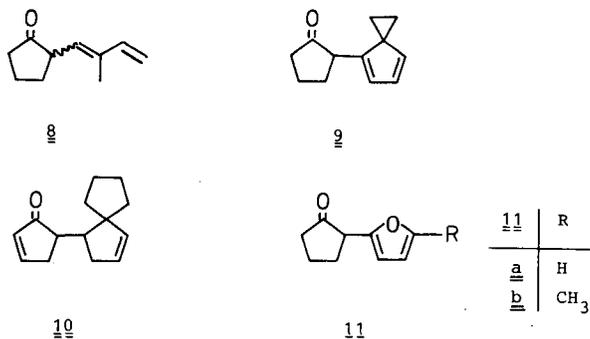
Um die Solvolyse gegenüber der Cycloaddition zu unterdrücken, setzten wir das schwächer nucleophile 2,2,2-Trifluorethanol als Cosolvens ein; das Dien lag stets im Überschuß vor. Wie erwartet, wurde – mit Natrium-2,2,2-trifluorethoxid als Base – die Reaktionszeit verkürzt und die Ausbeute an Butadien-Cycloaddukt **6a** erhöht. Laut GC betrug das Verhältnis von Cycloaddukt **6a** zu Solvolyseprodukt **1d** 84:16. Durch Chromatographie konnte **6a** mit 44% Ausbeute isoliert werden.

Die Reaktion von **1a** mit Natriumtrifluorethoxid in Gegenwart eines Isopren-Trifluorethanol-Gemisches war bei 0°C nach 30 min beendet. Im Rohprodukt waren mittels GC/MS drei Komponenten mit der erwarteten Summenformel C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O nachzuweisen, neben nur 4% Solvolyseprodukt **1d**. Unter den C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O-Isomeren dominierte das Cycloaddukt **6b** (82%), welches chromatographisch abgetrennt werden konnte. Ein weiteres Isomer (ursprünglicher Anteil 5%) konnte zwar nicht völlig rein erhalten werden, aber die Untersuchung mittels <sup>13</sup>C-NMR zeigte, daß vier Kohlenstoffatome an C–C-Doppelbindungen beteiligt sind. Das 90-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum läßt ein ABX-Teilspektrum mit δ<sub>x</sub> = 6.28 erkennen, welches die Struktur **8** sehr wahrscheinlich macht.

Bei der analog durchgeführten Reaktion von **1a** mit Cyclopentadien betrug der Anteil des Solvolyseprodukts **1d** <1%; die Cycloaddukte **7aα** und **7aβ** (78:22) konnten mit 79% Ausbeute isoliert werden.

Wir erwarteten, daß zwei Substituenten an C-5 des Cyclopentadiens durch ihren sterischen Effekt das Verhältnis der *anti/syn*-Isomeren beeinflussen würden und untersuchten daher die Reaktion von **1a** mit 5,5-Dimethylcyclopentadien, Spiro[2.4]hepta-4,6-dien und Spiro[4.4]nona-1,3-dien in Trifluorethanol/Natriumtrifluorethoxid. Spiro[2.4]hepta-4,6-dien ist als Dienkomponente besonders interessant, da konjugative Effekte zwischen den Walsh-Orbitalen des Cyclopropanrings und dem 1,3-Diensystem<sup>16</sup>) bei der Cycloaddition wirksam werden könnten. Während 5,5-Dimethylcyclopentadien nicht mit **1a** reagierte, entstanden aus Spiro[2.4]hepta-4,6-dien laut GC zwei Hauptprodukte im Verhältnis 64:36. Durch Mitteldruckchromatographie konnte das Cycloaddukt **7bα** mit 20% Ausbeute in kristalliner Form isoliert werden. Dem zweiten Produkt, einem gelblichen Öl, ordnen wir aufgrund des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums die Struktur **9** zu. Die Umsetzung von **1a** mit dem sterisch

anspruchsvolleren Spiro[4.4]nona-1,3-dien in Trifluorethanol lieferte überwiegend das Solvolyseprodukt **1d** (ca. 60%); das Dien reagierte zu einem Produkt, dessen IR-Spektrum mit Banden bei 1695 und 1585  $\text{cm}^{-1}$  das Strukturelement eines 2-Cyclopenten-1-ons anzeigte. Durch Analyse des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums konnte die Struktur **10** abgeleitet werden.



Als Vertreter der Fulvene wurde 6,6-Dimethylfulven mit **1a** umgesetzt. Wir konnten nur eines der erwarteten stereoisomeren [4 + 3]-Cycloaddukte **7c** finden; der Vergleich der NMR-Spektren legt die Struktur **7c $\alpha$**  nahe. Mit 1,3-Cycloheptatrien<sup>17)</sup> und Norbornadien konnten wir keine definierten Produkte erhalten. Im Anschluß an die Cycloaddition des Furans<sup>11)</sup> untersuchten wir noch die Reaktion von **1a** mit 2-Methylfuran und 2,5-Dimethylfuran. Das letztere Furan lieferte als einziges Produkt das mit 71% Ausbeute isolierte Cycloaddukt **7c $\alpha$** .

Die Reaktion mit 2-Methylfuran führte jedoch laut  $^1\text{H}$ -NMR zu einem Gemisch aus 72% des erwarteten Cycloaddukts **7f $\alpha$**  und 28% des substituierten Furans **11b**. Das Cycloaddukt **7f $\alpha$**  konnte jedoch nicht isoliert werden, da es sich als sehr labil erwies: selbst bei  $-20^\circ\text{C}$  wandelte es sich innerhalb von vier Tagen vollständig in **11b** um, das durch Chromatographie gereinigt eine Ausbeute von 66% ergab. Das Solvolyseprodukt **1d** trat bei beiden Reaktionen nicht in Erscheinung.

Das Cycloaddukt des Furans (**7d $\alpha$** ) ist deutlich stabiler als das des 2-Methylfurans (**7f $\alpha$** ); erst bei längerem Aufbewahren erleidet es eine Umlagerung zu 2-Furylcyclopentanone (**11a**), vor allem dann, wenn man **7d $\alpha$**  ungereinigt stehen läßt (Säurekatalyse?).

### Konfigurationsbeweis der Cycloaddukte 7

Die *anti*/*syn*-Konfiguration der bereits bekannten Tricyclen **7a $\alpha$** /**7a $\beta$**  ist durch Spektren und chemische Umwandlungen abgesichert worden<sup>13–15,18)</sup>. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Vinylprotonen 3-H und 4-H des *anti*-Isomeren **7a $\alpha$**  bei höherer Feldstärke ( $\delta = 6.17$ ) als die des *syn*-Isomeren (**7a $\beta$** ) ( $\delta = 6.53$ ). Auch die Resonanzen des Carbonylkohlenstoffs im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind verschieden ( $\delta = 212.9$  für **7a $\alpha$** , 217.5 für **7a $\beta$** ).

Da wir bei den in stereospezifischer Reaktion entstandenen Cycloaddukten **7b–f** aufgrund der NMR-Spektren die *anti*-Konformation vermuteten, die ja auch bei **7a** dominiert, reduzierten wir in den Fällen **7b–d** die Carbonylgruppe mit  $\text{LiAlH}_4$ . Es entstand jeweils ein einziges Produkt. Offensicht-

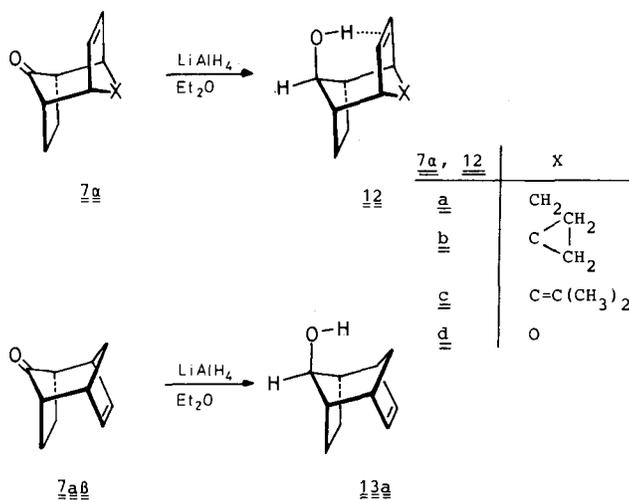
Tab. 1. Charakteristische chemische Verschiebungen der tricyclischen Ketone **7a–e** und der durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion entstehenden sekundären Alkohole **12a–d** ( $\delta$ -Skala,  $\text{CDCl}_3$ )

Keton	3-H, 4-H	C-3, C-4	C=O
	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{13}\text{C})$
<b>7a<math>\alpha</math></b>	6.17	135.7	212.9
<b>7b<math>\alpha</math></b>	6.32	137.0	212.3
<b>7c<math>\alpha</math></b>	6.26	135.6	213.4
<b>7d<math>\alpha</math></b>	6.38	132.8	209.8
<b>7e<math>\alpha</math></b>	6.10	136.3	210.5
<b>7a<math>\beta</math></b>	6.53	138.4	217.5

Alkohol	3-H, 4-H	C-3, C-4
	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$
<b>12a</b>	6.48	139.3
<b>12b</b>	6.61	140.4
<b>12c</b>	6.56	138.5
<b>12d</b>	6.73	136.3
-	-	-
<b>13a</b>	6.47	143.3

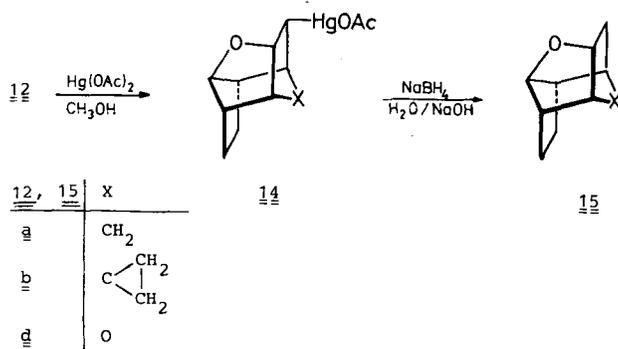
lich werden diese rigiden tricyclischen Ketone von der am wenigsten behinderten „*exo*-Seite“ angegriffen (steric approach control), was einheitlich zu den *endo*-Alkoholen führen sollte. Zum Vergleich der Spektren wurde auch das Isomerengemisch **7a $\alpha$**  + **7a $\beta$**  reduziert, wobei die Alkohole **12a** und **13a** entstanden, die leichter chromatographisch getrennt werden konnten als die Ketone.



Aus den Spektren der sekundären Alkohole ließ sich die *syn/anti*-Konfiguration mit hoher Wahrscheinlichkeit ableiten; denn mit Ausnahme des Alkohols **13a** zeigen ihre <sup>1</sup>H-NMR-Spektren eine Tieffeldverschiebung der Signale der Protonen an der C=C-Doppelbindung um ca. 0.3 ppm im Vergleich zu den entsprechenden Ketonen. Denselben Effekt beobachtet man bei den <sup>13</sup>C-Resonanzen der Vinylen-Kohlenstoffatome (C-3,C-4) (Tab. 1). Dies deutet auf die räumliche Nähe von C=C-Doppelbindung und funktioneller Gruppe, d. h. Struktur **7a** bzw. **12**.

Auffällig ist ferner, daß das Hydroxylproton von **12a** bei wesentlich tieferer Feldstärke absorbiert ( $\delta = 3.20$ ) als das von **13a** ( $\delta = 2.17$ ). Auch die scharfe Bande der OH-Valenzschwingung im IR-Spektrum tritt bei **12a** mit  $3575\text{ cm}^{-1}$  (CHCl<sub>3</sub>) bei kleineren Wellenzahlen auf; **13a** zeigt eine scharfe Bande bei  $3610\text{ cm}^{-1}$  (CHCl<sub>3</sub>). Der Grund für dieses Verhalten liegt in einer intramolekularen OH- $\pi$ -(C=C)-Wechselwirkung, wie sie häufig bei polycyclischen ungesättigten Alkoholen passender Geometrie beobachtet wurde<sup>19</sup>.

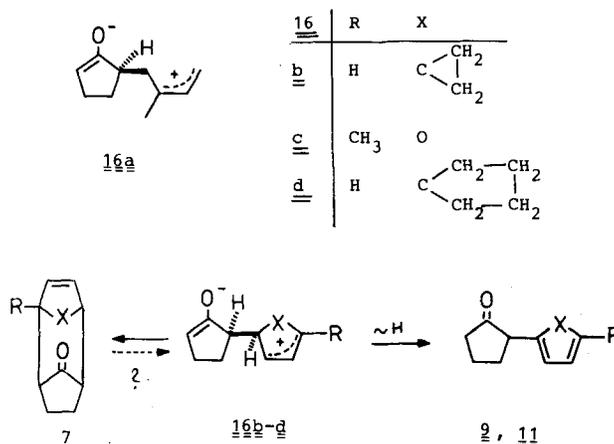
Für die Alkohole **12a, b** und **d** wurde ein letzter Strukturbeweis durch eine intramolekulare Addition der OH-Gruppe an die C=C-Doppelbindung erbracht: Durch Umsetzung der Alkohole mit Quecksilber(II)-acetat in Methanol<sup>20</sup> und anschließende Protodemercurierung mit NaBH<sub>4</sub> erhielten wir die tetracyclischen Ether **15a, b, d**. Eine Methoxymercurierung wurde nicht beobachtet.



### Schlußfolgerungen

Aller Wahrscheinlichkeit nach werden **1a** und **1b** in Alkoholen und in Gegenwart von Basen nach dem *Enolisierungs-Ionisierungs-Mechanismus* (S. 1951) solvolysiert<sup>21</sup>. Das Intermediat **3**<sup>22</sup> kann, in Konkurrenz zur Solvolyse, durch 1,3-Diene abgefangen werden. Art und Ausbeute der Produkte hängen von der Struktur und Nucleophilie der Diene ab. Die substituierten Diene **8, 9, 11** und das Produkt **10** werden zweifellos über die am besten stabilisierten dipolaren Zwischenstufen **16a–d** gebildet. Vermutlich wegen sterischer Hinderung der Deprotonierung und des Ringschlusses durch den Spirocyclopentanring dürfte aus **16d** durch intramolekulare Hydridübertragung das Cyclopentenon **10** hervorgehen<sup>23</sup>. — Es liegt nahe, daß auch die Cycloadditionen zu **7** via **16** erfolgen. Zumindest können die Aktivierungsenergien für den konzertierten und den zweistufigen Cycloadditionsprozeß<sup>24</sup> nicht sehr verschieden sein, denn neben **6b, 7b** und **7f** treten auch **8, 9** bzw. **11** auf. Die bevorzugte Bildung der *anti*-Stereoisomeren **7a** steht mit

einem kompakten Übergangszustand<sup>24</sup> in Einklang. Die Reaktion von 2-Methylfuran mit **1a** zeigt, daß sich [4+3]-Cycloaddukte auch öffnen können. Allerdings wurde dies nur bei Cycloaddukten des Furans beobachtet<sup>25</sup>, wo die Zwischenstufe **16** besonders gut stabilisiert wird und bei der Umprotonierung der Heteroaromat regeneriert wird. Wir haben kein Indiz und halten es für unwahrscheinlich, daß die mit nichtaromatischen 1,3-Dienen entstehenden Cycloaddukte **6** und **7a–c** bei Raumtemperatur eine heterolytische C–C-Bindungsspaltung erleiden können.



Diese Untersuchung wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* durch Sachbeihilfen gefördert, wofür wir danken. Für die Aufnahme von Gaschromatogrammen, Spektren und Analysen danken wir den Damen und Herren der analytischen Labors, insbesondere Herrn R. Keller, für zahlreiche GC/MS-Analysen.

### Experimenteller Teil

Geräte zur Aufnahme von NMR- und IR-Spektren, Kapillargaschromatogrammen und GC/MS-Analysen siehe Lit.<sup>26</sup>. — GC in gepackten Glassäulen: Hewlett Packard 5710 A, Flammenionisationsdetektor, OV 101 (5%) auf Gaschrom Q oder Carbowax 20 M (5%) auf Chromosorb G, effektive Säulenlänge 2.3 m; Strömungsgeschwindigkeit des N<sub>2</sub> 30 ml/min. — Massenspektren in EI-Technik: Varian MAT 711 mit Datensystem SS 100. Bei EI- und CI-Massenspektren werden in der Regel nur Fragment-Ionen mit >10% Häufigkeit angegeben. — Dünnschichtchromatographische Verfolgung der Reaktionen (DC): Kieselgel-Fertigfolien (Polygram SIL G/UV<sub>254</sub>) der Firma Macherey und Nagel, Düren. Sprühreagens Vanillin-Schwefelsäure<sup>27</sup> zur Detektion von Cycloaddukten und Furanderivaten auf den mit Petrolether (Sdp. 50–70°C)/Ethylacetat entwickelten Dünnschichtchromatogrammen: rote, braune oder blaue Flecke. — Präparative Säulenchromatographie: Kieselgel 60, Korngröße 63–200  $\mu\text{m}$  der Firma Merck. Der zum Eluieren verwendete Petrolether (Sdp. 50–70°C) und Essigsäure-ethylester wurden durch Destillation gereinigt. — Schmelzpunkte: Abgeschmolzene Röhrchen, Silikonölbad Büchi 510, nicht korrigiert. — Kugelrohr-Destillation: Kugelrohrfen-Gerät GKR-50 der Firma Büchi. Die angegebenen Destillationstemperaturen sind die Temperaturen des Ofens.

*Chemikalien:* 2,2,2-Trifluorethanol (TFE), „puriss.-Qualität“ (Fluka), wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Lösungen von Natrium-2,2,2-trifluorethoxid in TFE wurden durch vorsichtiges Eintragen kleiner (!) Stücke Natrium in TFE bei Raumtemp. hergestellt. **Vorsicht:** Zu rasches Eintragen und lokale Erhitzung können selbst unter Schutzgas zur Verkohlung unter Feuererscheinung

gen führen! – Triethylamin wurde mit Calciumhydrid getrocknet. Furan und 2-Methylfuran (Merck) wurden mit 5proz. wäßriger Kalilauge geschüttelt, über festem KOH getrocknet und vor Gebrauch abdestilliert.

2-Chlorcyclopentanon (**1a**) wurde nach Wanzlick und Gollmer<sup>28</sup> hergestellt, Sdp. 68–70°C/10 Torr. Im Kühlschrank über CaCO<sub>3</sub> aufbewahrt ist reines **1a** über Jahre haltbar. – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.75–2.8 (m, 6H), 4.00–4.33 (m, 1H, 2-H). – <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.31 (C-4), 33.54, 35.07 (C-3, -5), 58.35- (C-2), 210.72 (C-1). – CI-MS (CH<sub>4</sub>, 70 eV): *m/z* (%) = 121 (33, MH<sup>+</sup> von C<sub>5</sub>H<sub>7</sub><sup>37</sup>ClO), 119 (100, MH<sup>+</sup> von C<sub>5</sub>H<sub>7</sub><sup>35</sup>ClO), 83 (31, MH<sup>+</sup> – HCl).

*Methanolyse von 2-Chlorcyclopentanon (1a) in Gegenwart von Triethylamin oder Natriummethoxid: 2-Methoxycyclopentanon (1c)*

a) Zu 11.86 g (100 mmol) **1a** in 50 ml trockenem Methanol wurden bei Raumtemp. 11.11 g (110 mmol) Triethylamin getropft. Man ließ die klare, bräunliche Lösung 17 h stehen und entfernte dann den Großteil des Methanols im Rotationsverdampfer. Der braune, halbste Rückstand wurde in je 50 ml Wasser und Dichlormethan aufgenommen, die Wasserphase abgetrennt und noch dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit je 50 ml wäßriger Salzsäure (*c* = 1 mol/l) und gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und im Wasserstrahlvak. über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Ausb. 8.21 g (72%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 56–57°C/10 Torr, deren IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit den Spektren von authentischem **1c**<sup>9</sup> übereinstimmten. – CI-MS (CH<sub>4</sub>, 40 eV): *m/z* (%) = 115 (100, MH<sup>+</sup>), 97 (5, MH<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O), 83 (84, MH<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH), 73 (15).

b)<sup>29</sup> Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 1.19 g (10 mmol) **1a** in 10 ml trockenem Methanol ließ man 10 ml methanolische Natriummethoxid-Lösung (*c* = 1 mol/l) tropfen, wobei sich Natriumchlorid abschied und eine braune Farbe auftrat. Nach 15 min Rühren zeigte eine GC-Probe an, daß **1c** als einziges flüchtiges Produkt entstanden war. Mit schwefelsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung<sup>30</sup> wurden 2.30 g (78%) des 2,4-Dinitrophenylhydrazons von **1c** erhalten. Schmp. 178°C (aus Methanol) (Lit.<sup>9</sup> 178°C).

*Trifluorethanolyse von 2-Chlorcyclopentanon (1a): 2-(2,2,2-Trifluorethoxy)cyclopentanon (1d)*: Zu 1.19 g (10.0 mmol) **1a** in 5 ml 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) wurden bei 0°C unter magnetischem Rühren 5 ml einer Lösung von Natrium-2,2,2-trifluorethoxid in TFE (*c* = 2.0 mol/l) getropft, wobei sofort Natriumchlorid ausfiel. Nach 30 min wurde mit 30 ml Wasser versetzt, mit 30 ml Diethylether extrahiert, die wäßrige Phase mit NaCl gesättigt (wird gleich in gesättigter NaCl-Lösung aufgenommen, so führt der Fluoralkohol meist zu starker Emulsionsbildung) und noch dreimal mit je 30 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand im Kugelrohr bei 80°C/10 Torr destilliert. Ausb. 1.58 g (87%) **1d**, ein farbloses Öl, das im Gaschromatogramm (Carbowax) nur geringe Verunreinigungen zeigte. Zur Analyse wurden 200 mg des Öls an 20 g Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (10:1) chromatographiert und redestilliert, was 122 mg reines **1d** ergab. – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.6–2.6 (m, 6H), 3.8–4.5 (m, 3H, 2-H und OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (22.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.24 (C-4), 29.48 und 35.45 (C-3, -4), 67.36 (q, *J*<sub>CF</sub> = 35 Hz, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 81.91 (C-2), 123.8 (q, *J*<sub>CF</sub> = 279 Hz, CF<sub>3</sub>), 215.5 (C-1). – IR (Film): 2960 cm<sup>-1</sup> (m, CH), 1745 (s, C=O), 1275 (s, CF), 1155 (ss, CF). – CI-MS (CH<sub>4</sub>, 80 eV): *m/z* (%) = 183 (100, MH<sup>+</sup>), 163 (56, MH<sup>+</sup> – HF), 101 (8), 83 (85, MH<sup>+</sup> – CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (182.1) Ber. C 46.16 H 4.98 Gef. C 46.37 H 5.12

*Bicyclo[4.2.1]non-3-en-9-on (6a)*

a) *Umsetzung in Methanol*: Bei –20°C (Kühler auf –35°C) gab man zu verflüssigtem 1,3-Butadien (10–15 ml) 1.19 g (10 mmol) **1a** sowie 5 ml Methanol und entfernte das Kühlbad. Als die Lösung zum Sieden kam, ließ man 5 ml methanolische Natriummethoxid-Lösung (*c* = 2 mol/l) zutropfen, wobei sich NaCl abschied. Nach 4 h zeigte das Kapillar-GC (SE 54, 50–250°C, 10°C/min) nur noch wenig (<3%) **1a** bei *t<sub>r</sub>* = 5.9 min. Das Hauptprodukt bei *t<sub>r</sub>* = 5.0 min (86%) war, wie durch Koinjektion nachgewiesen wurde, 2-Methoxycyclopentanon (**1c**). Das erwartete Cycloaddukt **6a** (*t<sub>r</sub>* = 10.1 min, durch Koinjektion mit der nach b) erhaltenen Substanz gesichert) war nur zu 5% enthalten. Der Ansatz wurde nach Verdampfen des Butadiens mit 50 ml Wasser verdünnt, um das NaCl zu lösen. Man schüttelte dreimal mit je 25 ml Methylenechlorid aus, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat und engte im Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde im Kugelrohr bei 70°C/10 Torr destilliert. Das farblose Destillat (790 mg) wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR als reines **1c** identifiziert; Ausb. 69%.

b) *Umsetzung in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE)*: Verflüssigtes 1,3-Butadien (10–15 ml) wurde mit 5 ml TFE sowie 1.19 g (10 mmol) **1a** versetzt und mit 5 ml Natrium-2,2,2-trifluorethoxid-Lösung (*c* = 2 mol/l) umgesetzt; Natriumchlorid fiel aus. Nach 1.5 h zeigte das GC, daß die Reaktion beendet war. Es wurde wie unter a) aufgearbeitet. Das dunkelbraune ölige Reaktionsprodukt wurde im Kugelrohr bei 30–70°C/0.01 Torr destilliert. Das farblose Destillat (1.10 g) bestand laut Kapillar-GC (SE 54, 50–250°C, 5°C/min) – abgesehen von kleineren Verunreinigungen – aus **1d** (*t<sub>r</sub>* = 9.6 min, 16%) und dem Cycloaddukt **6a** (*t<sub>r</sub>* = 15.0 min, 84%), was durch GC/CI-MS-Analyse erhärtet wurde. Mittels GC/MS wurde eine Spur eines weiteren Isomers mit der Summenformel C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O nachgewiesen (*t<sub>r</sub>* = 12.9 min). Im Dünnschichtchromatogramm war **6a** durch Besprühen mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagens<sup>27</sup> leicht erkennbar (Petrolether/Ethylacetat 10:1, *R<sub>f</sub>* = 0.40), während **1d** nur in der Iodkammer als schwacher brauner Fleck sichtbar wurde (*R<sub>f</sub>* = 0.13). Die Komponenten **1d** und **6a** wurden durch Chromatographie an 80 g Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (10:1) getrennt. 1.00 g Gemisch ergaben 560 mg (44%) **6a** sowie 100 mg (6%) **1d**. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben farblose hornartige Kristalle von **6a** zurück, nach Sublimation bei 30°C/0.01 Torr Schmp. 54°C (Lit.<sup>12</sup> 49–50°C<sup>12a</sup>), 50.5–51°C<sup>12b</sup>), 56–56.5°C<sup>12c</sup>). Die <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und IR-Daten stimmten mit den in der Literatur<sup>12</sup> beschriebenen überein. – CI-MS (CH<sub>4</sub>, 80 eV): *m/z* (%) = 137 (100, MH<sup>+</sup>), 119 (33, MH<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O), 109 (22, MH<sup>+</sup> – CO), 83 (29, MH<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>), 67 (18).

*Umsetzung von 2-Chlorcyclopentanon (1a) mit Isopren: 3-Methylbicyclo[4.2.1]non-3-en-9-on (6b) und 2-(2-Methyl-1,3-butadienyl)cyclopentanon (8)*: Zu einer magnetisch gerührten Mischung aus 1.19 g (10 mmol) **1a**, 5 ml TFE und 10 ml Isopren (Fluka), einer weißen, milchigen Suspension, ließ man bei 0°C langsam 5 ml Trifluorethoxid-Lösung (*c* = 2 mol/l) tropfen. Man ließ noch 30 min rühren, versetzte mit 50 ml Wasser und schüttelte dreimal mit je 25 ml Dichlormethan aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Man destillierte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und destillierte den Rückstand im Kugelrohr bei 90–120°C/10 Torr. Das farblose Destillat (1.05 g) zeigte im Kapillar-GC (SE 54, 50–250°C, 10°C/min) ein Hauptprodukt (**6b**, *t<sub>r</sub>* = 11.1 min, 82%) neben kleineren Peaks bei *t<sub>r</sub>* = 9.7 min (**8**, 5%), einem schwach aufgespaltenen Peak bei *t<sub>r</sub>* = 9.4 min (1.5%) und dem Peak von **1d** (*t<sub>r</sub>* = 5.0 min, 4%). Die drei ersten Komponenten erzeugten im CI-MS alle ein MH<sup>+</sup>-Ion mit *m/z* = 151, sind also Isomere mit der Summenformel C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O

(siehe unten). Durch Säulenchromatographie von 0.95 g des Produktgemisches an 80 g Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (10:1) und Mitteldrucksäulenchromatographie der Mischfraktionen an Lichroprep Si 60 mit Petrolether/Ethylacetat (30:1) konnte reines **6b** abgetrennt werden; das zuerst eluierte Nebenprodukt **8** enthielt jedoch ca. 10% einer Verunreinigung. Ausb. 710 mg (52%) **6b**, ein farbloses Öl. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.4–2.7 (m, 13H, CH<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>, breites s 1.81), 5.50 (mc, 1H, 4-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.50 und 25.63 (C-7, -8), 28.40 (CH<sub>3</sub>), 33.47 und 37.23 (C-2, -5), 45.16 und 46.29 (C-1, -6), 121.35 (C-4), 133.69 (C-3), 223.76 (C-9). — IR (Film): 3040 cm<sup>-1</sup> (w, =CH), 2950 (CH), 1735 (C=O). — CI-MS (CH<sub>4</sub>, 80 eV): *m/z* (%) = 151 (100, MH<sup>+</sup>), 133 (45, MH<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O), 123 (44, MH<sup>+</sup> – CO), 111 (22), 95 (17), 93 (11), 83 (52, MH<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), 81 (22), und weitere schwächere Peaks.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O (150.2) Ber. C 79.96 H 9.39 Gef. C 79.94 H 9.57

Nebenprodukt mit *t<sub>r</sub>* = 9.7 min (**8**): <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.4–2.1 (m), 2.8 (breites d, 1H), 4.94, 5.07, 5.28 (AB-Teil eines ABX-Systems und 1H, –CH=C–CH=CH<sub>2</sub>), 6.28 (X-Teil, =C–CH=CH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (22.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.55, 29.85, 31.91, 38.05 (CH<sub>2</sub>CO), 48.03 (CO–CH–), 113.9 (–CH=C–CH=CH<sub>2</sub>), 116.8 (–CH=C–CH=CH<sub>2</sub>), 138.3 (=C–CH=), 144.3 (=C–CH=), 220.4 (C=O). — CI-MS (CH<sub>4</sub>, 80 eV): *m/z* (%) = 151 (48, MH<sup>+</sup> von C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O), 133 (100, MH<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O), 123 (11), 109 (20), 107 (50), 95 (17), 93 (17), 83 (12), 81 (17), 67 (15), und weitere schwächere Peaks.

Komponente mit *t<sub>r</sub>* = 9.4 min (Doppelpeak): CI-MS: *m/z* (%) = 151 (100 bzw. 79, MH<sup>+</sup> von C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O), 133 (36 bzw. 32), 123 (32 bzw. 33), 109 (45 bzw. 36), 95 (99 bzw. 100), 83 (21 bzw. 20), 82 (26 bzw. 22), 81 (16 bzw. 17), 79 (19 bzw. 17), 69 (96 bzw. 94).

(anti + syn)-Tricyclo[4.2.1.1<sup>2,5</sup>]dec-3-en-9-on (**7α + β**)

a) Zu einer magnetisch gerührten Mischung aus 11.9 g (100 mmol) **1a**, 50 ml absol. Methanol und 100 ml Cyclopentadien ließ man bei 0–5°C 50 ml methanolische Natriummethoxid-Lösung (*c* = 2 mol/l) tropfen. Danach ließ man bei 0°C weitere 30 min rühren, filtrierte vom ausgefallenen Natriumchlorid ab und engte das Filtrat im Rotationsverdampfer ein, was sofort geschehen sollte, um die Dimerisierung des überschüssigen Cyclopentadiens zu unterdrücken. Das Kapillar-GC des Rohprodukts (SE 54, 50–250°C, 10°C/min) zeigte bei *t<sub>r</sub>* = 5.0, 11.1 und 11.5 min die Produkte **1c**, **7α** und **7β** im Verhältnis 24:67:9 an. Das gelbe Öl wurde im Makro-Kugelrohr bei 100–125°C/0.01 Torr destilliert, was 8.27 g farbloses, teilweise kristallisierendes Öl ergab. Davon wurden 1.70 g an 20 g Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (15:1) chromatographiert. Zuerst wurde **7β** (60 mg) eluiert, dann **7α** (805 mg), zum Schluß **1c** (520 mg).

b) Zu 237 mg (2.0 mmol) **1a** in 1 ml TFE und 2 ml Cyclopentadien wurden bei 0°C unter Rühren aus der Pipette 1 ml Natriumtrifluorethoxid in TFE (*c* = 2 mol/l) gegeben. Nach 15 min (GC-Kontrolle) wurde mit 50 ml Diethylether verdünnt, um vollständiges Ausfällen von NaCl zu erzwingen, filtriert und dann im Rotationsverdampfer von leichtflüchtigen Verbindungen befreit. Das jetzt braune, viskose Rohprodukt wurde mit Petrolether/Ethylacetat (4:1) über 20 g Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. fielen 233 mg Produkt in Form farbloser, klebriger Kristalle an. Das Kapillar-GC zeigte fast ausschließlich die beiden Komponenten **7α** und **7β** im Verhältnis 77:23 an. Komponenten mit kürzerer Retentionszeit, wie für **1d** zu erwarten, waren nur in Anteilen von <1% sichtbar. Ausb. 79% **7α + β**.

c)<sup>29</sup> Eine Lösung von 1.065 g (10 mmol) trockenem Lithiumperchlorat in 20 ml trockenem Ether wurde mit 2.03 g (20 mmol) trockenem Triethylamin und 6.60 g (100 mmol) Cyclopentadien

versetzt. Man ließ langsam unter magnetischem Rühren 1.19 g (10 mmol) **1a** zutropfen, worauf sich ein gelber Niederschlag abschied, der zu einer zähen braunen Masse „verklumpte“. Nach 3.5 h war laut GC alles **1a** umgesetzt. Man versetzte mit 50 ml Wasser, schüttelte dreimal mit je 30 ml Petrolether aus, trocknete mit Magnesiumsulfat, engte im Rotationsverdampfer ein und filtrierte den Rückstand über Kieselgel (30-cm-Säule, Durchmesser 2 cm). Mit Petrolether wurde alles Dicyclopentadien eluiert. Anschließend eluierte man mit Petrolether/Ethylacetat, wobei 0.64 g (43%) Stereoisomeren-Gemisch **7α** + **7β** im Verhältnis 71:29 isoliert wurden. Die chromatographisch getrennten Stereoisomeren wurden durch ihre <sup>1</sup>H-NMR-Spektren<sup>13–15</sup> identifiziert. Die Integrale der charakteristischen Signale von 3- und 4-H bei δ = 6.17 (**7β**) und 6.53 (**7α**) lassen sich zur Bestimmung des Stereoisomerenverhältnisses benutzen.

**7α**: <sup>13</sup>C-NMR (22.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.70 (C-7, -8), 36.99 (C-10), 45.47 (C-2, -5), 47.91 (C-1, -6), 135.66 (C-3, -4), 219.9 (C-9). — CI-MS (CH<sub>4</sub>, 35 eV): *m/z* (%) = 149 (39, MH<sup>+</sup> von C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O), 121 (10, MH<sup>+</sup> – CO), 111 (22), 83 (100, MH<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 67 (27).

**7β**: <sup>13</sup>C-NMR (22.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.06 (C-7, -8), 39.20 (C-10), 42.80 (C-2, -5), 48.99 (C-1, -6), 138.42 (C-3, -4), 217.47 (C-9). — CI-MS (CH<sub>4</sub>, 35 eV): *m/z* (%) = 149 (26, MH<sup>+</sup>), 121 (5, MH<sup>+</sup> – CO), 111 (19), 83 (100, MH<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 67 (38).

anti-Spiro[cyclopropan-1,10'-tricyclo[4.2.1.1<sup>2,5</sup>]dec-3'-en]-9'-on (**7bα**) und 2-(Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-4-yl)cyclopentanon (**9**): Zu einer magnetisch gerührten Suspension von 1.84 g (20 mmol) Spiro[2.4]hepta-4,6-dien<sup>31</sup>) und 5 ml Natriumtrifluorethoxid-Lösung (*c* = 2 mol/l) ließ man bei 0°C 1.19 g (10 mmol) 2-Chlorcyclopentanon (**1a**) tropfen. Anschließend ließ man noch 30 min weiter rühren, versetzte mit 30 ml Wasser, schüttelte dreimal mit je 30 ml Diethylether aus, wusch die vereinigten Etherphasen mit 15 ml gesättigter Natriumchloridlösung und trocknete mit Magnesiumsulfat. Man destillierte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und chromatographierte den Rückstand über 20 g Kieselgel. Mit Petrolether/Ethylacetat (9:1) wurden 1.05 g eines gelblichen Öls eluiert. Das Kapillar-GC (SE 54, 50–250°C, 5°C/min) zeigte neben **1d** (*t<sub>r</sub>* = 6.9 min, 10%), zwei Komponenten mit *t<sub>r</sub>* = 22.9 min (58%, **7bα**) und 24.1 min (32%, **9**). Die Zuordnungen wurden durch GC/MS erhärtet. Durch Mitteldrucksäulenchromatographie an Lichroprep Si 60 mit Petrolether/Ethylacetat (20:1) konnte das Gemisch teilweise aufgetrennt werden, wobei der Verlauf der Trennung durch DC (Petrolether/Ethylacetat 9:1) kontrolliert wurde. Zuerst wurden 160 mg der zweiten Komponente (*t<sub>r</sub>* = 24.1 min) eluiert (*R<sub>f</sub>* = 0.40), die nur leicht verunreinigt als Öl anfiel und als **9** identifiziert wurde. Während als nächstes **7bα** und **9** im Gemisch erhalten wurden (175 mg), ergab die letzte Fraktion 351 mg reines **7bα** als farblose, kristalline Verbindung (*R<sub>f</sub>* = 0.35), nach Sublimation bei 50°C/0.02 Torr Schmp. 164°C.

**7bα**: <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS extern): δ = –0.07 bis 0.20 und 1.15 bis 1.43 (AA'XX', 4H, Cyclopropan-H), 1.47–2.53 (m, 8H), 6.32 (mc, 2H, 3', 4'-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.24 und 13.34 (CH<sub>2</sub> des Cyclopropanrings), 20.55 (C-7, -8), 33.39 (C-10'), 48.88, 51.47, 137.0 (C-3', -4'), 212.3 (C-9'). — IR (KBr): 3050 cm<sup>-1</sup> (w, =CH), 1735 (s, C=O). — CI-MS (CH<sub>4</sub>, 80 eV): *m/z* (%) = 175 (10, MH<sup>+</sup>), 157 (7, MH<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O), 147 (9), 119 (8), 111 (17), 93 (61), 91 (69), 83 (100, MH<sup>+</sup> – C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O (174.2) Ber. C 82.72 H 8.10 Gef. C 82.55 H 8.03

**9**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.34–1.9 (m, 4H, 1', 2'-H), teilw. überlagert bis 2.18 (m, 3H), 2.23–2.38 (m, 3H), 2.50 (t, 1H, *J*<sub>2,3</sub> = 9 Hz, 2-H), 6.05 (dd, 1H, *J*<sub>6,7</sub> = 5.2, *J*<sub>5,7</sub> = 1.4 Hz, 7'-H), 6.25 (bs, 1H, 5'-H), 6.47 (dd, 1H, *J*<sub>6,7</sub> = 5.2, *J*<sub>5,6</sub> = 2.4 Hz, 6'-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.68 und 12.54 (C-1',

-2'), 21.01 und 31.61 (C-3, -4), 37.92 (C-5), 38.27 (C-3'), 46.59 (C-2), 125.3 und 128.1 (C-5', -6'), 138.9 (C-7'), 146.9 (C-4'), 217.5 (C-1). — CI-MS (CH<sub>4</sub>, 80 eV): *m/z* (%) = 175 (100, MH<sup>+</sup>), 157 (14, MH<sup>+</sup> — H<sub>2</sub>O), 147 (8), 131 (13), 119 (12), 91 (16).

5-(Spiro[4.4]nona-1-en-1-yl)-2-cyclopenten-1-on (**10**): 2.40 g (20 mmol) Spiro[4.4]nona-1,3-dien<sup>32</sup> und 1.19 g (10 mmol) 2-Chlorcyclopentanon (**1a**) wurden in 5 ml TFE mit Hilfe von Ultraschall emulgiert, wobei das Wasserbad des Ultraschallgeräts mit Eis auf 10°C gekühlt wurde. Man gab 5 ml Natriumfluorethoxid-Lösung (*c* = 2 mol/l) zu und setzte die Beschallung 40 min fort, wobei die Badtemp. auf ca. 45°C stieg. Es wurde mit 30 ml Wasser versetzt und viermal mit je 30 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die Etherextrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt, was 3.10 g gelbes Öl ergab. Man chromatographierte mit Petrolether an 20 g Kieselgel, wobei das überschüssige Spiro[4.4]nona-1,3-dien eluiert wurde. Dann wurde mit Petrolether/Ethylacetat (9:1) eluiert, was 920 mg eines farblosen Öls lieferte. Das Kapillar-GC (SE 54, 50–250°C, 5°C/min zeigte neben dem Peak von **1d** (*t<sub>r</sub>* = 3.8 min, 60%) einen zweiten Peak bei *t<sub>r</sub>* = 22.7 min (40%) der Komponente **10**. Die Zuordnung wurde durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestätigt. Durch Mitteldruckflüssigkeitschromatographie an Lichroprep Si 60 mit Petrolether/Ethylacetat (30:1) erhielt man 236 mg farblose, jedoch durch **1d** schwach verunreinigte Kristalle, welche durch Sublimation bei 40°C/0.01 Torr gereinigt wurden. Ausb. 165 mg (8%) **10** mit Schmp. 47–47.5°C. — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.4–1.7 (m, 9H), 2.31 (ddt, <sup>2</sup>*J* = 17, *J*<sub>1,2'</sub> = 8.5, *J*<sub>2,3'</sub> = *J*<sub>2,4'</sub> = 2.3 Hz, 2'-H), 2.48 (dt, *J*<sub>4,5(trans)</sub> = 6.3, *J*<sub>4,5(cis)</sub> = *J*<sub>1,5</sub> = 3 Hz, 5-H), 2.56 (AB-Spektrum, A-Teil zum *q* aufgespalten, <sup>2</sup>*J* = 19.7, *J*<sub>4,5(cis)</sub> = *J*<sub>2,4</sub> = *J*<sub>1,4</sub> = 2.4 Hz, 4-H), 2.69 (AB-Spektrum, B-Teil zum *dt* aufgespalten, <sup>2</sup>*J* = 19.7, *J*<sub>4,5(trans)</sub> = 6.3, *J*<sub>2,4</sub> = *J*<sub>1,4</sub> = 2.4 Hz, 4-H), 2.75 (ddd, *J*<sub>1,2'(trans)</sub> = 8.5, *J*<sub>1,2'(cis)</sub> = 5.4, *J*<sub>1,5</sub> = 3 Hz, 1'-H), 5.54 (dt, *J*<sub>3,4'</sub> = 5.8, *J*<sub>2,3'</sub> = 2 Hz, 3'-H), 5.64 (dt, *J*<sub>3,4'</sub> = 5.8, *J*<sub>2,4'</sub> = 2 Hz, 4'-H), 6.23 (dt, *J*<sub>2,3</sub> = 5.7, *J*<sub>2,4</sub> = 2 Hz, 2-H), 7.75 (dt, *J*<sub>1,2</sub> = 5.7, *J*<sub>2,3</sub> = 2.6 Hz, 3-H). — <sup>13</sup>C-NMR (22.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.12 (t), 24.59 (t), 32.81 (t, 2C!), 34.42 (t), 40.07 (t), 45.27 (d), 45.95 (d), 58.63 (s, C-5), 127.0 (d, C-3'), 134.7 (d, C-4'), 139.5 (d, C-2), 165.2 (d, C-3), 212.7 (C-1). — IR (CHCl<sub>3</sub>): 1659 cm<sup>-1</sup> (ss, C=O), 1585 (m, C=C). — EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 202 (10, M<sup>+</sup>), 120 (100, Dien<sup>+</sup>), 105 (17), 92 (37), 91 (48), 82 (51, M — Dien).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O (202.3) Ber. C 83.12 H 8.97 Gef. C 83.22 H 8.99

Trifluoethanololyse von 2-Chlorcyclopentanon (**1a**) in Gegenwart von 5,5-Dimethylcyclopentadien: 2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)cyclopentanon (**1d**): 1.88 g (20 mmol) 5,5-Dimethylcyclopentadien<sup>33</sup> und 1.19 g (10 mmol) **1a** wurden in 5 ml TFE wie bei **10** beschrieben umgesetzt. Der eingeeengte Etherextrakt wurde im Kugelrohr bei 40–150°C/1 Torr destilliert. Man erhielt 1.23 g gelbes Öl, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit dem von **1d** (siehe oben) weitgehend übereinstimmte. Anzeichen für eine Adduktbildung (Signale im Vinylbereich) wurden nicht beobachtet. Das Kapillar-GC (SE 54) zeigte zwei Komponenten mit *t<sub>r</sub>* = 7.2 min (61%) und 24.9 min (39%). Durch GC/MS wurde die erste als **1d**, die zweite als ein Kondensationsprodukt aus 2 Molekülen **1d** unter Verlust von Wasser identifiziert. — CI-MS (CH<sub>4</sub>, 70 eV) der Komponente mit *t<sub>r</sub>* = 24.9 min: *m/z* (%) = 347 (7, MH<sup>+</sup> von C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>F<sub>6</sub>O<sub>3</sub>), 247 (23, MH<sup>+</sup> — CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), 183 (69), 163 (36), 147 (34), 101 (94), 83 (100), 81 (95).

#### 10-Isopropyliden-anti-tricyclo[4.2.1.1<sup>2,5</sup>]dec-3-en-9-on (**7α**)<sup>34</sup>

a) Zu einer magnetisch gerührten Mischung aus 10 ml TFE, 16.8 ml (0.14 mol) 6,6-Dimethylfulven<sup>35</sup> und 2.8 ml (20 mmol) absol. Triethylamin ließ man 1.0 ml (10 mmol) **1a** tropfen. Man ließ 53 h rühren, goß in 50 ml Wasser, schüttelte dreimal mit je 20 ml Diethylether aus, wusch die vereinigten Etherphasen mit 20 ml Wasser

und trocknete die dunkelrote Lösung mit Magnesiumsulfat. Der Diethylether wurde bei Normaldruck abdestilliert, anschließend das überschüssige Dimethylfulven im Wasserstrahlvak. (48°C/15 Torr) bis zu einer Badtemp. von 95°C. Der Destillationsrückstand wurde an 40 g Kieselgel chromatographiert; durch Eluieren mit 300 ml Petrolether wurde restliches Dimethylfulven abgetrennt. Anschließend wurde das Produkt **7α** mit Petrolether/Ethylacetat (1:1) eluiert. Das Elutionsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt und der kristallisierende Rückstand bei 65°C/0.01 Torr sublimiert. Ausb. 0.92 g (49%) farblose Kristalle mit gelben Verunreinigungen. Eine Analysenprobe wurde aus Heptan/Ethylacetat (10:1) umkristallisiert und anschließend sublimiert. Schmp. 80–82°C.

b) Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 5.32 g (50 mmol) trockenem Lithiumperchlorat in 100 ml absol. Diethylether gab man 13.9 ml (100 mmol) absol. Triethylamin und 60.3 ml (0.50 mol) 6,6-Dimethylfulven. Man ließ langsam 5.98 g (50 mmol) **1a** in 25 ml absol. Diethylether zutropfen, wobei sich ein ölig brauner Niederschlag abschied. Nach 76stdg. Rühren goß man in 500 ml Wasser, schüttelte dreimal mit Diethylether aus, wusch die vereinigten Etherphasen mit Wasser und trocknete mit Magnesiumsulfat. Nach adsorptiver Filtration über 200 g Kieselgel (siehe a)) erhielt man 6.89 g (73%) **7α**, das ohne weitere Reinigung zu **12c** (siehe unten) umgesetzt wurde. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.2–2.1 (m, intensives s 1.73, 10H, CH<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>), 2.36 (m, 2H, 1-, 6-H), 3.41 (m, 2H, 2-, 5-H), 6.26 (schmales m, 2H, 3-, 4-H). — <sup>13</sup>C-NMR (22.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.10 [=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 22.22 (C-7, -8), 47.39 (C-2, -5), 49.32 (C-1, -6), 117.16 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=], 135.59 (C-3, -4), 139.38 (C-10), 213.39 (C-9). — IR (CDCl<sub>3</sub>): 1740 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1700 (C=C). — CI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 189 (33, MH<sup>+</sup>), 161 (10), 111 (10), 107 (100), 83 (16, MH<sup>+</sup> — C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>). — EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 188 (67, M<sup>+</sup>), 173 (19, M — CH<sub>3</sub>), 145 (37), 133 (58), 131 (12), 117 (35), 115 (12), 107 (33), 106 (100).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O (188.3) Ber. C 82.94 H 8.57 Gef. C 82.82 H 8.47

#### anti-10-Oxatricyclo[4.2.1.1<sup>2,5</sup>]dec-3-en-9-on (**7dα**)

a) Zu 11.9 g (100 mmol) **1a**, 50 ml Methanol und 100 ml Furan ließ man unter Rühren bei 0–5°C langsam 50 ml einer Lösung von Natriummethoxid in Methanol (*c* = 2 mol/l) tropfen. Die Lösung färbte sich zitronengelb, und Natriumchlorid fiel aus. Nach Ende der Zugabe wurde noch 30 min weitergerührt, wobei die Lösung braun wurde. Man filtrierte vom Natriumchlorid ab und destillierte das Furan und Methanol im Rotationsverdampfer ab. Das Rohgemisch enthielt laut Kapillar-GC (SE 52, 50–250°C, 5°C/min) 26% **1c** (*t<sub>r</sub>* = 6.0 min) und 73% Cycloaddukt **7dα** (*t<sub>r</sub>* = 16.3 min). Das dunkelbraune, teilweise erstarrende ölige Rohprodukt wurde in 200 ml Diethylether aufgenommen und die Lösung nochmals filtriert. Das Filtrat wurde im Rotationsverdampfer bei Raumtemp. eingeeengt, bis sich eine Trübung zeigte. Durch leichtes Erwärmen wurde diese wieder gelöst. Man ließ auf –20°C abkühlen, worauf 6.30 g grünliche Nadeln auskristallisierten. Durch Einengen der Mutterlauge konnten weitere 1.20 g gewonnen werden, was einer Gesamtausbeute von 50% entsprach. Dieses Produkt (Schmp. 92–94°C) ist für weitere Umsetzungen rein genug. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Diethylether (ca. 12 ml/g) erhielt man lange farblose Nadeln vom Schmp. 95.5°C. Aus der Mutterlauge konnten durch Destillation bei 68 bis 70°C/15 Torr 1.7 g **1c** als farblose Flüssigkeit isoliert werden. Bei ca. 130°C destillierten noch 0.71 g **7dα**.

b) Eine Lösung von 10.0 g (84.3 mmol) **1a** in 85 ml Furan und 85 ml Methanol wurde mit 9.4 g (93 mmol) Triethylamin versetzt. Man ließ 3 d bei Raumtemp. rühren, engte dann im Rotationsverdampfer ein, versetzte den bräunlichen kristallisierenden Rückstand mit 250 ml Wasser und schüttelte dreimal mit Dichlormethan aus. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und mit Ma-

gnesiumsulfat getrocknet. Man destillierte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und kristallisierte den Rückstand, wie unter a) beschrieben, aus Diethylether um. Ausb. 4.73 g (37%) bräunliche Kristalle vom Schmp. 92–94°C. Der Rückstand der Mutterlaugen (3.78 g) enthielt laut <sup>1</sup>H-NMR 76% **1c** neben 24% **7dα**. Dies ergibt eine Gesamtausbeute von 45% **7dα** und 30% **1c**.

c) Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 1.19 g (10 mmol) **1a** in 5 ml TFE und 10 ml Furan ließ man bei 0°C 5 ml Natriumtrifluorethoxid-Lösung (*c* = 2 mol/l) tropfen. Nach 20 min Rühren wurde das trübe hellbraune Reaktionsgemisch mit 30 ml Wasser versetzt und mit 30 ml Diethylether ausgeschüttelt. Man sättigte die wäßrige Phase mit Natriumchlorid und extrahierte dreimal mit je 30 ml Ether. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer abdestilliert und der braune, teilweise kristalline Rückstand (1.60 g) durch Chromatographie an 80 g Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (4:1) gereinigt. Ausb. 1.20 g (80%) **7dα**, farblose Kristalle mit Schmp. 92–93°C. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.92 (mc, 4H, 7-, 8-H), 2.40 (mc, mit Habitus eines q, 2H, 1-, 6-H), 4.73 (d, *J*<sub>2,3</sub> = *J*<sub>4,5</sub> = 4 Hz, 2H, 2-, 5-H), 6.37 (s, 2H, 3-, 4-H). — <sup>13</sup>C-NMR (22.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.29 (C-7, -8), 51.12 (C-1, -6), 82.77 (C-2, -5), 132.80 (C-3, -4), 209.83 (C-9). — IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1750 cm<sup>-1</sup> (s, C=O), 1725, 1690 (w, C=C). — CI-MS (CH<sub>4</sub>, 70 eV): *m/z* (%) = 151 (6, MH<sup>+</sup>), 123 (7, M · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> — Furan), 111 (12, M · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> — Furan), 83 (100, MH<sup>+</sup> — Furan).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 72.10 H 6.81

Umlagerung von **7dα** zu 2-(2-Furyl)cyclopentanon (**11a**): Eine Probe von kristallinem **7dα** wurde 6 Wochen in einem verschlossenen Gefäß im Kühlschrank (ca. 0°C) aufbewahrt. Die Substanz färbte sich gelb und wurde teilweise flüssig. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> zeigte neben den Signalen von **7dα** ein weiteres Signal (dd) bei δ = 7.40, charakteristisch für ein α-H am Furanring von **11a**. Das Integral dieses Signals stand zum Integral der Brückenkopf-Protonen 2-H + 5-H von **7dα** bei δ = 4.73 im Verhältnis 11:5, woraus sich ein Anteil von 81% **11a** ergab. Durch Chromatographie an Lichoprep Si 60 mit Petrolether/Ethylacetat (10:1) wurde **11a** vom Edukt **7dα** abgetrennt und im Kugelrohr bei 40°C/0.05 Torr destilliert. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.7–2.7 (m, 6H, 3-, 4- und 5-H am Cyclopentanon-Ring), 3.40 (m, 1H, 2-H des Cyclopentanonrings), 6.1–6.4 (m, 2H, 3- und 4-H Furan), 7.37 (dd, 1H, 2-H Furan). — EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 150 (43, M<sup>+</sup>), 122 (10, M — CO), 94 (100), 66 (11).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> Ber. 150.0681 Gef. 150.0679 (MS)

2,5-Dimethyl-anti-10-oxatricyclo[4.2.1.1<sup>2,5</sup>]dec-3-en-9-on (**7eα**): Zu einer Lösung von 1.19 g (10.0 mmol) **1a** in 5 ml TFE und 10 ml 2,5-Dimethylfuran (Firma Janssen) ließ man bei 0°C unter Rühren 5 ml Natriumtrifluorethoxid-Lösung (*c* = 2 mol/l) tropfen. Nach 45 min war im GC kein Chlorketon **1a** mehr zu erkennen. Man versetzte mit 30 ml Wasser, schüttelte mit 30 ml Diethylether aus, sättigte die wäßrige Phase mit Natriumchlorid und extrahierte noch dreimal mit je 30 ml Ether. Nach Trocknen der Etherextrakte mit Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Der farblose kristalline Rückstand (1.75 g) wurde an 80 g Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (12:1) chromatographiert. Ausb. 1.46 g (82%) **7eα** mit Schmp. 79°C. — <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.40 (s, 6H, 2- und 5-CH<sub>3</sub>), 1.79 (mc, 4H, 7-, 8-H), 2.16 (m mit Habitus eines t, 2H, 1-, 6-H), 6.10 (s, 2H, 3-, 4-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.02 (2- und 5-CH<sub>3</sub>), 19.82 (C-7, -8), 53.64 (C-1, -6), 87.57 (C-2, -5), 136.30 (C-3, -4), 210.50 (C-9). — IR (KBr): 3060 cm<sup>-1</sup> (m, =CH), 1740 (s, C=O). — CI-MS (CH<sub>4</sub>, 60 eV): *m/z* (%) = 179 (3, MH<sup>+</sup>), 97 (14), 83 (100, MH<sup>+</sup> — Dimethylfuran).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.20 H 8.00

2-(5-Methyl-2-furyl)cyclopentanon (**11b**): 1.19 g (10 mmol) **1a** wurden in Gegenwart von 10 ml 2-Methylfuran, analog **7eα**, bei 0°C mit Natriumtrifluorethoxid-Lösung umgesetzt und nach 35 min (GC-Kontrolle) aufgearbeitet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde das gelbe ölige Rohgemisch (1.28 g), dessen Gaschromatogramm (OV 101) zwei Komponenten mit *t*<sub>r</sub> = 6.2 und 6.9 min im Verhältnis von ca. 3:1 zeigte, durch <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>) untersucht. Signale bei δ = 1.40 (s) und 4.68 (dd, *J*<sub>5,6</sub> = 5, *J*<sub>4,5</sub> = 1.5 Hz) deuten auf das Vorliegen des Tricyclus **7fα** (2-CH<sub>3</sub> und 5-H) hin. Alle anderen Signale sind von den Resonanzen der zweiten Komponente (**11b**) überlagert. Die Auswertung der Integrale ergibt einen Anteil von 72% **7fα**.

1.05 g dieses Rohproduktes wurden an 160 g basischem Aluminiumoxid mit Petrolether/Ethylacetat (6:1) chromatographiert. Es wurden ausschließlich 888 mg **11b** eluiert, ein farbloses Öl, das sich rasch gelb färbte, während **7fα** nicht mehr gefunden wurde. Auf den Gesamtansatz berechnet, betrug die Ausbeute an **11b** 66%. Eine Probe wurde im Kugelrohr bei 50–60°C/0.01 Torr destilliert. In dem 4 Tage bei –20°C aufbewahrten restlichen Teil des Rohproduktes konnte mittels GC ebenfalls nur noch **11b** nachgewiesen werden (SE 54, 50–250°C, 5°C/min, *t*<sub>r</sub> = 16 min); weitere Komponenten hatten Anteile von <1%. — <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.55–2.60 (m) und 2.25 (breites s, 5'-CH<sub>3</sub>), zusammen 9H; 3.2–3.5 (m, 1H, 2-H), 5.92 (AB-System, B-Teil mit Feinaufspaltung, 4'-H), 6.07 (AB-System, A-Teil, *J*<sub>A,B</sub> = 3 Hz, 3'-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.49 (q, 5'-CH<sub>3</sub>), 20.93 und 29.56 (t, C-3, -4), 37.79 (t, C-5), 48.64 (d, C-2), 106.2 und 107.5 (d, C-2', -5'), 149.7 und 151.5 (s, C-3', -4'), 215.4 (s, C-1). — IR (Film): 3090 cm<sup>-1</sup> (w, =CH), 1735 (s, C=O), 1605 (w, C=C), 1560 (m, C=C). — EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 164 (56, M<sup>+</sup>), 136 (9), 121 (8), 108 (100).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> Ber. 164.0837 Gef. 164.0838 (MS)

anti- und syn-Tricyclo[4.2.1.1<sup>2,5</sup>]dec-3-en-syn-9-ol (**12a** und **13a**): Zu einer magnetisch gerührten Suspension von 142 mg (3.75 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 10 ml trockenem Diethylether ließ man eine Lösung von 1.11 g (7.50 mmol) eines Gemisches der stereoisomeren Cycloaddukte **7aα** + **7aβ** (Stereoisomerenverhältnis ca. 80:20) in 30 ml trockenem Diethylether so langsam tropfen, daß der Ether nicht zu heftig siedete. Nach beendetem Zutropfen ließ man 2 h rühren, tropfte mit einer Pipette vorsichtig 0.15 ml Wasser zu, darauf 0.15 ml 15proz. wäßrige Natronlauge und 0.5 ml Wasser<sup>36</sup>. Der weiße flockige Niederschlag wurde abfiltriert und mit 60 ml Ether gewaschen. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde der Ether im Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand (0.95 g), ein farbloser Feststoff, bestand laut Kapillar-GC (20 m SE-54, 50–250°C, 5°C/min) aus zwei Komponenten mit *t*<sub>r</sub> = 14.4 (**12a**) und 16.3 min (**13a**) im Verhältnis 83:17. Er wurde an 80 g Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (9:1) chromatographiert. Zuerst wurden 606 mg des Hauptproduktes **12a** eluiert, zum Schluß 30 mg **13a**. Eine Zwischenfraktion (155 mg), die aus **12a** + **13a** bestand, wurde an 40 g basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III) mit demselben Eluens chromatographiert, was 50 mg **12a** und 96 mg **13a** ergab. Die Trennung wurde durch Dünnschichtchromatographie unter Verwendung von Kaliumpermanganat/Schwefelsäure-Sprühreagens kontrolliert. Die Gesamtausbeute der isolierten Alkohole **12a** + **13a** betrug damit 69%.

Der Alkohol **12a** wurde zur Analyse bei 30°C/0.01 Torr sublimiert; weiche, wachsartige Kristalle mit Schmp. 174–176°C. — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.46–1.54 (m, 3H, 7-, 8-H und endo-10-H), 1.67–1.74 (m, 2H, 7-, 8-H), 2.11–2.17 (m, 3H, 1, 6-H und exo-10-H), 2.56 (mc, 2H und 5-H), 3.21 (d, 1H, <sup>3</sup>*J* = 12 Hz, OH), 3.59 (breites d, 1H, <sup>3</sup>*J* = 12 Hz, 9-H), 6.48 (s, 2H, 3-, 4-H). Die Lage der OH-Absorption wurde durch H/D-Austausch verifiziert. — <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.55 (C-7, -8), 40.85

(C-1, C-6?), 42.46 (C-10), 43.79 (C-2, C-5?), 79.70 (C-9), 139.30 (C-3, -4). — IR (CHCl<sub>3</sub>): 3575 cm<sup>-1</sup> (m, OH, monomer), 3410 (w, OH, assoziiert).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O (150.2) Ber. C 79.96 H 9.39 Gef. C 79.73 H 9.39

Der Alkohol **13a** wurde zur Analyse bei 70°C/0.01 Torr sublimiert; er ist schwerer flüchtig als **12a**. Weiche, wachsartige Kristalle mit Schmp. 205°C. — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.40–1.48 (m, 5H, 7-, 8-H und *exo*-10-H), 2.17 (s, 1H, OH), 2.25 (aufgespaltenes d, 2H, J<sub>1,2</sub> = 10 Hz, 1-, 6-H), 2.64 (breites d, 2H, J<sub>1,2</sub> = 10 Hz, 2-, 5-H), 3.24 (d, 1H, <sup>2</sup>J = 9.7 Hz, *endo*-10-H), 4.09 (t, 1H, J<sub>1,9</sub> = J<sub>6,9</sub> = 3.3 Hz, 9-H), 6.47 (s, 2H, 3-, 4-H). Die Lage der OH-Absorption wurde durch H/D-Austausch verifiziert. — <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.27 (C-7, -8), 36.87 (C-10), 40.47 und 40.59 (C-1, -6, -2, -5), 79.86 (C-9), 143.30 (C-3, -4). — IR (CHCl<sub>3</sub>): 3610 cm<sup>-1</sup> (m, OH, monomer), 3440 (m, OH, assoziiert).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O (150.2) Ber. C 79.96 H 9.39 Gef. C 79.88 H 9.49

*anti*-Spiro[cyclopropan-1,10'-tricyclo[4.2.1.1<sup>2,5</sup>]dec-3'-en]-syn-9'-ol (**12b**): 174 mg (1.0 mmol) Cycloaddukt **7bα** in 5 ml trockenem Diethylether wurden mit 75.9 mg (2.0 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 15 ml trockenem Diethylether wie im voranstehenden Versuch beschrieben umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung wurden 153 mg farbloses festes Rohprodukt erhalten, das durch Sublimation bei 40°C/0.01 Torr gereinigt wurde und dann als weißer wachsartiger, gaschromatographisch einheitlicher Feststoff mit Schmp. 130–136°C vorlag. Ausb. 127 mg (72%). Die Substanz wurde unmittelbar zu **15b** cyclisiert (siehe unten); auf eine Elementaranalyse wurde daher verzichtet. — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.4 bis 0.07 und 1.17 bis 1.23 (AA'XX'-Spektrum der Cyclopropan-H), 1.54–1.70 (m, 2H, 7', 8'-H), 1.87–2.03 (m, 4H, 7'', 8'', 1'- und 6'-H), 2.28–2.33 (m, 2H, 2', 5'-H), 3.40 (breites d, 1H, J = 12 Hz, OH), 3.59 (breites d, 1H, J = 12 Hz, 9'-H), 6.61 (mc, 2H, 3', 4'-H). Die Lage der OH-Absorption wurde durch H/D-Austausch verifiziert. — <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.75 und 15.29 (CH<sub>2</sub> des Cyclopropanrings), 25.33 (C-7', -8'), 37.71 (C-10'), 42.65 (C-1', -6'), 50.04 (C-2', -5'), 79.04 (C-9'), 140.40 (C-3', -4). — EI-MS (20 eV): m/z (%) = 176 (14, M<sup>+</sup>), 158 (39, M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O), 147 (21), 143 (36), 129 (31), 119 (38), 110 (49), 109 (81), 92 (100), 80 (25), 67 (42).

10-Isopropyliden-*anti*-tricyclo[4.2.1.1<sup>2,5</sup>]dec-3-en-syn-9-ol (**12c**)<sup>34</sup>): Aus 6.80 g (36.1 mmol) **7cα** in 50 ml Diethylether und 1.38 g (36.4 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 150 ml Diethylether analog der Reduktion von **7a** (Verbindungen **12a/13a**). Der feste, laut GC fast einheitliche Rückstand des Etherextraktes wurde aus 30 ml *n*-Heptan umkristallisiert und im Vakuum sublimiert. Farblose Kristalle mit Schmp. 63–67°C. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.0–1.7 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.63 (s, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=), 2.30 (m, 2H, 2-, 5-H), 3.0–3.9 (m, 4H, 3-, 4-, 9-H und OH), 6.53 (dd, mit dem Habitus eines t, 2H, 3-, 4-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.55 (CH<sub>3</sub>), 26.70 (C7,-8), 43.14 (C-1, C-6?), 46.53 (C-2, C-5?), 79.50 (C-9), 110.74 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=), 138.45 (C-3, -4), 144.72 (C-10). — EI-MS (70 eV): m/z (%) = 190 (59, M<sup>+</sup>), 175 (52, M - CH<sub>3</sub>), 172 (16, M - H<sub>2</sub>O), 157 (24), 147 (21), 133 (61), 131 (20), 129 (25), 124 (38), 123 (54), 121 (10), 119 (34), 117 (21), 115 (14), 109 (30), 108 (23), 107 (27), 106 (100), und zahlreiche Peaks bei kleinerem m/z.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O Ber. 190.1358 Gef. 190.1357 (MS)

*anti*-10-Oxatricyclo[4.2.1.1<sup>2,5</sup>]dec-3-en-syn-9-ol (**12d**): Aus 4.50 g (33 mmol) Cycloaddukt **7dα** in 65 ml Diethylether und 1.25 g (33 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 30 ml Diethylether analog der Reduktion von **7a**. Der Rückstand des Etherextraktes war laut Kapillar-GC (20 m SE-52, 50–210°C, 5°C/min) und <sup>1</sup>H-NMR einheitliches **12d**. Ausb. 4.00 g (88%). Zur Analyse wurde aus tiefsiedendem Petrolether umkristallisiert und bei 50°C/0.005 Torr sublimiert. Schmp.

121–122°C. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.4–2.6 (m, 6H, 1-, 6-, 7-, 8-H), 2.93 (s, 1H, OH, verschwindet nach D<sub>2</sub>O-Zugabe), 3.75 (symmetrisches m, 1H, 9-H), 4.50 (breites aufgespaltenes Signal, 2H, 2-, 5-H), 6.72 (s, 2H, 3-, 4-H). — <sup>13</sup>C-NMR (22.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.78 (C-7, -8), 42.86 (C-1, -6), 77.38 (C-9), 81.49 (C-2, -5), 136.30 (C-3 und -4). — IR (CHCl<sub>3</sub>): 3600, 3450 cm<sup>-1</sup> (OH). — CI-MS (Isobutan, 20 eV): m/z (%) = 153 (100, MH<sup>+</sup>), 135 (79, MH<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O), 107 (12).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (152.2) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 71.16 H 7.94

7-Oxatetracyclo[6.3.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>4,9</sup>]undecan (**15a**): Eine Lösung von 225 mg (1.50 mmol) **12a** in 3 ml Methanol wurde mit 478 mg (1.50 mmol) Quecksilber(II)-acetat in 12 ml Methanol versetzt und 90 min bei Raumtemp. gerührt. Das Methanol wurde anschließend im Rotationsverdampfer abdestilliert. Der feste weiße Rückstand wurde mit einer Lösung von 113 mg (3.0 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 4 ml wäßriger Natronlauge (c = 1 mol/l) versetzt, wobei sich sofort schwarzes elementares Quecksilber abschied. Man ließ noch 1 h rühren, verdünnte mit 15 ml Wasser und schüttelte dreimal mit je 30 ml Pentan aus. Nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel ohne zu heizen im Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand (240 mg weißer Feststoff) bei 70°C im Wasserstrahlvakuum sublimiert. Ausb. 75 mg (33%) wachswaches **15a** mit Schmp. 146–149°C, das nach Campher roch. — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.19–2.06 (komplexe Multipletts, 10H), 2.14–2.20 (m, 1H), 2.44–2.51 (m, 1H), 4.31 (t, 1H, J<sub>1,8</sub> = J<sub>8,9</sub> = 5 Hz, 8-H), 4.62 (dt, 1H, J<sub>5,6(trans)</sub> = 1.5, J<sub>2,6</sub> = J<sub>5,6(cis)</sub> = 4 Hz, 6-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.02 und 28.02 (C-10, -11), 33.88 (C-3), 38.48 (C-4), 40.85 (C-1 oder -2), 42.03 (C-5), 42.66 (C-1 oder -2), 46.33 (C-9), 80.51 und 85.52 (C-6, -8). — EI-MS (70 eV): m/z (%) = 150 (89, M<sup>+</sup>), 106 (100), 91 (47), 79 (66), 78 (67), 67 (67), 54 (20).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O Ber. 150.1044 Gef. 150.1044 (MS)

Spiro[cyclopropan-1,3'-[7]oxatetracyclo[6.3.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>4,9</sup>]undecan] (**15b**): Eine Lösung von 88 mg (0.50 mmol) **12b** in 1.5 ml Methanol wurde wie bei **15a** beschrieben mit 159 mg (0.50 mmol) Quecksilber(II)-acetat in 3 ml Methanol umgesetzt und mit 38 mg (1.0 mmol) NaBH<sub>4</sub> behandelt. Nach Aufarbeiten 59 mg eines weichen weißen Rohprodukts, das bei Raumtemp./0.01 Torr sublimiert wurde. Dabei wurde der Kühlfinger mit Hilfe eines Kryostaten auf -30°C gekühlt. Ausb. 23 mg (26%) **15b**, ein weicher opaker Feststoff, dessen Schmp. (70–75°C) nur schwer zu erkennen war. — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS extern): δ = -0.14 bis 0.11 (m, 4H, AA'BB'-Spektrum der Cyclopropan-H), 1.03–1.21 (m, 2H), 1.30 (mc, 1H), 1.59–1.75, 1.82–1.97 und 2.01–2.05 (jeweils m, zusammen 5H), 2.18–2.38 (m, 2H), 4.38 (t, 1H, J<sub>8,1'</sub> = J<sub>8,9</sub> = 5 Hz, 8'-H), 4.72 (mc, 1H, 6'-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.39 und 9.63 (CH<sub>2</sub> des Cyclopropanrings), 22.11 und 26.93 (C-10', -11'), 30.25 (C-3'), 40.04 (C-4'), 41.67 (C-5'), 47.00, 47.57, 49.07 (C-1', -2', -9'), 81.56 und 85.58 (C-6', -8'). — EI-MS (70 eV): m/z (%) = 176 (100, M<sup>+</sup>), 147 (65), 132 (32), 119 (76), 105 (46), 91 (72), 79 (38), 67 (28).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O Ber. 176.1201 Gef. 176.1202 (MS)

3,7-Dioxatetracyclo[6.3.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>4,9</sup>]undecan (**15d**): Zu einer magnetisch gerührten Suspension von 2.68 g (8.41 mmol) Quecksilber(II)-acetat in 15 ml Methanol ließ man langsam eine Lösung von 1.28 g (8.41 mmol) **12d** in 10 ml Methanol tropfen. Das Quecksilberacetat löste sich auf. Nach 5 h Rühren fielen weiße Kristalle aus, offenbar die mercurierte Verbindung. Man entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und löste den Rückstand in 50 ml 1 N NaOH. Bei Raumtemp. ließ man eine Lösung von 0.68 g (18 mmol) NaBH<sub>4</sub> zutropfen, wobei sich sofort ein schwarzer Niederschlag (Quecksilber) abschied. Man ließ über Nacht weiter rühren und schüttelte das Gemisch dreimal mit tiefsiedendem Pe-

trolether aus. Die vereinigten Petrolether-Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer bei Raumtemp. abdestilliert (die Substanz ist sehr flüchtig, daher Verlust!). Der laut Kapillar-GC einheitliche Rückstand, ein farbloses zähes Öl, wurde im Kugelrohr bei 85–90°C/10 Torr destilliert. Die Substanz kristallisierte in weißen wachweichen, nach Campher riechenden Kristallen mit Schmp. 53–54°C. Ausb. 430 mg (34%). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.4–2.4 (m, 8H, 1-, 5-, 9-, 10- und 11-H), 4.10 (mc, 1H, 8-H), 4.47 und 4.80 (jeweils mc, 2H, bzw. 1H, 2-, 4- und 6-H). — <sup>13</sup>C-NMR (22.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.16 und 27.20 (C-10, -11), 39.14 (C-9?), 41.16 (C-1?), 47.23 (C-5?), 80.24, 80.98, 82.36 und 84.70 (C-2, -4, -6 und -8). — CI-MS (Isobutan, 16 eV): m/z (%) = 153 (100, MH<sup>+</sup>), 152 (15, M<sup>+</sup>), 135 (8, MH<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (152.2) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 71.08 H 8.21

#### CAS-Registry-Nummern

1a: 694-28-0 / 1c: 35394-09-3 / 1c (2,4-Dinitrophenylhydrazon): 110743-89-0 / 1d: 110743-70-9 / 6a: 40863-57-8 / 6b: 110743-71-0 / 7aα: 66953-28-4 / 7aβ: 67009-89-6 / 7bα: 110743-73-2 / 7cα: 110743-76-5 / 7dα: 84525-43-9 / 7eα: 110743-78-7 / 7fα: 110743-80-1 / 8: 110743-72-1 / 9: 110743-74-3 / 10: 110743-75-4 / 11a: 110743-77-6 / 11b: 110743-79-8 / 12a: 70220-93-8 / 12b: 110743-81-2 / 12c: 110743-82-3 / 12d: 110743-83-4 / 13a: 110848-72-1 / 14a: 110743-84-5 / 14b: 110743-85-5 / 14d: 110743-86-7 / 15a: 70221-02-2 / 15b: 110743-87-8 / 15d: 110743-88-9 / 1,3-Butadien: 106-99-0 / Isopren: 78-79-5 / Cyclopentadien: 542-92-7 / 5,5-Dimethylcyclopentadien: 4125-18-2 / 6,6-Dimethylfulven: 2175-91-9 / Furan: 110-00-9 / 2,5-Dimethylfuran: 625-86-5 / 2-Methylfuran: 534-22-5 / Spiro[2.4]hepta-4,6-dien: 765-46-8 / Spiro[4.4]nona-1,3-dien: 766-29-0

- <sup>1)</sup> Aus der *Diplomarbeit und Dissertation* R. Joachimi, Univ. Stuttgart 1983 bzw. 1986, ergänzt durch Versuche von Beate Benz, Harald Fuchs und R. Joachimi im organisch-chemischen Praktikum für Fortgeschrittene (1980–1982).
- <sup>2)</sup> B. Föhlisch, E. Gehrlach, J. J. Stezowski, P. Kollat, E. Martin, W. Gottstein, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1661.
- <sup>3)</sup> J. G. Burr, M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1201.
- <sup>4)</sup> Es sollte beachtet werden, daß das Enolat **2** durch Abzug des gegenüber dem α-Proton weniger aciden α'-Protons gebildet wird. Offenbar muß dies unter Bedingungen erfolgen, bei denen die α-Deprotonierung reversibel ist.
- <sup>5)</sup> Die Spannungsenergie von **5** wurde auf 109.8 kJ/mol (26 kcal/mol) geschätzt<sup>7c)</sup>. Für den strukturanalogen Kohlenwasserstoff 5-Methylenbicyclo[2.1.0]pentan schätzte man eine Spannungsenergie von mindestens 284 kJ/mol (68 kcal/mol) ab: J. A. Berson in *Diradicals* (W. T. Borden, Ed.), S. 155, Wiley, New York 1982.
- <sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> A. E. Favorskii, V. N. Bozhovskii, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **50** (1920) 582 [*Chem. Abstr.* **18** (1924) 1476]. — <sup>6b)</sup> M. Mousseiron, R. Jacquier, A. Fontaine, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1952**, 767.
- <sup>7)</sup> Übersichten: <sup>7a)</sup> A. S. Kende, *Org. React.* **11** (1960) 261. — <sup>7b)</sup> A. A. Akhrem, T. K. Ustyniuk, Y. A. Titov, *Russ. Chem. Rev.* **39** (1970) 732. — <sup>7c)</sup> A. Baretta, B. Waegell in *Reactive Intermediates* (R. A. Abramovitch, Ed.), Vol. 2, S. 527, Plenum Press, New York 1982.
- <sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> H. C. Brown, C. G. Rao, M. Ravindranathan, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 4939. — <sup>8b)</sup> N. C. Deno in *Carbonium Ions* (G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, Ed.), Vol. 2, S. 783, Wiley, New York 1970.
- <sup>9)</sup> A. Barco, G. DeGiuli, G. P. Pollini, *Synthesis* **1972**, 626.
- <sup>10)</sup> Nach unseren Erfahrungen ist es generell vorteilhaft, mit 2-Chlor- anstelle von 2-Bromcyclopentanon zu arbeiten. Letzteres zersetzt sich viel leichter beim Aufbewahren und vor allem beim Destillieren.

- <sup>11)</sup> B. Föhlisch, W. Gottstein, R. Kaiser, I. Wanner, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 3005. In dieser Publikation muß ein Fehler berichtet werden: in Formel **13A** muß es heißen  $n = 2$  (anstatt  $n = 5$ ).
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> H. Onue, I. Moritani, S. I. Murahashi, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 121. — <sup>12b)</sup> W. C. Still, *Synthesis* **1976**, 453. — <sup>12c)</sup> E. Stamm, H. R. Leu, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **62** (1979) 2174.
- <sup>13)</sup> R. Schmid, H. Schmid, zitiert bei B. Ernst, C. Ganter, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 1107. Die stereochemischen Präfixe *syn* und *anti* beziehen sich auf die relative Lage der zwei Einerbrücken.
- <sup>14)</sup> H. E. Zimmerman, L. W. Linder, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 1637.
- <sup>15)</sup> R. K. Siemionko, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3870.
- <sup>16)</sup> R. Gleiter, E. Heilbronner, A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* **54** (1971) 1029.
- <sup>17)</sup> Vgl. die Reaktion mit 2,4-Dibrom-2,4-dimethyl-3-pentanon und Eisencarbonylen: T. Ishizu, M. Mori, K. Kanematsu, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 526.
- <sup>18)</sup> <sup>18a)</sup> R. A. Pfund, C. Ganter, *Helv. Chim. Acta* **62** (1979) 228. — <sup>18b)</sup> G. M. R. Tombo, R. A. Pfund, C. Ganter, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 813.
- <sup>19)</sup> <sup>19a)</sup> M. Tichý in *Adv. Org. Chem.* (R.A. Raphael, E. C. Taylor, H. Wynberg, Ed.), Vol. 5, S. 115, Wiley, New York 1965. — <sup>19b)</sup> P. v. R. Schleyer, D. S. Trifan, R. Bacskai, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 6691. — <sup>19c)</sup> M. N. Paddon-Row, H. K. Patney, R. N. Warrener, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 3908.
- <sup>20)</sup> <sup>20a)</sup> H. B. Henbest, B. Nicholls, *J. Chem. Soc.* **1959**, 227. — <sup>20b)</sup> H. C. Brown, P. Geoghegan, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 1522. — <sup>20c)</sup> T. Sasaki, S. Eguchi, T. Kiriya, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 2230.
- <sup>21)</sup> Weitere Beweise für diesen Mechanismus liefern Untersuchungen an methylsubstituierten α-Halogencyclopentanonen: R. Joachimi, B. Föhlisch, Manuskript in Vorbereitung. R. Joachimi, *Dissertation*, Univ. Stuttgart 1986.
- <sup>22)</sup> Die Beschreibung der reaktiven Zwischenstufe mit der Formel **3** ist wahrscheinlich eine starke Vereinfachung. Vermutlich ist der Sauerstoff durch eine Wasserstoff-Brücke an mindestens ein Molekül des protonischen Solvens gebunden, wenn nicht gar ein 2-Hydroxycyclopentenylum-Ion vorliegt. Wir verwenden Formel **3** aus rationellen Gründen.
- <sup>23)</sup> Ein Produkt vom Typ **10** wurde bisher nur einmal in der Literatur erwähnt, nämlich bei der Umsetzung von Cyclopentadien mit 2,5-Dibromcyclopentanon in Gegenwart von Nonacarbonyldieisen<sup>15)</sup>.
- <sup>24)</sup> Die mechanistischen Möglichkeiten der [4+3]-Cycloaddition von Oxallylen diskutiert H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **85** (1973) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 819; *Angew. Chem.* **96** (1984) 29; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 1.
- <sup>25)</sup> Besonders in Gegenwart starker Säuren können sich [4+3]-Cycloaddukte des Furans zu substituierten Furanen umlagern: H. Takaya, Y. Hayakawa, S. Makino, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1778.
- <sup>26)</sup> B. Föhlisch, E. Gehrlach, B. Geywitz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1815.
- <sup>27)</sup> E. Stahl, *Dünnschichtchromatographie*, 1. Aufl., S. 507, Springer, Heidelberg 1962.
- <sup>28)</sup> H. W. Wanzlick, G. Gollmer, *Chem. Ber.* **88** (1955) 281.
- <sup>29)</sup> Durchgeführt von Harald Fuchs.
- <sup>30)</sup> R. L. Shriner, R. C. Fuson, *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 3. Aufl., S. 171, Wiley, New York 1948.
- <sup>31)</sup> <sup>31a)</sup> B. F. Hallam, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 646. — <sup>31b)</sup> K. Alder, H.-J. Ache, F. H. Flock, *Chem. Ber.* **93** (1960) 1888.
- <sup>32)</sup> V. A. Mironov, A. P. Ivanov, Y. M. Kimelfeld, L. A. Petrovskaya, A. A. Akhrem, *Bull. Akad. Sci. SSR Div. Chem. Sci.* **19** (1970) 2414.
- <sup>33)</sup> R. S. Rouse, W. E. Tyler, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 3525.
- <sup>34)</sup> Durchgeführt von Frau Beate Benz.
- <sup>35)</sup> <sup>35a)</sup> G. Cane, C. E. Bo, A. L. Henne, *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 1237. — <sup>35b)</sup> W. B. Smith, C. Gonzale, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 3541.
- <sup>36)</sup> L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1, S. 584, Wiley, New York 1967.

[98/87]