

Dehalogenierungen von geminalen Dihalogenocyclopropanen, α,α -Dichlorocyclobutanonen und Halogenketonen mit Hilfe von Magnesiumanthracen $\cdot 3$ THF¹⁾

Borislav Bogdanović*, Klaus Schlichte und Uwe Westeppe*)

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

Eingegangen am 29. Mai 1987

1,1-Dichlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (**1a**), 7,7-Dichlor- und 7,7-Dibromnorcaran (**1b**) reagieren mit Magnesiumanthracen $\cdot 3$ THF (**2**) unter stufenweiser radikalischer Reduktion zu **9a, b** bzw. **11a, b** und **10**, zu Carbenprodukten **6a, a', b** und **7a, b** sowie zu Alkylierungsprodukten **4a, b** und **5a, b**. Die Verteilung der Reaktionsprodukte ist in starkem Maße vom Substrat und von den Reaktionsbedingungen abhängig: **1a** wird beispielsweise in Toluol mit hoher Selektivität zu **9a** reduziert, während in THF bei tiefer Temperatur **4a** und **5a** überwiegen. Der für die Reaktion von **1a** mit **2** vorgeschlagene Reaktionsablauf wird durch Deuterierungsversuche unterstützt. α,α -Dichlorocyclobutanone **12a–e** lassen sich mit **2** in THF in mäßigen bis guten Ausbeuten zu α -Chlorcyclobutanonen **13a–e** reduzieren, **12d** liefert dabei in hoher Reinheit das *endo*-**13d**. Die Reduktion von 2-Halogenketonen **15a–f** mit **2** in THF zu den Ketonen **16a–f** ist nur in geringen bis mäßigen Ausbeuten möglich.

Seit der Entdeckung der Dihalogen-carbenaddition an Alkene durch Doering und Hoffmann²⁾ sind einerseits die reduktive Monodehalogenierung und andererseits der Austausch eines Halogenatoms der geminalen Dihalogenocyclopropane **1** gegen Metall, der zu cyclopropylidencarbenoiden Spezies bzw. zu Cyclopropylidencarbenen und ihren Folgeprodukten führt, Gegenstand zahlreicher Untersuchungen³⁾ gewesen.

Im Rahmen der Untersuchungen über die Reaktivität von Magnesiumanthracen $\cdot 3$ THF (**2**) gegenüber organischen Halogenverbindungen fanden wir, daß je nach Substrat und Reaktionsmedium die Reaktion zu substituierten Dihydroanthracenen, Grignard-Verbindungen und Anthracen, Enthalo-genierungs- und/oder anderen Produkten führen kann⁴⁾. Im folgenden berichten wir über die Reaktion von 1,1-Dichlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (**1a**), 7,7-Dihalogenorcaran (**1b**) mit **2**, die – abhängig von Substrat und Reaktionsbedingungen – in unterschiedlichem Ausmaß zu Enthalo-genierungs-, Carben- und Alkylierungsprodukten führt. Außerdem wurde **2** als Reagenz für die Dehalogenierung von 2-Halogenketonen **15a–f** und von α,α -Dichlorocyclobutanonen⁵⁾ **12a–e** zu α -Chlorcyclobutanonen **13a–e** untersucht.

Während geminale Dichlorcyclopropane unter verschiedenen Reaktionsbedingungen von metallischem Magnesium

Dehalogenation of Geminal Dihalocyclopropanes, α,α -Dichlorocyclobutanones, and Haloketones by Means of Magnesium Anthracene $\cdot 3$ THF¹⁾

1,1-Dichloro-2,2,3,3-tetramethylcyclopropane (**1a**), 7,7-dichloro-, and 7,7-dibromonorcarane (**1b**) react with magnesium anthracene $\cdot 3$ THF (**2**) under stepwise radical reduction to give **9a, b**, **11a, b** and **10**, carbene products **6a, a', b** and **7a, b**, and the alkylation products **4a, b** and **5a, b**, respectively. The distribution of the reaction products is strongly dependent upon the substrate and upon the reaction conditions: for instance, **1a** in toluene undergoes a highly selective reduction to yield **9a**, whereas in THF at low temperature **4a** and **5a** predominate. The reaction course proposed for the reaction of **1a** with **2** is supported by deuteration experiments. α,α -Dichlorocyclobutanones **12a–e** can be reduced with **2** to give α -chlorocyclobutanones **13a–e** in moderate to good yields; **12d** is thereby converted in high purity into *endo*-**13d**. The reduction of 2-haloketones **15a–f** with **2** in THF to the ketones **16a–f** is possible only in low or moderate yields.

nicht angegriffen werden⁶⁾, reagiert **1a** mit **2** (Molverhältnis 1:1) in THF glatt bei Raumtemperatur, wobei nach Alkoholyse Anthracen (**3**), 9-Mono- (**4a**) und 9,10-Bis(2,2,3,3-tetramethylcyclopropyl)-9,10-dihydroanthracen (**5a**) (11 und 21%), 1,2,2-Trimethylbicyclo[1.1.0]butan⁷⁾ (**6a**) (6%), Tetramethylallen (**6a'**) (2.5%) und 1,1,2,2-Tetramethyl- (**11a**)⁸⁾ und 3-Chlor-1,1,2,2-tetramethylcyclopropan (**9a**) (11 und 18%) (Schema 1) nachgewiesen werden können. Unter anderen Reaktionsbedingungen (s. Tab. 2) können außerdem ein Dimerisationsprodukt des Carbens **7a** (Molmasse 192) sowie **10** identifiziert werden. Während der Anteil an **6a, a', a''** und **7a** ein Maß für die Carbenbildung via Mg-Einschiebung in eine C–Cl-Bindung (**2** als Quelle von „gelöstem, atomarem Magnesium“⁹⁾) und anschließende α -Eliminierung ist, lassen sich **9a** und **11a** durch eine Sequenz von „Single-electron-transfer“-Reaktionen¹⁰⁾ (SET) und anschließende H-Übertragungen erklären. Die zur Umwandlung des 1,1,2,2-Tetramethyl- oder des 3-Chlor-1,1,2,2-tetramethylcyclopropyl-Radikals in **11a** bzw. **9a** benötigten H-Atome stammen teilweise aus der 2-Position von THF, wie anhand des Reaktionsproduktes **10** – ein Kopplungsprodukt des 2-Tetrahydrofuran-Radikals mit dem Anthracen-Radikalanion⁴⁾ – geschlossen werden kann¹¹⁾. Daß **2** zu SET-Reaktionen befähigt ist, zeigt sich in dessen Reaktionen mit **3** und MgCl_2 zu dem der vorgeschlagenen Zwischenstufe **8** entsprechenden Radikalanionsalz $[\text{Mg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_6]^+ [\text{C}_{14}\text{H}_{10}]^-$, dessen Struktur röntgenographisch

*) Neue Adresse: Bayer AG, Uerdingen.

aufgeklärt werden konnte¹²). Als plausible Erklärung für die Bildung von **4a** und **5a** erscheint zunächst die – mit *sec*-Alkylhalogeniden nachgewiesene⁴⁾ – Alkylierung von **2** mit **9a**. Die Ergebnisse der Reaktion in $[D_8]$ THF und anschließende Methanolyse mit CH_3OH bzw. CH_3OD unterstützen jedoch den in Schema 1 vorgestellten Reaktionsablauf. Angaben über den massenspektrometrisch bestimmten Deuteriumeinbau in die Reaktionsprodukte enthält Tab. 1. Anthracen ist deuteriumfrei, d. h. nach erfolgter Mg-Einschiebung oder SET greift es nicht mehr in das Reaktionsgeschehen ein. Gleiches gilt für die Produkte **6a** und **6a''**, die nach Mg-Einschiebung entstehen. **4a** und **5a** zeigen nach

Tab. 1. Reaktion von **1a** mit **2** in $[D_8]$ THF (Molverhältnis 1:1; 20°C); massenspektroskopisch ermittelter Deuteriumeinbau in die Reaktionsprodukte nach Methanolyse mit CH_3OH oder CH_3OD

Produkt	CH_3OH	CH_3OD	Produkt	CH_3OH	CH_3OD
3	D ₀	D ₀	7a	D ₀	D ₀
4a	D ₀	D ₂	9a	D ₁ (50%)	D ₁ (50%)
5a	D ₀	D ₂	10	D ₇	D ₈
6a	D ₀	D ₀	11a	D ₀	D ₁
6a''	D ₀	D ₀			

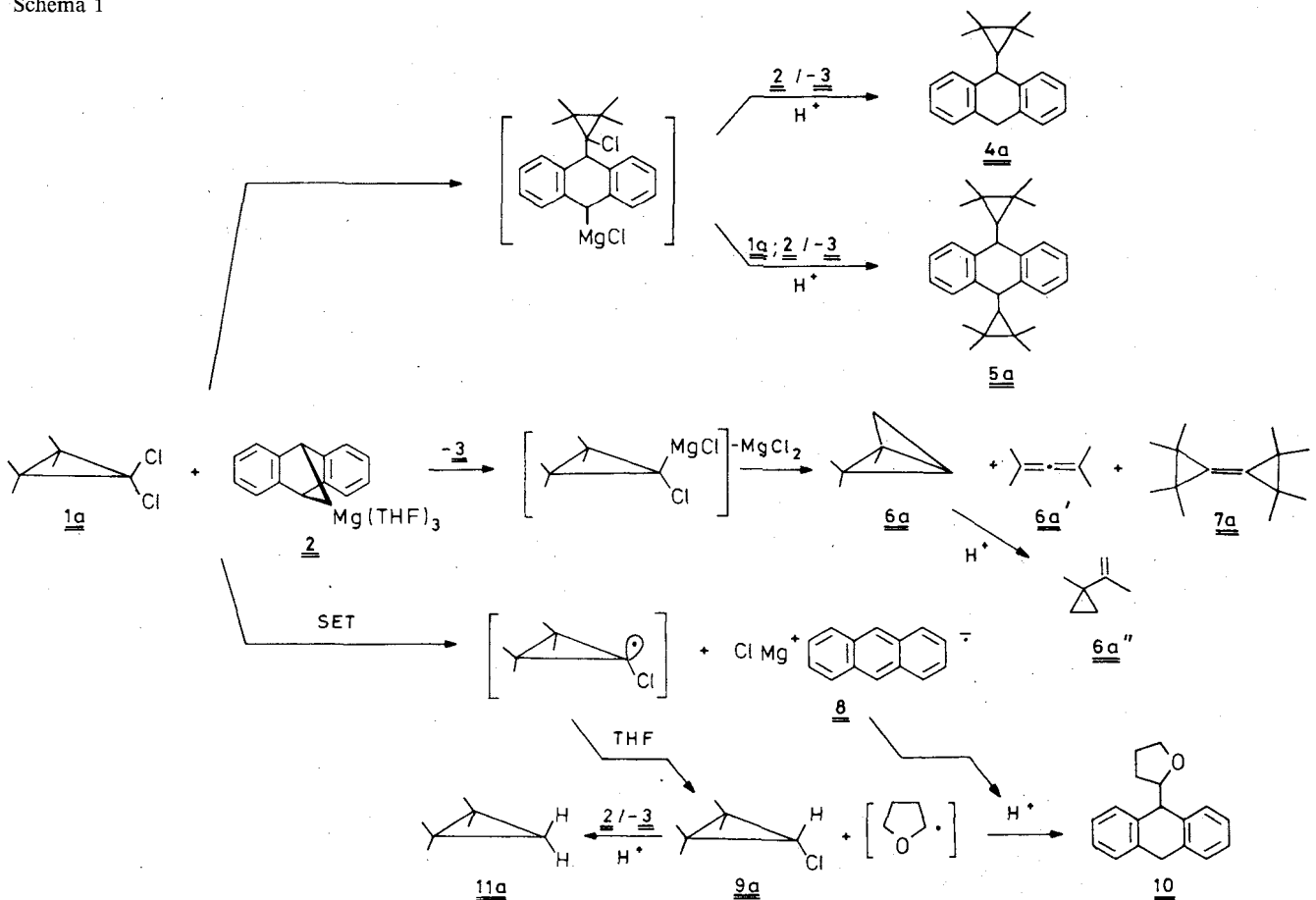
Reaktion mit CH_3OD den Einbau zweier D-Atome. In **4a** lassen sich die Signale mit $m/z = 278$ und 180 dem Molekülpeak und dem Bruchstück $C_{14}H_{10}D$ zuordnen, demnach ist ein D direkt an das Anthracengerüst gebunden. Die Signale mit $m/z = 374$ und 178 in **5a** zeigen, daß jeweils ein Deuteriumatom pro Cyclopropylgruppe gebunden ist.

Wie Tab. 2 zeigt, ist die Verteilung der Reaktionsprodukte **3–11a** in starkem Maße vom Reaktionsmedium und in geringerem Maße von der Temperatur abhängig. Während in THF besonders bei tiefer Temperatur die Alkylierungsprodukte überwiegen, steigt in der Reihenfolge Ether, Diglyme, Glyme, Toluol der Anteil an **9a** an. Die höchste Selektivität bezüglich der Reduktion von **1a** zu **9a** (87%) wird in Toluol bei Raumtemperatur erreicht.

Bei der Reaktion von **1b**, X = Cl bzw. Br, mit **2** in THF wurde ein überraschender Effekt des Halogens und/oder der Temperatur auf den Reaktionsablauf festgestellt. Während die Umsetzung von **1b**, X = Cl, mit **2** bei $-20^\circ C$ zu 9- bzw. 9,10-substituierten 9,10-Dihydroanthracenen **4b** (44%) bzw. **5b** (34%) – neben geringen Mengen **9b** (X = Cl; 9%), **11b** (4%) und **6b**, **6b'** (2%) – führte, entstanden bei der Reaktion von **1b** (X = Br) mit **2** bei $-78^\circ C$ nur die Carben-**6b**, **6b'** (42%) und **7b** (14%)^{7c)} und die Dehalogenierungsprodukte **9b**¹³⁾ (X = Br; 15%) und **11b** (30%).

Die durch Dichlorketenaddition an Alkene zugänglichen α,α -Dichlorcyclobutanone⁵⁾ wurden als wertvolle Ausgangsstoffe für zahlreiche Synthesen verwendet^{14,15)}. Ihre reduktive

Schema 1

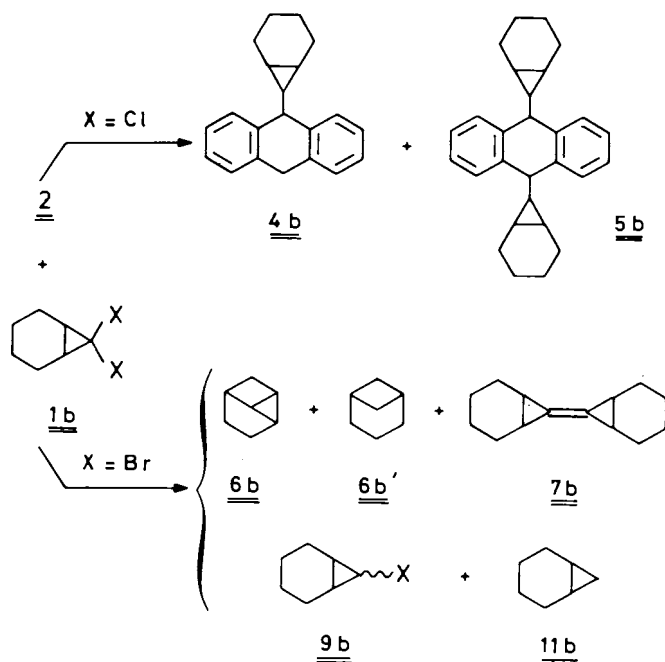


Tab. 2. Reaktion von **1a** mit **2** (Molverhältnis 1:1) in Abhängigkeit von Solvens und Temperatur (RT = Raumtemperatur): Produktverteilung und Gesamtausbeute aufgrund der GC-Analyse

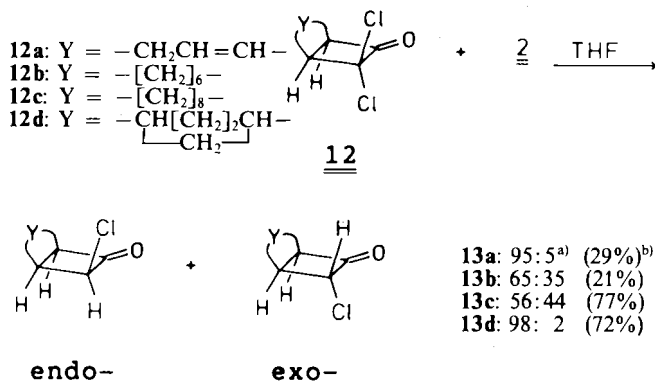
Solvens	T (°C)	RZ ^{a)} (h)	Ums. ^{b)} (%)	Mol-% nach GC-Analyse ^{c)}							Ausb. ^{d)}
				<u>11a</u>	<u>6a/6a'</u>	<u>6a'</u>	<u>9a</u>	<u>7a</u>	<u>4a</u>	<u>5a</u>	
THF	RT	3	73	19	5	6	32	-	19	19	66
THF	50	3	80	26	12	2	25	10	15	10	63
THF	-20	6	92	18	10	2	37	3	8	23	63
THF	-78/RT	8	70	15	11	2	9	2	37	25	75
Ether	RT	4	85	12	13	5	64	3	1	1	62
Ether	-30	3	69	20	9	3	65	-	3	-	62
Glyme	RT	4	53	15	-	-	84	-	1	-	76
Diglyme	RT	14	80	20	(2)		65	1	12	-	86
Toluol	RT	3	87	6	4	2	87	-	-	-	65
Toluol	110	2	100	23	32	15	29	-	-	1	99

^{a)} RZ = Reaktionszeit. — ^{b)} Umsatz bezogen auf **1a**. — ^{c)} GC-Bedingungen s. exp. Teil, Mol-%-Angaben auf ganze Zahlen aufgerundet. — ^{d)} Außerdem wurden Anthracen (**3**) sowie in geringen Mengen **10** (< 3.5%) gefunden.

Schema 2



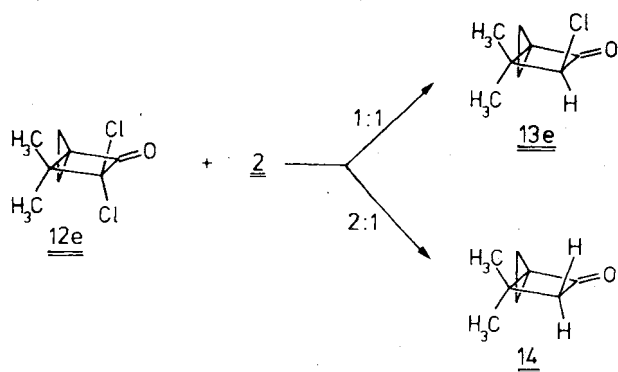
Bei der Reaktion von α, α -Dichlorocyclobutanonen **12a–d** mit **2** (Molverhältnis 1:1) in THF bei Raumtemperatur erhält man nach Hydrolyse in mäßigen bis guten Ausbeuten¹⁸⁾ *exo/endo*-Gemische von α -Chlorcyclobutanonen **13a–d**. Wie aus dem ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelten (s. exp. Teil) *exo/endo*-Verhältnis hervorgeht, wird bei der Monodehalogenierung das sterisch weniger abgeschirmte Chloratom — besonders deutlich im Falle von **12d** — bevorzugt abstrahiert. **12e** wird mit **2** im Molverhältnis 1:1 zu **13e** (50%)¹⁸⁾ und im Molverhältnis 1:2 zu **14** (54%)¹⁸⁾ reduziert. Die neuen Verbindungen **13b–e** sind viskose Flüssigkeiten, die sich bei Raumtemperatur langsam verfärben.



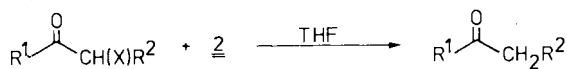
13a: 95:5^{a)} (29%^{b)}
13b: 65:35 (21%)
13c: 56:44 (77%)
13d: 98:2 (72%)

Enthalogenierung zu Cyclobutanonen gelingt mit z. B. Zn/CH₃COOH^{15d,16)} oder Zn/CH₃OH/NH₄Cl^{15d,e)}, während die Monodehalogenierung von z. B. **12a** zu *endo*-**13a** mit *n*-Bu₃SnH¹⁷⁾ und Zn/CH₃COOH¹⁶⁾ bekannt ist.

^{a)} *endo/exo*-Verhältnis. — ^{b)} Gesamtausbeute, bezogen auf umgesetztes **12**.



Die Reaktion von 2-Halogenketonen **15a–f** mit **2** (Molverhältnis 1:1) in THF bei Raumtemperatur lieferte die erwarteten Ketone **16a–f** in nur geringen bis mäßigen Ausbeuten^{18,19)}, daneben ließen sich durch GC/MS-Kopplungsanalyse Kondensationsprodukte von Ketonen sowie eine Vielzahl von alkylierten Anthracenen nachweisen. Für den Fall des Chloracetons konnte gezeigt werden, daß Aceton bereits vor der Hydrolyse zu ca. 10% im Gemisch vorliegt, was auf einen radikalischen Reaktionsablauf hindeutet.



15a: X = Cl; R ¹ = CH ₃ ; R ² = H	16a (17%) ^{a)}
15b: X = Cl; R ¹ , R ² = CH ₃	16b (45%)
15c: X = Cl; R ¹ , R ² = –[CH ₂] ₃ –	16c (23%)
15d: X = Cl; R ¹ , R ² = –[CH ₂] ₄ –	16d (33%)
15e: X = Br; R ¹ = <i>t</i> Bu; R ² = H	16e (28%)
15f: X = Br; R ¹ = <i>p</i> -ClC ₆ H ₄ ; R ² = H	16f (7%)

^{a)} Ausbeute bezogen auf umgesetztes **15**.

Den Herren Priv.-Doz. Dr. R. Benn, Dr. D. Henneberg, Dr. R. Mynott, Priv. Doz. Dr. G. Schomburg und Dr. K. Seevogel sowie ihren Mitarbeitern danken wir für die Messung und Diskussion der NMR-, IR- und Massenspektren und der Gaschromatogramme. Herrn Priv. Doz. Dr. P. Binger danken wir für die Überlassung der 1,1-Dihalogenacyclopropane.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-WP-80-FT-Gerät (80 MHz) und die ¹³C-NMR-Spektren mit einem Varian-XL-100-AFT- oder Bruker-WM-300-Spektrometer aufgenommen. – IR-Spektren wurden mit einem Nicolet-7000-Gerät gemessen. – Massenspektren wurden an den Geräten Varian MAT CH 5 und CH 7 (Elektronenstoßionisation) oder Finnigan MAT 8230 (chemische Ionisation) aufgenommen. – GC/MS-Kopplungsanalysen wurden mit der Kombination F 22, Perkin-Elmer-Gaschromatograph, und CH-7-A-Massenspektrometer (Varian) durchgeführt. – Elementaranalysen: Fa. Dornis und Kolbe, Mülheim-Ruhr.

Die Versuche wurden unter Argon durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen **1a** und **1b** (X = Cl und Br) wurden durch Dihalogenaddition an die entsprechenden Alkene dargestellt²⁰⁾.

2 wurde nach einer verbesserten Variante der Vorschrift der Lit.²¹⁾ dargestellt²²⁾: 24.30 g (1.0 mol) Mg-Pulver (50 mesh; Fa. Ventron) und 200.0 g (1.12 mol) **3** (99proz.; Rütgerswerke AG) wurden in 1 l THF suspendiert, 0.5 g (1.2 mmol) **2** (oder 0.05 ml EtBr) zugegeben,

die Suspension 24 h unter Rühren auf Rückfluß erhitzt und danach 7 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration und zweimaligem Waschen mit je 300 ml THF wurde **2** im Hochvakuum getrocknet; Ausb. 362.8 g (86.6%).

C₂₆H₃₄MgO₃ (418.8) Ber. C 74.55 H 8.18 Mg 5.80
Gef. C 74.56 H 8.07 Mg 5.88

Nach der in Lit.²¹⁾ beschriebenen Methode wurde der Gehalt an metallischem Mg zu 0.04% und das Verhältnis Mg:9,10-Dihydroanthracen: THF zu 1.00:1.00:3.01 bestimmt.

α,α-Dichlorcyclobutanone **12a**²³⁾, **12b**²⁴⁾, **12d**²⁵⁾ und **12e**²⁶⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. **15a–f** waren käufliche Produkte. THF wurde unter Argon über Mg(C₂H₅)₂, andere Lösungsmittel über NaAl(C₂H₅)₄ getrocknet und destilliert.

Darstellung von 12c (entsprechend Lit.²⁶⁾): In die gut gerührte Suspension von 3.30 g (50.5 mmol) Zn-Cu-Legierung und 6.9 g (49.9 mmol) *cis*-Cyclodecen in 100 ml Ether tropfte man innerhalb von 2 h eine Lösung von 5.9 ml (50.2 mmol) Trichloracetylchlorid und 4.7 ml Phosphoroxychlorid in 200 ml Ether. Die Suspension wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt, kalt filtriert und der Filterkuchen zweimal mit je 100 ml Ether gewaschen. Die Etherphase wurde mit je 100 ml wäßriger 5proz. NaHCO₃-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt und mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Verdampfen des Ethers verblieben 7.44 g **12c**, das bei 2 Torr destilliert wurde. – IR (Film): 2915 cm⁻¹, 2860, 1804, 1475, 1445. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.0–2.3 (m; CH₂), 2.90 (dt, *J* = 9.6 Hz, *J* = 2.4 Hz; CHCl₂), 3.69 (dt, *J* = 10.1 Hz, *J* = 4.2 Hz, *J* = 6.1 Hz; CHCO). – ¹³C-NMR (25.4 MHz, CDCl₃): δ = 22.88 (t; C-9), 23.01 (t; C-8), 23.62 (t; C-7), 23.92 (t; C-6), 25.26 (t; C-5), 25.90 (t; C-4), 26.70 (t; C-3), 27.58 (t; C-2), 50.73 (d, *J* = 137 Hz; C-1), 58.40 (d, *J* = 133 Hz; C-10), 88.82 (s; C-12), 197.83 (s; C-11). – MS (70 eV): *m/z* = 248 (M⁺), 213 (M–Cl), 137 (M–Cl₂–C=C=O), 98, 67, 55.

Reaktion von 1a, b mit 2. – **Allgemeine Arbeitsvorschrift:** In die Suspension von **2** in dem jeweiligen Lösungsmittel wird **1a, b** im Molverhältnis 1:1 im gleichen Volumen Lösungsmittel bei der gewünschten Temperatur innerhalb von 30 min unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wird bei konstanter Temperatur die in Tab. 2 angegebene Zeit gerührt, darauf 1.0 oder 2.0 ml der Suspension durch Zugabe eines bestimmten Volumens einer Standardlösung (2 ml CH₃OH, 1 ml *n*-C₁₆H₃₄ wurden analytisch eingewogen und mit Toluol auf 100.0 ml aufgefüllt) zersetzt und die klare überstehende Lösung gaschromatographisch analysiert (niedrigsiedender Bereich: 38-m-OV-1-Kapillarsäule; 180–280°C; N₂, 0.5 bar; hochsiedender Bereich: 27-m-OV-1-Kapillarsäule; 270–300°C; H₂, 1 bar). Quantitative Auswertung nach folgender Formel [mg(St.) = mg Standard gesamt; V(St.) = Volumen Standardlösung gesamt; ml(Stlsg.) = eingesetzte ml Standardlösung; %(St.), %(Sub.) = GC-% Standard bzw. Substanz]:

$$\text{mg(Sub.)} = \frac{\text{mg(St.)} \cdot \text{ml(Stlsg.)} \cdot \text{%(Sub.)}}{\text{V(Stlsg.)} \cdot \text{%(St.)}}$$

9a und **11a** wurden durch präparative GC isoliert und massen- und ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert; **6a, a'** und **6a''** wurden durch präparative GC isoliert, ¹³C-NMR-spektroskopisch identifiziert und waren im Massenspektrum und im Retentionsverhalten (GC) mit den nach Lit.^{7a,b)} dargestellten Verbindungen identisch; **4a, 5a, 7a, 10⁴⁾** und **11a** wurden mit Hilfe der GC/MS-Kopplungsanalyse charakterisiert. Die Versuche mit **1a** wurden mit jeweils 5–10 mmol in 25–80 ml Solvens durchgeführt. Die gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung der Reaktionsprodukte enthält Tab. 2.

13a–e aus 12a–e und 2. — *Allgemeine Arbeitsvorschrift:* In die Suspension von **2** in THF wird bei 0°C unter Rühren das jeweilige α,α -Dichlorcyclobutanon (**12a–e**) im gleichen Volumen THF innerhalb von 15 min getropft. Der Ansatz wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, hydrolysiert und das Solvens bei 25 Torr entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit je 70 ml Pentan extrahiert, und die vereinigten Extrakte werden mit Na_2SO_4 getrocknet. Die Pentanlösung wird bei -78°C filtriert (Entfernung von **3**) und Pentan im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch SC (Kieselgel/Ether) oder HPLC gereinigt.

13a: Ansatz: 10.0 g (54.5 mmol) **12a**, 23.8 g (56.8 mmol) **2**, 150 ml THF; nach Destillation des Rohproduktes (3.36 g) bei 18 Torr wurden 2.25 g (29%) *endo*-**13a** erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.38, 2.70$ (m; CH_2), 3.80 (m; CH), 5.02 (m; CHCl), 5.74, 5.89 (m; $=\text{CH}-$).

10-Chlorbicyclo[6.2.0]decan-9-on (13b). — Ansatz: 3.23 g (14.6 mmol) **12b**, 7.54 g (18.0 mmol) **2**, 45 ml THF; das Rohprodukt (1.47 g, 47.2proz. nach GC; 20.7%) wurde durch HPLC gereinigt. — IR (Film): 2920 cm^{-1} , 2830, 1788, 1645, 1445, 909, 732. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.95-1.95$ (m; CH_2), 2.05–2.90 (m; CHCO), 2.95–3.45 (td; CH), 4.23 (dd, $J = 8.0$ Hz, $J = 3.0$ Hz; CHCl-exo), 5.01 (dd, $J = 9.5$ Hz; $J = 3.0$ Hz; CHCl-endo). Anhand der Signale bei $\delta = 4.23$ und 5.01 wurde das *exo/endo*-Verhältnis zu 35:65 bestimmt. — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): *exo*-**13b**, $\delta = 24.26$ (t, $J = 126$ Hz; C-7), 25.14 (t, $J = 124$ Hz; C-6), 25.77 (t; C-5), 26.44 (t, $J = 126$ Hz; C-4), 28.76 (t, $J = 122$ Hz; C-3), 29.96 (t, $J = 126$ Hz; C-2), 42.10 (d, $J = 139$ Hz; C-1), 60.51 (d, $J = 138$ Hz; C-8), 65.78 (d, $J = 153$ Hz; C-10), 204.54 (s; C-9); *endo*-**13b**, $\delta = 21.47$ (t, $J = 126$ Hz; C-7), 24.47 (t, $J = 126$ Hz; C-6), 25.70 (t; C-5), 26.08 (t; C-4), 27.54 (t, $J = 124$ Hz; C-3), 30.19 (t, $J = 126$ Hz; C-2), 36.61 (d, $J = 143$ Hz; C-1), 58.68 (d, $J = 133$ Hz; C-8), 64.58 (d, $J = 154$ Hz; C-10), 202.77 (s; C-9). — MS (70 eV): $m/z = 186$ (M^+), 151 (M – Cl), 123 (M – COCl), 110 (M – $\text{CClH}=\text{CO}$), 98, 83, 67, 55, 41, 27.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClO}$ (186.7) Ber. C 64.34 H 8.10 Cl 18.99
Gef. C 64.16 H 8.13 Cl 18.76

12-Chlorbicyclo[8.2.0]dodecan-11-on (13c). — Ansatz: 2.32 g (9.3 mmol) **12c**, 5.06 g (12.1 mmol) **2**, 65 ml THF; das Rohprodukt (1.75 g, 87.5proz. nach GC; 76.6%) wurde durch SC gereinigt. — IR (Film): 2920 cm^{-1} , 2830, 1790, 1476, 1445, 910, 733. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.10-2.00$ (m; CH_2), 2.74 (m; CHCO), 3.20 (m; CH), 4.25 (dd, $J = 8.0$ Hz; $J = 2.7$ Hz; CHCl-exo), 4.99 (dd, $J = 10.1$ Hz, $J = 2.8$ Hz; CHCl-endo). Aus dem Intensitätsverhältnis der CHCl -Signale ergibt sich ein *exo/endo*-Verhältnis von 46:54. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): *exo*-**13c**, $\delta = 20.8$ (t; C-9), 23.2 (t; C-8), 24.3 (t; C-7), 25.9 (t; C-4), 27.2 (t; C-3), 27.5 (t; C-2), 42.7 (d, $J = 140$ Hz; C-1), 57.9 (d, $J = 133$ Hz; C-10), 65.6 (d, $J = 152$ Hz; C-12), 204.3 (s; C-11); *endo*-**13c**, $\delta = 21.6$ (t; C-9), 22.2 (t; C-8), 23.6 (t; C-7), 25.6 (t; C-4), 26.5 (t; C-3), 27.2 (t; C-2), 34.5 (d; C-1), 59.4 (d; C-10), 63.9 (d; C-12), 201.8 (s; C-11). — MS (70 eV): $m/z = 214$ (M^+), 179 (M – Cl), 111, 98, 67, 55.

(1S*,2S*,4S*)-4-Chlortricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan-3-on (13d). — Ansatz: 2.06 g (10.1 mmol) **12d**, 4.65 g (11.1 mmol) **2**, 60 ml THF; das Rohprodukt (1.67 g, 74.0proz. nach GC; 72.1%) wurde durch HPLC gereinigt. — IR (Film): 2963 cm^{-1} , 2875, 1790, 910, 730, 705. — $^1\text{H-NMR}$ von *endo*-**13d** (CDCl_3): $\delta = 0.94-1.74$ (m; CH_2), 2.45 (m; CH), 2.59 (m; CHCHCl), 3.10 (m; CHCO), 4.72 (dd, $J = 9.3$ Hz, $J = 3.5$ Hz; CHCHCl); anhand des Signals bei $\delta = 4.24$ wurde der *exo*-Anteil zu 2% abgeschätzt. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): *endo*-**13d**, $\delta = 26.86$ (t, $J = 133$ Hz; C-8), 28.14 (t, $J = 133$ Hz; C-7), 34.73 (t, $J = 143$ Hz; C-9), 37.25 (d, $J = 133$ Hz; C-1), 39.29 (d, $J = 147$ Hz; C-6), 40.25 (d, $J = 148$ Hz; C-5), 62.74 (d, $J = 150$ Hz;

C-4), 65.54 (d, $J = 147$ Hz; C-2), 205.72 (s; C-3). — MS (70 eV): $m/z = 170$ (M^+), 142 (M – CO), 135 (M – Cl), 107 (M – COCl), 79, 39.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClO}$ (170.6) Ber. C 63.35 H 6.50 Cl 20.78
Gef. C 63.45 H 6.69 Cl 20.74

5-Chlor-6,6-dimethylspiro[2.3]hexan-4-on (13e). — Ansatz: 0.83 g (4.3 mmol) **12e**, 1.79 g (4.3 mmol) **2**, 25 ml THF; durch präparative GC wurden aus 1.19 g Rohprodukt (28.4proz., Rest **3**, nach GC; 49.9%) 0.20 g **13e** in 99proz. Reinheit isoliert. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF): $\delta = 0.9-1.28$ (m; CH_2), 1.15, 1.22 (s; CH_3), 4.80 (s; CHCl). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF): $\delta = 12.98$ (t, $J = 166.3$ Hz; C-1 oder 2), 14.93 (t, $J = 165.8$ Hz; C-1 oder 2), 22.56 (q, $J = 127.2$ Hz; C-7 oder 8), 24.69 (q, $J = 126.1$ Hz; C-7 oder 8), 38.02 (s; C-6), 46.51 (s; C-3), 69.78 (d, $J = 154.6$ Hz; C-5), 206.10 (s; C-4). — MS (70 eV): $m/z = 158$ (M^+), 123 (M – Cl), 95 (M – COCl), 90, 79, 67, 55, 40.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClO}$ Ber. 158.0498 Gef. 158.0502 (MS)

6,6-Dimethylspiro[2.3]hexan-4-on (14). — Ansatz: 1.40 g (7.3 mmol) **12e**, 7.04 g (16.8 mmol) **2**, 70 ml THF; aus 3.43 g Rohprodukt (14proz., Rest **3** und **13e**, nach GC; 53%) wurde durch präparative GC **14** in 99proz. Reinheit isoliert. — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_8]$ THF): $\delta = 0.96, 1.07$ (m; CH_2), 1.29 (s; CH_3), 2.79 (s; CH_2CO). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_8]$ THF): $\delta = 13.74$ (q, $J = 164.8$ Hz; C-1,2), 26.37 (q, $J = 125.1$ Hz; C-7,8), 30.69 (s; C-6), 48.25 (s; C-3), 58.96 (t, $J = 134.3$ Hz; C-5), 212.97 (s; C-4). — MS (70 eV): $m/z = 124$ (M^+), 109 (M – CH_3), 96 (M – CO), 82 (M – CH_2CO), 81 (M – CH_3CO), 67, 56, 53.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ Ber. 124.0885 Gef. 124.0890 (MS)

16a–f aus 15a–f und 2. — *Allgemeine Arbeitsvorschrift:* In eine Suspension von 10 mmol **2** in 30 ml THF wird das in THF gelöste Halogenketon (Molverhältnis 1:1) bei Raumtemp. unter Rühren während 15 min getropft und der Ansatz weitere 2 h gerührt. Ein aliquoter Teil (1 ml) der Lösung wird durch Zugabe der Standardlösung (analytisch eingewogene *n*-Alkane in Toluol/ CH_3OH , 50:1) protolysiert und die klare überstehende Lösung gaschromatographisch analysiert. GC-Bedingungen: 38-m-OV-1-Kapillarsäule; 130°C ; H_2 , 0.5 bar.

CAS-Registry-Nummern

1a: 3141-45-5 / **1b** (X = Br): 2415-79-4 / **1b** (X = Cl): 823-69-8 / **2:** 86901-19-1 / **3:** 120-12-7 / **4a:** 110079-18-0 / **4b:** 110079-21-5 / **5a:** 110079-19-1 / **5b:** 110079-22-6 / **6a:** 28569-96-2 / **6a':** 1000-87-9 / **6a'':** 3422-07-9 / **6b:** 279-18-5 / **6b':** 286-34-0 / **7a:** 85036-31-3 / **7b:** 4433-05-0 / **9a:** 14123-41-2 / **9b** (X = Br): 1121-39-7 / **9b** (X = Cl): 1588-50-7 / **10:** 110079-20-4 / **11a:** 4127-47-3 / **11b:** 286-08-8 / **12a:** 110096-37-2 / **12b:** 18332-33-7 / **12c:** 110079-11-3 / **12d:** 68295-68-1 / **12e:** 110079-12-4 / *endo*-**13a:** 110170-93-9 / *endo*-**13b:** 110079-13-5 / *exo*-**13b:** 110169-86-3 / *endo*-**13c:** 110079-14-6 / *exo*-**13c:** 110169-87-4 / *endo*-**13d:** 110079-15-7 / **13e:** 110079-16-8 / **14:** 110079-17-9 / **15a:** 78-95-5 / **15b:** 4091-39-8 / **15c:** 694-28-0 / **15d:** 822-87-7 / **15e:** 5469-26-1 / **15f:** 536-38-9 / **16a:** 67-64-1 / **16b:** 78-93-3 / **16c:** 120-92-3 / **16d:** 108-94-1 / **16e:** 75-97-8 / **16f:** 99-91-2 / Mg: 7439-95-4 / Cl_2CCOCl : 76-02-8 / Cl_3OP : 10025-87-3 / Zn-Cu-Legierung: 12621-77-1 / *cis*-Cyclo-decen: 935-31-9

¹⁾ Magnesium-Anthracen-Systeme, 4. Mitteilung. — 3. Mitteilung: B. Bogdanović, N. Janke, C. Krüger, K. Schlichte, J. Treber, *Angew. Chem.*, zur Publikation angenommen.

²⁾ W. von E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 6162.

³⁾ Übersicht: P. Weyerstahl in *The Chemistry of Halides, Pseudo-Halides, and Azides*, Part 2, Supplement D (S. Patai, Z. Rapoport, Ed.), S. 1472 ff., J. Wiley & Sons, New York 1983.

- ⁴⁾ N. Janke, *Dissertation*, Univ. Bochum, 1986.
- ⁵⁾ ^{5a)} H. C. Stevens, D. A. Reich, D. R. Brandt, K. R. Fountain, E. J. Gaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 5257. — ^{5b)} L. Ghosez, R. Montaigne, P. Mollet, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 135.
- ⁶⁾ W. von E. Doering, P. M. LaFlamme, *Tetrahedron* **2** (1958) 75.
- ⁷⁾ ^{7a)} L. Skattebøl, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2361. — ^{7b)} W. R. Moore, K. G. Taylor, P. Müller, S. S. Hall, Z. L. F. Gaibel, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2365. — ^{7c)} W. R. Moore, H. R. Ward, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 2073.
- ⁸⁾ D. Seyferth, H. Yamazaki, D. L. Alleston, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 703.
- ⁹⁾ B. Bogdanović, *Angew. Chem.* **97** (1985) 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 262.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **86** (1974) 382; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 419. — ^{10b)} M. Dagonneau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1982**, II-269. — ^{10c)} T. Holm, *Acta Chem. Scand., Ser. B.* **37** (1983) 567.
- ¹¹⁾ Eine analoge Radikalreaktion wurde bei der Bildung der Grignard-Verbindung aus 7-Brom-1-ethoxynorbornen in THF beobachtet: H. H. Grootveld, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1999.
- ¹²⁾ B. Bogdanović, N. Janke, C. Krüger, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Angew. Chem.* **97** (1985) 972; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 960.
- ¹³⁾ R. E. Erickson, R. Annino, M. D. Scanlon, G. Zon, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 1767.
- ¹⁴⁾ Übersicht: W. T. Brady, *Synthesis* **1971**, 415.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} P. A. Grieco, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 2363. — ^{15b)} A. K. Yagoub, G. M. Iskander, F. Stansfield, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1977**, 697. — ^{15c)} A. E. Greene, J.-P. Deprés, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4003. — ^{15d)} P. W. Jeffs, G. Molina, M. W. Cass, N. A. Cortese, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 3871. — ^{15e)} R. C. Kelly, V. VanRheenen, I. Schletter, M. D. Pillai, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2746.
- ¹⁶⁾ M. Rey, U. A. Huber, A. S. Dreiding, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3583.
- ¹⁷⁾ W. T. Brady, E. F. Hoff, R. Roe, Jr., F. H. Parry, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5679.
- ¹⁸⁾ Die Versuche wurden nicht optimiert.
- ¹⁹⁾ Über bekannte Methoden zur reduktiven Enthaloxygenierung von Halogenketonen s.: R. Noyori, Y. Hayakawa, *Org. React.* **29** (1983) 163.
- ²⁰⁾ D. Wendisch in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. IV/3, S. 162 und 164, Thieme Verlag, Stuttgart 1971.
- ²¹⁾ B. Bogdanović, S. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1378.
- ²²⁾ U. Westeppe, *Dissertation*, Univ. Bochum, 1985.
- ²³⁾ L. Ghosez, R. Montaigne, A. Roussel, H. Vanlierde, P. Mollet, *Tetrahedron* **27** (1971) 615.
- ²⁴⁾ R. Montaigne, L. Ghosez, *Angew. Chem.* **80** (1968) 194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 221.
- ²⁵⁾ L. R. Krepski, A. Hassner, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2879.
- ²⁶⁾ H.-J. Weintz, *Dissertation*, Univ. Kaiserslautern, 1984.

[168/87]