

# Methoxy- und Chlor-substituierte Oxallyl-Zwischenstufen

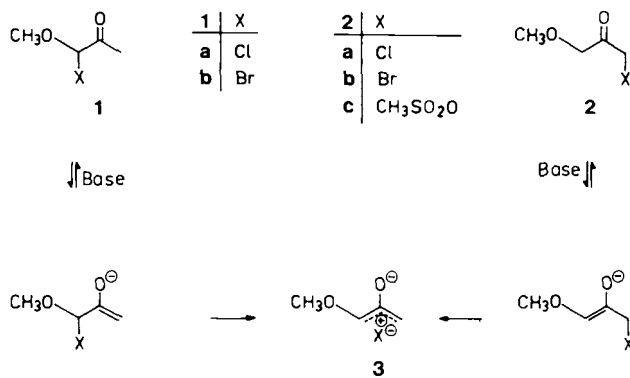
Baldur Föhlich\*, Dieter Krimmer, Eberhard Gehrlach und Dietmar Käshammer

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

Eingegangen am 29. Februar 1988 (veränderte Fassung am 25. Mai 1988)

1-Chlor-1-methoxy-2-propanon (**1a**) und 3-Methoxy-2-oxopropyl-mesylat (**2c**) liefern bei der Solvolyse in basischem 2,2,2-Trifluorethanol dasselbe Produkt, 1-Methoxy-1-(2,2,2-trifluoroethoxy)-2-propanon (**6**), nach einem Enolisierungs-Ionisierungs-Mechanismus. Die Oxallyl-Zwischenstufe **3** kann durch Furan und 2-Methylfuran in einer [4 + 3]-Cycloaddition abgefangen werden. 1,1,3-Trichlor-2-propanon (**13**) reagiert mit basischem Trifluorethanol in einer Favorskii-Umlagerung zum Trifluorethylester der *cis*-3-Chloracrylsäure (**19**). Die Zwischenstufe, 1,3-Dichlorallylium-2-olat (**20**), reagiert mit Furan, 2,5-Dimethylfuran, Cyclopentadien und Spiro[2.4]hexadien in guten Ausbeuten zu den [4 + 3]-Cycloaddukten **22a–d**. Im Gegensatz dazu folgt 1,3-Dichlor-2-propanon (**10**) nicht dem Enolisierungs-Ionisierungs-Mechanismus; in  $\text{LiClO}_4/\text{Et}_2\text{O}/\text{NEt}_3$  entsteht das Selbstkondensationsprodukt **12**.

Chlor- und Bromaceton sowie (Mesyloxy)aceton reagieren in basischem Methanol oder 2,2,2-Trifluorethanol nicht nach dem Enolisierungs-Ionisierungs-Mechanismus. Eine Favorskii-Umlagerung oder eine Cycloaddition einer Oxallyl-Zwischenstufe an Furan wird nicht beobachtet<sup>1–3</sup>. Offenbar ist die Ionisierung zum Oxallyl-Ionenpaar nur dann möglich, wenn dieses durch Alkyl- oder Arylgruppen an den Termini des Allylsystems stabilisiert wird. Da es nahe liegt, das Allylium-System durch stärkere Heteroatom-Donoren zu stabilisieren, haben wir den Einfluß einer Methoxygruppe untersucht. Im Prinzip sollte „Methoxyoxallyl“ **3** sowohl aus einem Methoxyketon der Struktur **1** als auch aus einem konstitutionsisomeren Edukt **2** erzeugt werden können.

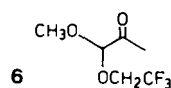
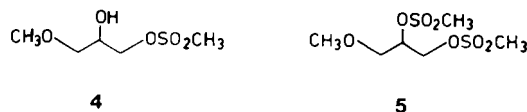


Als Edukt des ersten Typs ist 1-Chlor-1-methoxy-2-propanon (**1a**) leicht zugänglich<sup>4</sup>. Das isomere 1-Chlor-3-methoxy-2-propanon (**2a**) ist unseres Wissens nicht beschrieben. Es könnte sicherlich aus 1-Diazo-3-methoxy-2-propanon und HCl synthetisiert werden, doch wollten wir das für größere Ansätze problematische Arbeiten mit Diazomethan

## Methoxy- und Dichloro-Substituted Oxallyl Intermediates

Solvolysis of 1-chloro-1-methoxy-2-propanone (**1a**) and 3-methoxy-2-oxopropyl mesylate (**2c**) in basic 2,2,2-trifluoroethanol affords the same product, 1-methoxy-1-(2,2,2-trifluoroethoxy)-2-propanone (**6**), by way of an enolization-ionization mechanism. The oxallyl intermediate **3** can be trapped by furan and 2-methylfuran in a [4 + 3] cycloaddition. 1,1,3-Trichloro-2-propanone (**13**) reacts with basic trifluoroethanol in a Favorskii rearrangement to give the trifluoroethyl ester of *cis*-3-chloroacrylic acid (**19**). The intermediate, 1,3-dichloroallylium-2-olate (**20**), combines with furan, 2,5-dimethylfuran, cyclopentadiene, and spiro[2.4]hexadiene to form the [4 + 3] cycloadducts **22a–d** in good yields. In contrast, 1,3-dichloro-2-propanone (**10**) does not follow the enolization-ionization pathway; in  $\text{LiClO}_4/\text{Et}_2\text{O}/\text{NEt}_3$  the selfcondensation product **12** arises.

umgehen<sup>5</sup>. Da auch das Bromid **2b** nicht rein hergestellt werden konnte und sich zudem in **1b** umlagerte<sup>6</sup>, versuchten wir, das Mesylat **2c** zu synthetisieren. Dies gelang jedoch nur unbefriedigend ausgehend vom käuflichen 3-Methoxy-1,2-propandiol. Die doppelte Mesylierung zu **5** konnte nicht vermieden werden; außerdem verlief die Oxidation des Hydroxymesylats **4** zum Oxomesylat **2c** nur mit mäßiger Ausbeute. Das Produkt **2c** zersetzt sich bei der Destillation und kann daher auf diese Weise nicht gereinigt werden.

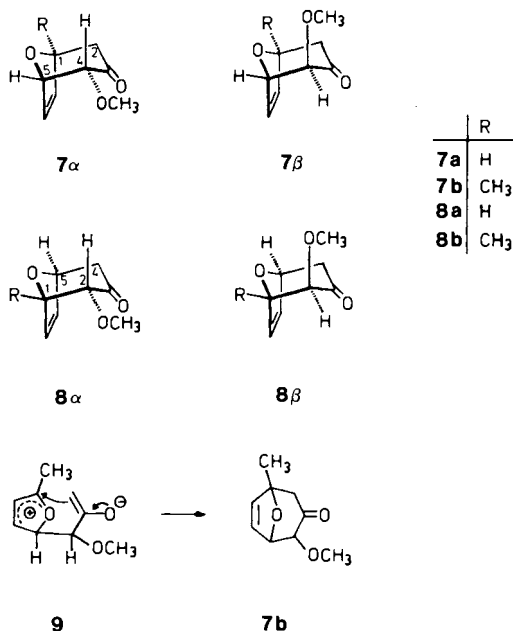


## Trifluorethanololyse der Methoxyketone **1a** und **2c**

Die „isomeren“ Methoxyketone **1a** und **2c** wurden in Diethylether mit 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) in Gegenwart einer äquivalenten Menge Natriumtrifluorethoxid (NaTFE) bei Raumtemperatur umgesetzt. Aus beiden Verbindungen entstand dasselbe Solvolyseprodukt, 1-Methoxy-1-(2,2,2-trifluoroethoxy)-2-propanon (**6**). Für **2c** ist damit der Enolisierungs-Ionisierungs-Mechanismus sehr wahrscheinlich; offenbar greift das Solvens das Oxallyl **3** am methoxy-substituierten Terminus an<sup>7</sup>. Führt man die Trifluorethanololyse in Gegenwart von Furan durch, so konnte nur im Falle von **2c** das erwartete Cycloaddukt **7a** (siehe unten) nachgewiesen werden (Ausbeute 5%); Hauptprodukt war das Ketoacetal **6**, welches bei **1a** ausschließlich entstand.

### Cycloaddition in Lithiumperchlorat/Diethylether

Um die Solvolyse auszuschalten, ließen wir **1a** und **2c** mit Furan in Lithiumperchlorat/Diethylether/Triethylamin<sup>3,8)</sup> reagieren. Beidesmal entstand das erwartete [4 + 3]-Cycloaddukt **7a**, jedoch nur in einer Ausbeute von 44 bzw. 12%. Im Kapillar-GC und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des aus **1a** erhaltenen Produktes zeigten sich zwei Isomere im Verhältnis ca. 95:5; offenbar tritt neben dem *endo*-Methoxy-Bicyclus **7a $\alpha$**  das *exo*-Stereoisomer **7a $\beta$**  auf.



Um die Regioselektivität der [4 + 3]-Cycloaddition zu erkunden, setzten wir **1a** unter denselben Bedingungen auch mit 2-Methylfuran um. Von den erwarteten vier Isomeren **7b $\alpha$ / $\beta$**  und **8b $\alpha$ / $\beta$**  konnten drei im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum und Kapillar-GC (Verhältnis 80:18:2) nachgewiesen werden. Eine chromatographische Trennung war jedoch nicht möglich. Das Hauptprodukt muß laut <sup>1</sup>H-NMR die Struktur **7b $\alpha$**  besitzen, denn das Proton an C-4 ( $\delta = 3.98$ , d,  $J = 5$  Hz) ist mit dem Brückenkopf-Proton (5-H) gekoppelt. Der Betrag der Kopplungskonstante ist für die Vicinal-Kopplung eines *exo*-Protons (d. h. *endo*-Methoxygruppe) charakteristisch<sup>9)</sup>. Dasselbe beobachtet man bei **7a $\alpha$** . Die Methylenprotonen (2-H) zeigen dagegen keine Kopplung mit vicinalen Protonen, was die Nachbarschaft der Methylgruppe beweist; sie ergeben ein klares AB-Spektrum mit der Geminal-Kopplungskonstanten der *exo/endo*-Protonen von  $^2J = 15$  Hz. Im Gegensatz dazu erscheinen die *exo/endo*-Methylenprotonen von **7a $\alpha$**  als AB-Teil eines ABXY-Spektrums.

Für die beiden isomeren Nebenprodukte läßt sich die Struktur aus den Spektren des Gemisches nicht sicher ableiten.

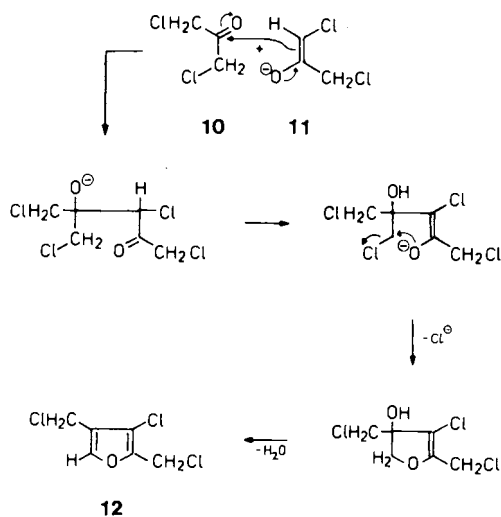
Die bevorzugte Bildung des Regioisomeren **7b $\alpha$**  steht in Einklang mit der Zwischenstufe **9**, wenn man eine in Stufen erfolgende Cycloaddition in Betracht zieht. Von den möglichen dipolaren Zwischenstufen ist **9** die am besten stabilisierte.

### 1,3-Dichlor-2-propanon und 1,1,3-Trichlor-2-propanon

Chloratome sind als Substituenten prinzipiell ebenfalls in der Lage, Carbenium-Ionen zu stabilisieren, wenn auch der  $-I$ -Effekt dem  $+M$ -Effekt entgegenwirkt<sup>10,11)</sup>. Über die Erzeugung und Cycloaddition von Trichlor- und Tetrachloroxallylen aus 1,1,3,3-Tetrachlor- sowie 1,1,1,3,3-Pentachlor-2-propanon haben wir schon früher berichtet<sup>12-14)</sup>. In letzter Zeit wurde Trichloroxallyl aus Tetrachloraceton verschiedentlich als Syntheseäquivalent für das unsubstituierte Oxallyl verwendet, da die chlorierten [4 + 3]-Cycloaddukte leicht enthalogeniert werden können<sup>15)</sup>.

Wieviel Chloratome am Aceton-Skelett sind nötig, um durch Deprotonierung ein Oxallylssystem entstehen zu lassen?

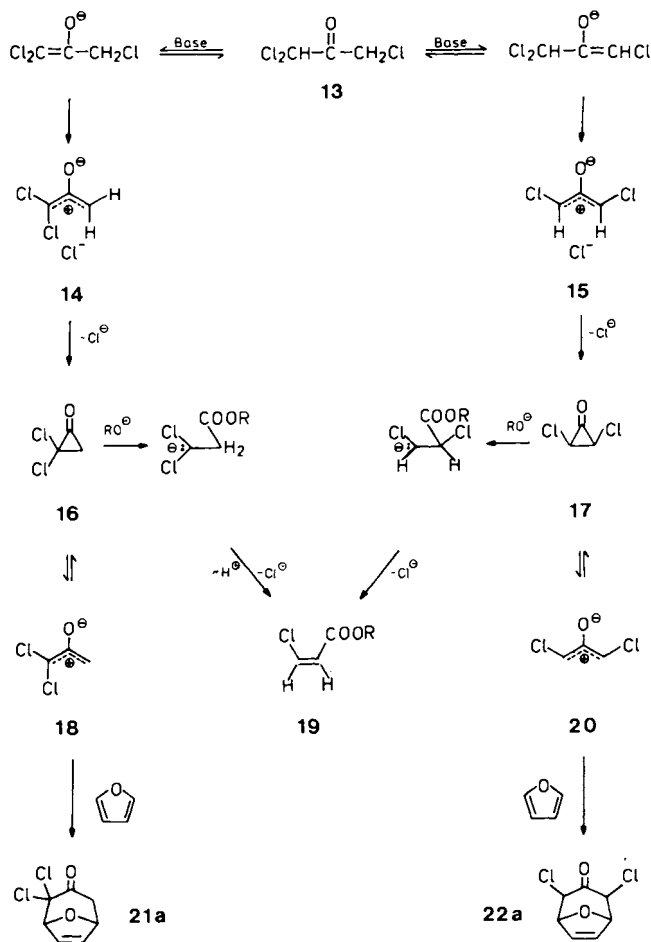
1,3-Dichlor-2-propanon (**10**) reagierte mit Furan nicht, weder in TFE/NaTFE noch in Lithiumperchlorat/Diethylether/Triethylamin<sup>16)</sup>. Aus dem komplexen Reaktionsgemisch konnte lediglich eine Verbindung mit der Summenformel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>O isoliert werden, welche zeigt, daß zwei Moleküle **10** unter Abspaltung von einem Molekül H<sub>2</sub>O und HCl miteinander reagiert haben mußten. Aus den NMR-Spektren läßt sich Struktur **12** ableiten, die durch Selbstkondensation von **10** nach Art der Feist-Benary-Synthese<sup>17)</sup> entstehen dürfte. Offenbar ist die Aldoladdition des Enolats **11** an ein weiteres Molekül **10** rascher als die Ionisierung zum Monochloroxallyl.



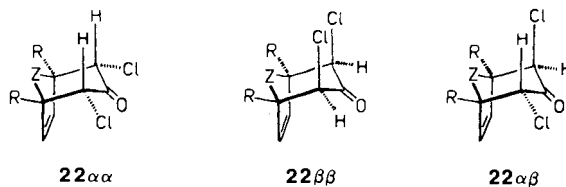
1,1,3-Trichlor-2-propanon (**13**) reagiert nach Rappe mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung in einer Favorskii-Umlagerung zu *cis*-3-Chloracrylsäure (**19**, R = H)<sup>18)</sup>. Der Mechanismus der Reaktion wurde nicht geklärt. Das unsymmetrische Trichlorketon kann durch eine Base sowohl an C-1 als auch an C-3 deprotoniert werden. A priori können sich zwei verschiedene Dichloroxallyl-Ionenpaare (**14**, **15**) bilden, welche nach Dissoziation des Chlorids durch Elektrocyclisierung 2,2-Dichlorcyclopropanon (**16**) oder 2,3-Dichlorcyclopropanon (**17**) erzeugen sollten (siehe Schema). Die beiden Cyclopropanone sollten im Gleichgewicht mit ihren Valenztautomeren **18** bzw. **20** stehen. Außerdem kann

man eine 1,2-Eliminierung von HCl aus **16** oder **17** erwarten, welche in beiden Fällen zu 2-Chlor-2-cyclopropen-1-on führen sollte. Sowohl die Dichlorcyclopropane als auch das Chlorcyclopropenon können durch Hydroxid- oder Alkoxid-Ionen angegriffen und gespalten werden.

Schema



hältnis 37:59:4. Die GC/MS-Analyse zeigte, daß das Produkt mit der längsten Retentionszeit (4%) 2,2,4-Trichlor-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on war, welches aus dem in **13** enthaltenen 1,1,3,3-Tetrachlor-2-propanon und Furan entsteht<sup>12)</sup>. Die Verbindung konnte chromatographisch isoliert und durch Spektren identifiziert werden. Die „37%-Komponente“ – mit der kürzesten Retentionszeit – konnte von den begleitenden Komponenten, vor allem **22 $\alpha\alpha\alpha$** , nicht vollständig getrennt werden, doch war trotzdem eine Identifizierung durch die NMR-Spektren möglich: Die Linienzahl der <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigte, daß nicht das spiegelsymmetrische **22 $\alpha\beta\beta$** , sondern das unsymmetrische **22 $\alpha\alpha\beta$**  vorliegen mußte. Das aus dem 1,1-Dichloroxallyl **18** erwartete geminal dichlorierte Cycloaddukt **21a** können wir aufgrund der chemischen Verschiebungen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum und wegen des Fehlens eines AB-Spektrums der geminalen Methylenprotonen ausschließen.



<b>22</b>	R	Z
<b>a</b>	H	O
<b>b</b>	H	CH <sub>2</sub>

<b>22</b>	R	Z
<b>c</b>	H	CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	O

Der in Lithiumperchlorat/Diethylether/Triethylamin erhöhte Anteil von **22 $\alpha\alpha\beta$**  ist offenbar das Resultat einer Äquilibrierung in diesem polaren Reaktionsmedium: Rührt man nämlich reines *endo*-2,*endo*-4-Stereoisomer **20 $\alpha\alpha\alpha$**  in diesem Solvens bei Raumtemperatur, so läßt sich nach 2.5 Stunden das Stereoisomer **22 $\alpha\alpha\beta$**  neben **22 $\alpha\alpha\alpha$**  nachweisen (Verhältnis 58:41). Daß **22 $\alpha\beta\beta$**  nicht auftritt, ist verständlich, da es mit zwei 1,3-diaxialen Chloratomen thermodynamisch weniger stabil sein sollte als **22 $\alpha\alpha\alpha$**  und **22 $\alpha\alpha\beta$** .

### Cycloadditionen mit 1,1,3-Trichlor-2-propanon (**13**) in 2,2,3,3-Tetrafluor-1-propanol

Reaktionen von Trichloropropanon **13** mit weiteren 1,3-Dienen führten wir nicht in TFE, sondern in dem billigeren 2,2,3,3-Tetrafluor-1-propanol (TFP) mit in situ erzeugtem Natrium-2,2,3,3-tetrafluor-1-propoxid (NaTFP) als Base durch<sup>14)</sup>.

Bei der Reaktion von **13** mit Isopren in TFP/NaTFP konnten wir mittels GC/MS kein Cycloaddukt nachweisen, sondern nur 3-Chloracrylsäure-2,2,3,3-tetrafluorpropylester (**19**, R = CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H). Offenbar ist die Favorskii-Umlagerung rascher als die Reaktion mit dem acyclischen Dien. Dagegen erhielten wir mit Furan, Cyclopentadien, Spiro[2.4]hexadien und 2,5-Dimethylfuran die [4 + 3]-Cycloaddukte **22a–d** in Ausbeuten von über 60%. Die *exo/endo*-Selektivität der Addition des Dichloroxallyls war in allen Fällen deutlich geringer als die des räumlich ähnlichen 1,3-Dimethyloxallyls (aus 2-Halogen-3-pentanone<sup>14,21)</sup>). Zwar do-

Das Trichloropropanon **13** läßt sich wohl nur durch Synthese via Diazoketon rein herstellen<sup>18,19)</sup>. Um die Diazomethan-Reaktion zu umgehen, verwendeten wir ein technisches Produkt. Dieses ist im Handel als ca. 90proz. Substanz erhältlich, die noch wenige Prozent 1,3-Dichlor-2-propanon (**10**) und 1,1,3,3-Tetrachlor-2-propanon enthält. Die begleitenden Komponenten lassen sich durch Destillation nicht vollständig abtrennen<sup>18,19b)</sup>.

In TFE/NaTFE setzt sich **13** rasch zum Trifluorethylester der *cis*-3-Chloracrylsäure (**19**, R = CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) um. Führt man die Reaktion in Gegenwart von Furan durch, so entstehen laut GC drei Produkte (Gesamtausbeute >40%) im Verhältnis 22:72:6 in steigender Retentionszeit an SE 54. Durch Umkristallisation konnte die dominierende Komponente analysenrein isoliert werden. Die NMR-Spektren zeigten eindeutig, daß das spiegelsymmetrische *endo*-2,*endo*-4-Dichlor-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (**22 $\alpha\alpha\alpha$** ) vorlag.

Die Umsetzung von **13** in Lithiumperchlorat/Diethylether/Triethylamin ergab dieselben Produkte, aber im Ver-

minierten die erwarteten *endo*-2,*endo*-4-Dichlor-Bicyclen **22a-c $\alpha\alpha$** , die auch durch Kristallisation isoliert werden konnten, aber im GC/MS waren jeweils zwei weitere Isomere nachweisbar. Eine saubere chromatographische Trennung der Nebenprodukte gelang uns nicht. Auch beim Versuch der Destillation zersetzten sich die Cycloaddukte zu einem dunklen Harz. In den NMR-Spektren der Isomerenmische fanden wir keinen Hinweis auf das Vorliegen von Cycloaddukten des Typs **21** mit zwei geminalen Chlorsubstituenten. Daraus ziehen wir den Schluß, daß die *exo-endo*-Stereoisomeren **22a $\beta$**  und **22b $\beta$**  als Nebenprodukte entstehen.

Zur weiteren Struktursicherung reduzierten wir die Verbindungen **22a-d** zu den enthalogenierten Ketonen, von denen Bicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on und 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on bereits beschrieben sind<sup>22,23</sup>.

Unsere Untersuchungen zeigen, daß schon eine Methoxygruppe oder zwei Chloratome ausreichen, um ein Oxallyl-System soweit zu stabilisieren, daß es durch Deprotonierung eines heterosubstituierten Acetons in fluorierten Alkoholen oder Lithiumperchlorat/Diethylether/Triethylamin erzeugt und cycloaddiert werden kann.

Der *Hoechst Aktiengesellschaft* und *Wacker-Chemie GmbH* gilt unser Dank für Chemikalienspenden. Für die Aufnahme von Gaschromatogrammen, Spektren und Analysen danken wir den Damen und Herren der analytischen Laboratorien, insbesondere den Herren *R. Keller* und *R. Aichholz* für zahlreiche GC/MS-Analysen.

## Experimenteller Teil

Geräte zur Aufnahme von NMR- und IR-Spektren, Kapillargaschromatogrammen und GC/MS-Analysen siehe Lit.<sup>14</sup>. – 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>24</sup> zur Detektion von Cycloaddukten auf den mit Petrolether (Sdp. 50–70°C)/Ethylacetat (PE/EA) entwickelten Dünnschichtchromatogrammen: rote, braune oder blaue Flecke. – Präparative Säulenchromatographie: Kieselgel 60, Korngröße 63–200  $\mu\text{m}$  der Firma Merck. Die zum Eluieren verwendeten Lösungsmittel wurden durch Destillation gereinigt. – Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Abgeschmolzene Röhrchen, Siliconölbäd Büchi 510. – Kugelrohr-Destillationen: Kugelrohrfen-Gerät GKR-50 der Firma Büchi. Die angegebenen Destillationstemperaturen sind die Temperaturen des Ofens.

**Chemikalien:** 2,2,2-Trifluorethanol (TFE, Fluka, >99.5%, puriss.) und 2,2,3,3-Tetrafluor-1-propanol (Hoechst AG, >98%) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Lösungen von Natrium-2,2,2-trifluorethoxid (NaTFE) in TFE bzw. Natrium-2,2,3,3-tetrafluorpropoxid (NaTFP) in TFP wurden durch vorsichtiges Eintragen kleiner Stücke Natrium in TFE bzw. TFP bei Raumtemp. hergestellt. **Vorsicht:** Zu rasches Eintragen und lokale Erhitzung können selbst unter Schutzgas zur Verkohlung unter Feuererscheinungen führen! – Triethylamin wurde mit Calciumhydrid getrocknet. Furan und 2-Methylfuran (Merck) wurden mit 5proz. wäbriger Kalilauge geschüttelt, über festem KOH getrocknet und vor Gebrauch abdestilliert. – Lithiumperchlorat (Fluka, p.a.) wurde im Feinvakuum bei 230°C getrocknet. – 1-Chlor-1-methoxy-2-propanon

(**1a**) wurde gemäß Lit.<sup>4a)</sup> hergestellt: <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.9 (C-3), 57.6 (OCH<sub>3</sub>), 96.1 (C-1), 197.7 (C-2). – Das verwendete 1,1,3-Trichlor-2-propanon (**13**, Wacker-Chemie GmbH, München) war laut GC/MS-Analyse und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>20</sup> ca. 90prozentig und enthielt noch ca. 8% 1,3-Dichlor-2-propanon sowie ca. 2% 1,1,3,3-Tetrachlor-2-propanon.

**2-Hydroxy-3-methoxypropyl-methansulfonat (4) und 3-Methoxy-1,2-propandiyl-bis(methansulfonat) (5):** Zu einer bei 0°C magnetisch gerührten Lösung von 21.2 g (0.20 mol) 3-Methoxy-1,2-propandiol und 23.0 g (0.23 mol) Triethylamin in 350 ml Ethylacetat ließ man innerhalb von 1 h 22.8 g (0.20 mol) Methansulfonylchlorid tropfen. Danach ließ man noch 1 h rühren, filtrierte, entfernte das Lösungsmittel und destillierte den Rückstand im Feinvakuum über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne. Man erhielt drei Fraktionen: 2.5 g (12%) Edukt mit Sdp. 64°C/0.001 Torr, 23.9 g (65%) **4** mit Sdp. 132–133°C/0.001 Torr und 5.0 g (10%) **5** mit Sdp. 165–170°C/0.001 Torr.

**4:** <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.13 (s, 3H, OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.26 (s, 1H, OH, verschwindet nach Schütteln mit D<sub>2</sub>O), 3.4–3.7 (m, überragt vom s der Methoxygruppe bei 3.45, insgesamt 5H, 3-H + OCH<sub>3</sub>), 3.9–4.4 (m, 3H, 1-H + 2-H). – <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 37.5 (q, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 59.3 (q, OCH<sub>3</sub>), 68.5 (d, C-2), 70.8 (t, C-3), 72.7 (t, C-1). – IR (Film):  $\nu$  = 3450 cm<sup>-1</sup> (br, OH), 1345, 1170 (–SO<sub>2</sub>O–).

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>S (184.2) Ber. C 32.60 H 6.57 S 17.40  
Gef. C 32.62 H 6.59 S 17.37

**5:** <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.13 und 3.18 (jeweils s, 6H, OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.46 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.60 (d, *J* = 5 Hz, 2H, 1-H), 4.3–4.6 (m, 2H, 3-H), 3.96 (m<sub>c</sub>, 1H, 2-H). – <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 37.6 (1-OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 39.5 (2-OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 59.3 (OCH<sub>3</sub>), 67.7 (C-1), 70.6 (C-3), 77.3 (C-2). – IR (Film):  $\nu$  = 1350 cm<sup>-1</sup>, 1170 (–SO<sub>2</sub>O–).

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub> (262.3) Ber. C 27.47 H 5.38 S 24.45  
Gef. C 27.27 H 5.29 S 24.23

### 3-Methoxy-2-oxopropyl-methansulfonat (2c)

a) Eine Lösung von 6.00 g (32.6 mmol) **4** in 150 ml trockenem Dichlormethan (Rückflußkühler, Trockenrohr) wurde mit 10.5 g (67 mmol) Kaliumpermanganat und 10.5 g (42 mmol) Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat<sup>25</sup>, jeweils fein pulverisiert, versetzt und im Ultraschallbad behandelt. Dabei erreichte die Temperatur des Wasserbades 40°C. Als man nach 3 h mittels GC und DC keine weitere Umsetzung mehr feststellen konnte, filtrierte man den anorganischen Schlamm mittels Fritte unter Feuchtigkeitsausschluß ab und engte das Filtrat ein. Der ölige Rückstand wurde an 80 g Kieselgel mit 800 ml PE/EA (1:2) chromatographiert. Als erste Fraktion mit *R<sub>f</sub>* = 0.47 wurden 2.50 g (42%) **2c**, ein gelbstichiges Öl, eluiert, welches jedoch wegen Zersetzung nicht destilliert werden konnte. Als zweite Fraktion (*R<sub>f</sub>* = 0.31) gewann man etwas Edukt **4** zurück. Die Substanz **2c** war nicht analysenrein. – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>), 3.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 4.16 (s, 2H, 3-H), 5.06 (s, 2H, 1-H). – <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 38.9 (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>O), 59.7 (CH<sub>3</sub>O), 70.8 (C-3), 76.3 (C-1), 200.9 (C-2). – IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\nu$  = 1740 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1350, 1170 (–SO<sub>2</sub>O–). – EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 182 (1, M<sup>+</sup>), 152 (12), 131 (19), 109 (24), 103 (12), 87 (11), 79 (95), 73 (11), 71 (33), 58 (62), 46 (21), 45 (100), 43 (49), 42 (30).

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>S Ber. 182.0248 Gef. 182.0248 (MS)

b) Eine Lösung von 4.00 g (21.6 mmol) **4** in 250 ml trockenem Dichlormethan wurde mit 30 g (117 mmol) pulverisiertem Bariummanganat<sup>26</sup>, wie bei Versuch a) beschrieben, umgesetzt. Nach 3 h Reaktionszeit und Chromatographie erhielt man 0.90 g

(21%) gelbstichiges Öl (**2c**), dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem der unter a) beschriebenen Substanz übereinstimmte.

*Trifluorethanolanalyse von 1a und 2c: 1-Methoxy-1-(2,2,2-trifluorethoxy)-2-propanon (6)*

a) Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 3.80 g (31 mmol) **1a** in 50 ml Diethylether ließ man langsam 30 ml NaTFE in TFE ( $c = 1$  mol/l) tropfen. Nach 24 h wurde der entstandene Niederschlag (NaCl) abfiltriert, das Filtrat in 200 ml Wasser gegossen, dreimal mit je 80 ml Diethylether extrahiert, mit 80 ml wäßriger gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Man entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und destillierte im Wasserstrahlvakuum über eine 15-cm-Vigreux-Kolonnen. Man erhielt 4.31 g (77%) **6**, eine farblose Flüssigkeit mit Sdp.  $47-50^\circ\text{C}/15$  Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.23$  (s, 3H, 3-H), 3.50 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4.03 (q,  $J = 9$  Hz, 2H,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.70 (s, 1H, 1-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.2$  (C-3), 55.6 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 63.6 (q,  $J = 47$  Hz,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 103.1 (C-1), 123.8 (q,  $J = 284$  Hz,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 202.2 (C-2). — IR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\nu = 1725$   $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_3$  (186.13) Ber. C 38.72 H 4.87  
Gef. C 38.61 H 5.08

b) Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 1.82 g (10 mmol) **2c** in 20 ml Diethylether ließ man langsam 10 ml NaTFE-Lösung ( $c = 1$  mol/l) tropfen. Nach 24 h wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und das Filtrat wie bei a) beschrieben aufgearbeitet. Durch Destillation im Kugelrohr bei  $60^\circ\text{C}/15$  Torr erhielt man 0.90 g (48%) einer farblosen Flüssigkeit, deren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem der nach a) hergestellten Substanz übereinstimmte.

*Trifluorethanolanalyse von 2c in Gegenwart von Furan: 2-Methoxy-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (7a) und Verbindung 6: 1.82 g (10 mmol) 2c wurden in 10 ml Furan gelöst und mit 10 ml NaTFE-Lösung ( $c = 1$  mol/l) versetzt. Der Kolben wurde verschlossen und 24 h stehengelassen. Danach wurde das Gemisch abfiltriert, das Filtrat in 100 ml verd. wäßrige Salzsäure gegossen und viermal mit 40 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml wäßriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Rückstand wurde durch Destillation im Kugelrohr in zwei Fraktionen mit Sdp.  $25-30^\circ\text{C}/0.001$  Torr sowie  $80-90^\circ\text{C}/0.001$  Torr zerlegt. Die erste Fraktion (0.20 g) enthielt laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum überwiegend das Solvolysprodukt **6**.  $^1\text{H-NMR}$  und EI-MS der zweiten Fraktion (0.10 g) zeigte die für **7a** (siehe unten) charakteristischen Peaks, doch war die Substanz nicht rein.*

*(endo + exo)-2-Methoxy-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (7a + 7aβ):* Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 6.38 g (60 mmol) trockenem Lithiumperchlorat und 6.07 g (60 mmol) absol. Triethylamin in 54 ml absol. Diethylether gab man 81 ml Furan und ließ dann die Lösung von 3.80 g (31 mmol) **1a** in 15 ml Furan/Diethylether (6:4 v/v) zutropfen. Man ließ 24 h weiterrühren, goß das Gemisch in 200 ml verd. wäßrige Salzsäure und schüttelte viermal mit je 100 ml Diethylether aus. Die organischen Phasen wurden zweimal mit 80 ml wäßriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen wurde der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (20–60  $\mu\text{m}$ ) mit PE/EA (4:1) aufgetrennt. Man erhielt zwei Fraktionen, die im DC (PE/EA 1:1)  $R_f = 0.57$  (Edukt **1a**, 0.80 g) und  $R_f = 0.40$  (**7a**, 2.00 g, 44%) zeigten. Das Kapillar-GC der zweiten Fraktion (20 m PSO 89,  $40-250^\circ\text{C}$ ,  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) zeigte zwei Peaks mit  $t_r = 15.2$  (96%) und  $t_r = 15.8$  min (4%), die den Stereoisomeren **7aα** und **7aβ** zugeordnet wurden. Im  $^1\text{H-NMR}$  konnte man nur **7aα** klar erkennen. —  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.8-2.5$  [6 Linien des AB-Teils eines ABX-Spektrums mit  $\delta_A = 1.95$  (4n-H),  $\delta_B =$

2.38 (4x-H),  $J_{AB} = J_{4n,4x} = 15$  Hz], 3.40 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.60 (d,  $J_{1,2} = 5$  Hz, 1H, 2-H), 4.48 (fein aufgespaltenes d,  $J = 5$  Hz, 1H, 5- oder 1-H), 4.53 (fein aufgespaltenes d,  $J = 5$  Hz, 1H, 1- oder 5-H), 5.5–6.3 (dublettirtes AB-System mit  $\delta_A = 5.73$  und  $\delta_B = 6.11$ ,  $J = 6$  und 1 Hz, 2H, 6- + 7-H). In  $\text{CDCl}_3$  fallen sowohl die Signale von 1- und 5-H als auch die von 6- und 7-H zusammen. —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 45.9$  (C-4), 59.8 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 78.4 (C-2 oder -5), 79.4 (C-5 oder -2), 87.0 (C-1), 131.6 (C-7), 134.7 (C-6), 204.4 (C-3). Schwache Signale bei  $\delta = 45.5, 58.5, 81.1, 83.9, 129.1, 137.8$  und  $203.0$  können dem Stereoisomeren **7aβ** zugeordnet werden (Intensitätsverhältnis ca. 95:5). — IR (Film):  $\nu = 1720$   $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 154 (100,  $\text{M}^+$ ), 122 (11,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$ ), 111 (10), 94 (19), 82 (27), 81 (48), 72 (23), 58 (10), 53 (15), 45 (20), 44 (17), 39 (14). Das hochaufgelöste MS ergab für den  $\text{M}^+$ -Peak  $m/z = 154.0631$  (Ber. 154.0630).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$  (154.2) Ber. C 62.33 H 6.54  
Gef. C 61.96 H 6.67

b) Zu einer Lösung von 2.40 g (22 mmol) Lithiumperchlorat und 2.20 g (22 mmol) Triethylamin in 16 ml Diethylether gab man 34 ml Furan und ließ dann die Lösung von 2.00 g (11 mmol) **2c** in 10 ml Furan/Diethylether (6:4 v/v) zutropfen. Aufarbeitung wie unter a) beschrieben. Das Rohprodukt wurde durch präparative Mittel-druckchromatographie mit PE/EA (8:1) aufgetrennt. Man erhielt drei Fraktionen, die im DC (PE/EA 1:1)  $R_f = 0.53$  (Edukt),  $R_f = 0.41$  und  $R_f = 0.47$  zeigten. Die Fraktion mit  $R_f = 0.41$  (0.20 g, 12%) bestand laut NMR und MS aus **7aα**. Die dritte Komponente konnte nicht identifiziert werden.

*Umsetzung von 1a mit 2-Methylfuran: endo-4-Methoxy-1-methyl-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (7bα) und Isomere:* Zu einer Lösung von 6.40 g (60 mmol) Lithiumperchlorat und 6.10 g (60 mmol) Triethylamin in 54 ml Diethylether gab man 81 ml 2-Methylfuran und ließ dann die Lösung von 3.80 g (31 mmol) **1a** in 15 ml 2-Methylfuran/Diethylether (6:4 v/v) zutropfen. Aufarbeitung und Chromatographie wie im voranstehenden Versuch. Die Fraktion der Cycloaddukte (1.90 g, 38%) bestand laut Kapillar-GC (20 m PSO 89,  $40-250^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) aus drei Isomeren mit  $t_r = 11.4$  (18%),  $t_r = 11.7$  (80%) und  $t_r = 12.0$  min (2%). Eine GC/CI-MS-Analyse konnte nicht erhalten werden, da sich die Substanz im GC/MS-Gerät zersetzte. Die Hauptkomponente ( $t_r = 11.7$  min) konnte durch das  $^1\text{H-NMR}$  als **7bα** identifiziert werden. — **7bα:**  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.53$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.33–2.78 (AB-Spektrum mit Zentrum bei  $\delta = 2.53$ ,  $\delta_A = 2.40$ ,  $\delta_B = 2.72$ ,  $J_{AB} = J_{2n,2x} = 15$  Hz, 2H, 2-H), 3.63 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.98 (d,  $J_{4,5} = 5$  Hz, 1H, 4-H), 5.08 (dd,  $J_{4,5} = 5$ ,  $J_{5,6} = 2$  Hz, 1H, 5-H), 6.19 (m, 2H, 6- + 7-H). — Weitere schwache Signale bei  $\delta = 1.58, 1.70$  und  $3.48$  lassen sich Methylprotonen der anderen Isomeren zuordnen. —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 22.7 ( $\text{CH}_3$ ), 51.8 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 59.7 (C-2), 79.6 (C-4 oder -5), 85.2 (C-1), 85.8 (C-5 oder -4), 131.4 (C-7), 137.8 (C-6), 204.8 (C-3). — Weitere, schwächere Signale bei  $\delta = 18.1, 20.2, 43.9, 45.9, 59.2, 61.1, 78.0, 78.4, 86.2, 86.8, 91.9, 133.9, 134.1, 134.8, 137.2, 204.0, 205.4$  (Isomere **7bβ, 8b**). — IR (Film):  $\nu = 1720$   $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$  (168.2) Ber. C 64.27 H 7.20  
Gef. C 64.30 H 7.16

*Umsetzung von 1,3-Dichlor-2-propanon (10) mit Triethylamin in Lithiumperchlorat/Diethylether/Furan: 3-Chlor-2,4-bis(chlormethyl)-furan (12):* Zu einer Lösung von 4.26 g (40 mmol) Lithiumperchlorat und 4.05 g (40 mmol) Triethylamin in 32 ml Diethylether gab man 48 ml Furan und ließ unter magnetischem Rühren die Lösung von 2.52 g (20 mmol) **10** in 20 ml Furan/Diethylether (6:4 v/v) zutropfen. Man ließ 24 h rühren, goß in verd. wäßrige Salzsäure und extrahierte viermal mit je 70 ml Diethylether. Die organischen Phasen wurden zweimal mit 60 ml wäßriger Natriumchlorid-Lö-

sung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen wurde im Kugelrohr bei 150°C/0.01 Torr destilliert. Man erhielt 0.70 g (18%) farblose Kristalle (**12**), die sich oberhalb 30°C zersetzen. Die Substanz konnte nicht analysenrein erhalten werden. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.50 (s, 2H, ClCH<sub>2</sub>), 4.66 (s, 2H, ClCH<sub>2</sub>), 7.57 (s, 1H, 5-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 34.3 (t, ClCH<sub>2</sub>), 34.4 (t, ClCH<sub>2</sub>), 115.5 (s, C-4), 122.5 (s, C-3), 141.7 (d, C-5), 146.7 (s, C-2). — EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 204 (1, M<sup>+</sup> von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>37</sup>Cl<sub>3</sub>O), 202 (6, M<sup>+</sup> von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>37</sup>Cl<sub>2</sub><sup>35</sup>ClO), 200 (19, M<sup>+</sup> von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>37</sup>Cl<sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>O), 198 (20, M<sup>+</sup> von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>35</sup>Cl<sub>3</sub>O), 167 (11), 165 (65), 163 (100, M<sup>+</sup> — Cl), 128 (11), 99 (17).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>O Ber. 197.9409 Gef. 197.9409 (MS)

*Trifluoethanolyse von 1,1,3-Trichlor-2-propanon (13): (Z)-3-Chlorpropensäure-2,2,2-trifluoethylester (19, R = CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>):* Zu einer Lösung von 3.22 g 90proz. **13** in 10 ml TFE ließ man unter Kühlung im Eisbad 40 ml NaTFE-Lösung (*c* = 1 mol/l) tropfen; Natriumchlorid fiel aus der braun werdenden Lösung aus. Nach beendeter Zugabe ließ man noch 20 min rühren und gab tropfenweise NaTFE-Lösung zu, bis das Reaktionsgemisch alkalisch reagierte (Tüpfeln auf angefeuchtetem pH-Indikatorpapier). Man filtrierte, engte im Rotationsverdampfer ein und destillierte den braunen öligen Rückstand im Kugelrohr bei 60°C/10 Torr. Ausb. 0.76 g (22%) **19**, eine farblose Flüssigkeit, von der jedoch keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden konnte. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.60 (q, *J* = 8 Hz, 2H, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 6.33 (d, *J* = 8 Hz, 1H, 2-H), 6.95 (d, *J* = 8 Hz, 1H, 3-H).

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>ClF<sub>3</sub>O<sub>2</sub> Ber. 187.9853 Gef. 187.9853 (MS)

*Trifluoethanolyse von 13 in Gegenwart von Furan: (exo + endo)-2,4-Dichlor-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (22a):* Zu einer Lösung von 4.35 g 90proz. **13** in 27 ml Furan ließ man unter Eiskühlung 27 ml NaTFE/TFE-Lösung (*c* = 1 mol/l) tropfen; nach beendeter Zugabe ließ man noch 20 min rühren. Man fügte 54 ml trockenes Dichlormethan zu, filtrierte das ausgefallene Natriumchlorid ab, und wusch dieses mit Dichlormethan. Die vereinigten Filtrate wurden eingengt, der dunkelbraune Rückstand wurde in 10 ml Dichlormethan aufgenommen und die Lösung über eine Säule mit 20 g Kieselgel filtriert. Mit 250 ml Dichlormethan wurde eluiert. Das Eluat zeigte im GC drei Peaks bei *t<sub>r</sub>* = 9.2, 9.7 und 10.3 min im Flächenverhältnis von 22:72:6. Man entfernte das Lösungsmittel und destillierte das bräunliche Öl im Kugelrohr bei 120°C/0.001 Torr. Das Destillat (2.05 g, 51%) kristallisierte beim Abkühlen. Die braunstichigen Kristalle wurden in 10 ml Diethylether gelöst und im Kühlschrank aufbewahrt: das Stereoisomere **22aαα** kristallisierte in farblosen Rhomben mit Schmp. 81–83°C, Ausb. 0.53 g (11%). — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.73 (d, *J*<sub>1,2x</sub> = *J*<sub>4x,5</sub> = 4.6 Hz, 2H, 2x-H + 4x-H), 5.14 (d, *J*<sub>1,2x</sub> = *J*<sub>4x,5</sub> = 4.6 Hz, 2H, 1- + 5-H), 6.52 (s, 6- + 7-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 64.4 (C-2, -4), 82.6 (C-1, -5), 133.8 (C-6, -7), 190.8 (C-3). — IR (KBr): *ν* = 1740 cm<sup>-1</sup> (C=O). — CI-MS (Isobutan, 70 eV): *m/z* (%) = 197 (4, MH<sup>+</sup> von C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>37</sup>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 195 (21, MH<sup>+</sup> von C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>37</sup>Cl<sup>35</sup>ClO<sub>2</sub>), 193 (34, MH<sup>+</sup> von C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 161 (11), 159 (32), 125 (13), 123 (100), 107 (17), 95 (29), 81 (12).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (193.0) Ber. C 43.56 H 3.13 Cl 36.73  
Gef. C 43.51 H 3.21 Cl 36.74

*endo-2,endo-4- + endo-2,exo-4-Dichlor-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (22aαα + αβ):* Zu einer Lösung von 4.26 g (40 mmol) Lithiumperchlorat und 4.05 g (40 mmol) Triethylamin in 36 ml Diethylether gab man 54 ml Furan und ließ unter magnetischem Rühren die Lösung von 3.40 g 90proz. **13** in 10 ml Furan/Ether (6:4 v/v) zutropfen. Aus der braun werdenden Lösung schied sich ein dunkles Harz ab. Man ließ 2.5 h rühren, dekantierte, versetzte mit

200 ml Wasser und schüttelte fünfmal mit je 50 ml Diethylether aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 80 ml gesättigter wäßriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das GC der Lösung zeigte 3 Peaks bei *t<sub>r</sub>* = 9.2, 9.7 und 10.3 min im Flächenverhältnis von 37:59:4. Man engte die Lösung ein und destillierte das braune Öl im Kugelrohr bei 120°C/0.001 Torr. Das Destillat (1.77 g, 48%) kristallisierte beim Abkühlen. Die braunstichigen Kristalle wurden an 100 g Kieselgel mit trockenem Dichlormethan chromatographiert; man sammelte 50 Fraktionen à 10 ml. Die Fraktionen 14–18 enthielten die Komponente mit *t<sub>r</sub>* = 10.3 min. In den Fraktionen 20–21 und 27–40 waren die Komponenten mit *t<sub>r</sub>* = 9.2 (**22aαβ**) bzw. *t<sub>r</sub>* = 9.7 min (**22aαα**) enthalten. Die Fraktionen wurden mittels GC/CI-MS und NMR untersucht. Die Spektren der Komponente aus den Fraktionen 27–40 stimmten mit jenen des durch Umkristallisieren rein isolierten Cycloadduktes **22aαα** (siehe voranstehenden Versuch) überein. Aus den Fraktionen 20–21 gewann man eine Substanz, die laut GC/MS noch ca. 10% **22aαα** und 2% 2,2,4-Trichlor-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on enthielt. Dem Hauptprodukt (**22aαβ**) können folgende spektroskopische Daten zugeordnet werden: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.12 (dd, *J* = 1.3 und 0.4 Hz, 1H, 2n-H), 5.03 (m<sub>c</sub>, 2H), 5.12 (m<sub>c</sub>, 1H), 6.38 (dd, *J* = 5.7, *J* = 1.5 Hz, 1H), 6.58 (m<sub>c</sub>, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 59.2 (C-4), 61.7 (C-2), 82.0 (C-5), 82.8 (C-1), 133.8 (C-7), 134.9 (C-6), 192.0 (C-3). — CI-MS (Isobutan, 70 eV): *m/z* (%) = 197 (4, MH<sup>+</sup> von C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>37</sup>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 195 (20, MH<sup>+</sup> von C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>37</sup>Cl<sup>35</sup>ClO<sub>2</sub>), 193 (34, MH<sup>+</sup> von C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 161 (11), 159 (29), 123 (100), 107 (16), 95 (29).

Die Komponente mit *t<sub>r</sub>* = 10.3 min (Fraktionen 14–18) wurde durch Vergleich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums mit dem einer authentischen Substanz<sup>12</sup> als 2,2-endo-4-Trichlor-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on identifiziert: <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 61.8 (C-1), 82.8 (C-5), 85.2 (C-2), 87.5 (C-4), 133.0 (C-6), 135.0 (C-7), 186.1 (C-3). — CI-MS (Isobutan, 70 eV): *m/z* (%) = 233 (3, MH<sup>+</sup> von C<sub>7</sub>H<sub>5</sub><sup>37</sup>Cl<sub>3</sub>O<sub>2</sub>), 231 (10, MH<sup>+</sup> von C<sub>7</sub>H<sub>5</sub><sup>37</sup>Cl<sub>2</sub><sup>35</sup>ClO<sub>2</sub>), 229 (19, MH<sup>+</sup> von C<sub>7</sub>H<sub>5</sub><sup>37</sup>Cl<sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 227 (22, MH<sup>+</sup> von C<sub>7</sub>H<sub>5</sub><sup>35</sup>Cl<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) und zahlreiche Fragment-Ionen.

*Baseninduzierte Äquilibrierung von 22aαα in Lithiumperchlorat/Diethylether:* Eine magnetisch gerührte Lösung von 0.34 g (3.2 mmol) Lithiumperchlorat und 0.33 g (3.3 mmol) Triethylamin in 3 ml Diethylether versetzte man mit 193 mg (1.0 mmol) Cycloaddukt **22aαα** in 1 ml Ether. Das Gemisch färbte sich dunkel. Nach 2.5 h dekantierte man von dem ausgefallenen dunklen Harz, wusch die Lösung mit 5 ml Wasser und schüttelte fünfmal mit je 5 ml Diethylether aus. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde vom Extrakt ein GC angefertigt. Es zeigte zwei Peaks bei *t<sub>r</sub>* = 9.2 und 9.7 min im Flächenverhältnis 42:58, die sich den Isomeren **22aαβ** und **22aαα** zuordnen ließen. Durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurde die Zuordnung bestätigt.

*Umsetzung von 1,1,3-Trichlor-2-propanon (13) mit cyclischen 1,3-Dienen in 2,2,3,3-Tetrafluor-1-propanol/Natrium-tetrafluorpropoxid (TFP/NaTFP): allgemeine Vorschrift:* Zu einer magnetisch gerührten Mischung von 1.61 g 90proz. **13** mit dem 1,3-Dien ließ man unter Kühlung im Eisbad 10 ml einer Lösung von NaTFP in TFP (*c* = 1 mol/l) tropfen. Man ließ rühren bis das Gemisch neutral reagierte (Tüpfeln auf angefeuchtetem pH-Indikatorpapier), entfernte das Eisbad und ließ bei Raumtemp. noch 20 min nachrühren. Dann gab man zur vollständigeren Ausfällung des Natriumchlorids 20 ml Dichlormethan zu, filtrierte und untersuchte die Lösung mittels GC/CI-MS. Man engte die Lösung im Rotationsverdampfer ein, nahm in 5–10 ml Dichlormethan auf und filtrierte den Rückstand mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> über 20 g Kieselgel.

(endo + exo)-2,4-Dichlor-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (**22a**): Aus 1.61 g **13** und 10 ml Furan. Das GC/CI-MS zeigte drei Komponenten mit dem MH<sup>+</sup>-Ion von C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (*m/z* = 193) bei *t<sub>r</sub>* = 16.1, 17.0 und 18.1 min im Verhältnis 9:81:4 an (20 m SE 54, 50–250°C, 5°C/min). Eine weitere Komponente bei *t<sub>r</sub>* = 17.7 min (6%) erzeugte das für 2,2,4-Trichlor-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (s.o.) erwartete MH<sup>+</sup>-Ion. Die mit 250 ml Dichlormethan eluierten Produkte (1.81 g) wurden im Kugelrohr bei 110–120°C/0.001 Torr destilliert. Ausb. 1.21 g (70%) Isomerengemisch **22a**. Durch Umkristallisieren aus 20 ml Diethylether wurde NMR-spektroskopisch reines **20aαα** (s.o.) gewonnen. — CI-MS (CH<sub>4</sub>, 70 eV): Komponente mit *t<sub>r</sub>* = 16.1 min (**20aαβ**?): *m/z* (%) = 197 (3, MH<sup>+</sup> von C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>37</sup>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 195 (10, MH<sup>+</sup> von C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>37</sup>Cl<sup>35</sup>ClO<sub>2</sub>), 193 (14, MH<sup>+</sup> von C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 185 (8), 159 (29), 157 (40), 129 (27), 127 (30), 125 (49), 123 (47), 121 (7), 113 (8), 107 (20), 95 (96), 81 (100), 69 (30). — Komponente mit *t<sub>r</sub>* = 17.0 min (**20aαα**): *m/z* (%) = 197 (4), 195 (16), 193 (26), 185 (10), 159 (35), 157 (60), 129 (31), 127 (46), 125 (74), 123 (58), 121 (9), 107 (12), 95 (100), 81 (94), 69 (20). — Komponente mit *t<sub>r</sub>* = 18.1 min (**20aββ**?): *m/z* (%) = 197 (2), 195 (9), 193 (11), 185 (9), 159 (20), 157 (34), 129 (19), 127 (25), 125 (38), 123 (33), 121 (9), 107 (23), 95 (79), 81 (100), 69 (26).

(endo + exo)-2,4-Dichlorbicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (**22b**): Aus 1.61 g **13** und 10 ml frisch destilliertem Cyclopentadien. Das GC/CI-MS zeigte drei Komponenten mit dem MH<sup>+</sup>-Ion von C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>O (*m/z* = 191) bei *t<sub>r</sub>* = 20.5, 20.9 und 24.4 min im Verhältnis 36:17:47 an. Nach Elution mit 100 ml Dichlormethan erhielt man 1.74 g (91%) Isomerengemisch **22b**. Davon wurden 250 mg mit Petrolether/Ethylacetat (1:1) an 20 g Kieselgel chromatographiert. Man sammelte 10 Fraktionen à 15 ml. Die Fraktionen 3 und 4 enthielten 51 mg eines Gemischs der im GC/MS nachgewiesenen Isomeren, laut <sup>1</sup>H-NMR im Verhältnis 69:8:23. Die Fraktionen 6 und 7 enthielten 137 mg **22bαα** (*t<sub>r</sub>* = 24.4) mit einer Reinheit von >90% (<sup>1</sup>H-NMR). Durch Umkristallisieren des Isomerengemisches **22b** (s.o.) aus Diethylether konnte weiteres **22bαα** mit Schmp. 119–121°C erhalten werden. — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): AB-System der Protonen an C-8, zentriert bei δ = 2.23 mit δ<sub>A</sub> = 2.09 (endo-H) und δ<sub>B</sub> = 2.38 (exo-H), *J*<sub>AB</sub> = <sup>2</sup>*J*<sub>8,8</sub> = 12.4 Hz; die Linien des B-Teils sind mit <sup>3</sup>*J*<sub>1,8</sub> = <sup>3</sup>*J*<sub>5,8</sub> = 5.5 Hz zum Triplet aufgespalten; δ = 3.28 (m<sub>c</sub>, 2H, 1- und 5-H), 4.67 (d, *J* = 3.3 Hz, 2- und 4-H), 6.30 (br s, 6- und 7-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 41.4 (C-8), 48.7 (C-1 + -5), 67.9 (C-2 + -4), 135.8 (C-6 + -7), 193.6 (C-3).

Die Spektren der Fraktionen 3 + 4 können folgendermaßen zugeordnet werden:

**22bββ**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.00–2.07 [m, mit Habitus eines t, *J* = 1.9 Hz, 8-H (endo)], 2.91 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>8,8</sub> = 12.3 Hz, 8-H (exo)], 3.11 (m<sub>c</sub>, 2H, 1- + 5-H), 4.04 (dd, *J* = 2.6 und 2.0 Hz, 2- + 4-H), 6.16 (br s, 6- + 7-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 31.0 (C-8), 45.6 (C-1 + -5), 57.5 (C-2 + -4), 136.5 (C-6 + -7), 197.8 (C-3).

**22bαβ**: <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.08 [d, *J* = 12.2 Hz, 8-H (endo)], 2.57 [d, <sup>2</sup>*J*<sub>8,8</sub> = 12.2 Hz, 8-H (exo)], 4.19 (m<sub>c</sub>, 2H, 1- + 5-H), 4.93 (m<sub>c</sub>, 2- + 4-H), 6.34 (m<sub>c</sub>, 2H, 6- + 7-H). — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 37.6 (C-8), 46.6 (C-5), 48.1 (C-1), 59.5 (C-4), 65.3 (C-2), 134.5 und 137.5 (C-6, C-7); das Signal von C-3 konnte nicht beobachtet werden.

CI-MS (CH<sub>4</sub>, 70 eV): **22bαα** (*t<sub>r</sub>* = 20.5 min): *m/z* (%) = 195 (2), MH<sup>+</sup> von C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>37</sup>Cl<sub>2</sub>O, 193 (10, MH<sup>+</sup> von C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>37</sup>Cl<sup>35</sup>ClO), 191 (MH<sup>+</sup> von C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>O), 157 (13), 155 (24), 129 (11), 127 (15), 123 (11), 121 (40), 113 (6), 93 (11), 91 (11), 79 (100), 69 (8), 67 (5). — **22bαβ** (*t<sub>r</sub>* = 20.9 min): *m/z* (%) = 195 (3), 193 (14), 191 (22), 157 (21), 155 (35), 129 (11), 127 (8), 123 (17), 121 (65), 113 (10), 93 (18), 91 (15), 79 (100), 69 (17), 67 (9). — **22bββ** (*t<sub>r</sub>* = 24.4 min): *m/z* (%) =

195 (4), 193 (16), 191 (26), 157 (26), 155 (46), 129 (12), 127 (8), 123 (19), 121 (71), 113 (12), 93 (21), 91 (17), 79 (100), 69 (18), 67 (10).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O (191.1) Ber. C 50.29 H 4.22 Cl 37.11  
Gef. C 50.15 H 4.12 Cl 36.98

(endo + exo)-2,4-Dichlorspiro[bicyclo[3.2.1]oct-6-en-8,1'-cyclopropan]-3-on (**22c**): Aus 1.61 g (9.0 mol) **13** und 1.84 g (20 mmol) Spiro[2,4]hepta-4,6-dien<sup>27</sup>. Das GC/CI-MS zeigte drei Komponenten mit dem MH<sup>+</sup>-Ion von C<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>O (*m/z* = 217) bei *t<sub>r</sub>* = 25.1, 25.3 und 27.7 min im Verhältnis 15:11:74 an. Nach Elution mit 200 ml Dichlormethan erhielt man 1.35 g (69%) kristallines Isomerengemisch **22c**. Durch Umkristallisieren aus Diethylether/Dichlormethan (10:7) konnte NMR-reines **22cαα**, farblose Nadeln mit Schmp. 161–162°C abgetrennt werden. — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.87 (m<sub>c</sub>, AA'BB'-System, 4H, 2'- und 3'-H), 2.58 (m<sub>c</sub>, mit Habitus eines t, 2H, 1- + 5-H), 4.69 (d, *J* = 3.3 Hz, 2- + 4-H), 6.40 (br s, 6- + 7-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.9 und 13.1 (C-2' + -3'), 35.2 (C-8), 54.9 (C-1 + -5), 67.3 (C-2 + -4), 136.5 (C-6 + -7), 193.6 (C-3). — IR (KBr): ν = 1740 cm<sup>-1</sup> (C=O). — CI-MS (CH<sub>4</sub>, 85 eV): Komponente mit *t<sub>r</sub>* = 25.1 min (**22cββ**?): *m/z* (%) = 219 (2, MH<sup>+</sup> von C<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>37</sup>Cl<sup>35</sup>ClO), 217 (6, MH<sup>+</sup> von C<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>O), 183 (11), 181 (27), 163 (9), 153 (8), 147, 146 (14), 145 (34), 141 (11), 139 (12), 135 (25), 129 (6), 125 (5), 121 (100), 117 (53), 109 (41), 107 (18), 93 (15), 92 (17), 91 (26), 89 (6), 79 (8), 71 (11), 69 (7). — Komponente mit *t<sub>r</sub>* = 25.3 min (**22cαβ**?): *m/z* (%) = 219 (8), 217 (11), 183 (16), 181 (40), 173 (6), 163 (11), 153 (13), 147 (27), 146 (19), 145 (52), 141 (19), 139 (25), 135 (27), 129 (12), 125 (11), 121 (100), 117 (73), 109 (92), 107 (24), 93 (20), 92 (20), 91 (48), 89 (8), 79 (13), 71 (16), 69 (22). — Komponente mit *t<sub>r</sub>* = 27.7 min (**22cαα**): *m/z* (%) = 219 (3), 217 (4), 183 (13), 181 (43), 163 (13), 153 (17), 147 (19), 146 (22), 145 (56), 141 (14), 139 (22), 135 (25), 129 (8), 125 (10), 121 (100), 117 (79), 109 (67), 107 (21), 93 (16), 92 (17), 91 (39), 89 (7), 85 (5), 79 (11), 71 (9), 69 (13).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O (217.2) Ber. C 55.33 H 4.64 Cl 32.66  
Gef. C 55.10 H 4.75 Cl 32.70

(endo + exo)-2,4-Dichlor-1,5-dimethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (**22d**): Aus 1.61 g **13** und 1.01 g (10.5 mmol) 2,5-Dimethylfuran (Aldrich). Das GC/CI-MS zeigte drei Komponenten mit dem MH<sup>+</sup>-Ion von C<sub>9</sub>H<sub>10</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (*m/z* = 221) bei *t<sub>r</sub>* = 16.7, 17.6 und 18.2 min im Verhältnis 4:50:40 an. Eine weitere Komponente bei *t<sub>r</sub>* = 19.1 min (6%) erzeugte das für 2,2,4-Trichlor-1,5-dimethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on erwartete MH<sup>+</sup>-Ion (*m/z* = 255 und Isotopenpeaks). Nach Elution mit 250 ml Dichlormethan erhielt man 2.10 g (95%) Isomerengemisch **22d**. Eine chromatographische Trennung der Isomeren gelang nicht, doch konnte man durch zweimaliges Umkristallisieren aus Petrolether/Ethylacetat (24:1) ein NMR-spektroskopisch reines Stereoisomer (**22dαα**) mit dem Schmp. 114–115°C isolieren: <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.65 (s, 6H, 1- + 5-CH<sub>3</sub>), 4.45 (s, 2H, 2- + 4-H), 6.18 (s, 2H, 6- + 7-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.2 (1- + 5-CH<sub>3</sub>), 69.8 (C-2 + -4), 88.8 (C-1 + -2), 136.0 (C-6 + -7), 191.6 (C-3).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (221.1) Ber. C 49.09 H 4.56 Cl 31.99  
Gef. C 48.90 H 4.56 Cl 32.07

Dem zweiten Stereoisomeren (**22dββ**) können folgende NMR-Signale zugeordnet werden: <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.61 (s, 1- + 5-CH<sub>3</sub>), 3.91 (s, 2- + 4-H), 6.25 (s, 6- + 7-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.7 (1- + 5-CH<sub>3</sub>), 59.9 (C-2 + -4), 85.9 (C-1 + -5), 137.5 (C-6 + -7), 195.7 (C-3).

Umsetzung von 1,1,3-Trichlor-2-propanon (**13**) mit Natrium-2,2,3,3-tetrafluorpropoxid in 2,2,3,3-Tetrafluor-1-propanol in Gegenwart von Isopren: Zu einer Lösung von 1.61 g 90proz. **13** in 10 ml frisch destilliertem Isopren (Merck) ließ man unter magne-



tischem Rühren und Kühlung 10 ml NaTFE-Lösung tropfen. Nach beendeter Reaktion (Neutralitätstest) wurde ein GC/CI-MS angefertigt, welches jedoch kein Cycloaddukt mit Isopren anzeigte. Als einziges Reaktionsprodukt wurde 3-Chlorpropensäure-2,2,3,3-tetrafluorpropylester ( $m/z = 223, 221$ ) nachgewiesen. Ein Ansatz, bei dem das Isopren durch Diethylether ersetzt wurde, wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluens aufgearbeitet. Man isolierte 68 mg unreinen (*Z*)-3-Chlorpropensäure-2,2,3,3-tetrafluorpropylester. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.56$  (t,  $J = 21$  Hz,  $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 5.92 (tt,  $J = 53, J = 4$  Hz,  $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.27 (d,  $J = 8$  Hz, 1-H), 6.87 (d,  $J = 8$  Hz, 2-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 59.8$  (t,  $J = 29.4$  Hz,  $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 109.4 (t,  $J = 36.4$  Hz,  $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), überlagert von einem tt mit Zentrum bei 109.4 ( $J = 250.3, J = 36.2$  Hz,  $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 119.8 (C-2), 135.3 (C-3), 161.7 (C-1). — CI-MS ( $\text{CH}_4$ , 85 eV):  $m/z$  (%) = 223 (28,  $\text{MH}^+$  von  $\text{C}_6\text{H}_5^{37}\text{ClF}_4\text{O}_2$ ), 221 (77,  $\text{MH}^+$  von  $\text{C}_6\text{H}_5^{35}\text{ClF}_4\text{O}_2$ ), 201 (14,  $\text{MH}^+ - \text{HF}$ ), 187 (10), 91 (35), 89 (100,  $\text{MH}^+ - \text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ). — EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 222 (3,  $\text{M}^+$  von  $\text{C}_6\text{H}_5^{37}\text{ClF}_4\text{O}_2$ ), 220 (8,  $\text{M}^+$  von  $\text{C}_6\text{H}_5^{35}\text{ClF}_4\text{O}_2$ ), 91 (32), 89 (100).

8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on: Eine Lösung von 328 mg (1.7 mmol) **22aαα** in 5 ml mit Ammoniumchlorid gesättigtem Methanol wurde mit 1.11 g (17 mmol) Zinkpulver sowie 168 mg (1.7 mmol) Kupfer(I)-chlorid versetzt und bei Raumtemp. magnetisch gerührt. Nach 9 d wurde das unumgesetzte Zinkpulver abfiltriert. Man versetzte das Filtrat mit 30 ml einer 10proz. wäßrigen Lösung des Dinatrium-Salzes von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), schüttelte fünfmal mit je 15 ml Diethylether aus, trocknete die vereinigten Extrakte mit Magnesiumsulfat, engte im Rotationsverdampfer ein und destillierte den Rückstand im Kugelrohr bei 110–130°C/11 Torr. Das Destillat erstarrte bei Raumtemperatur. Ausb. 104 mg (49%) mit Schmp. 37–38°C (Lit.<sup>22</sup>) 38°C). —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.34$  (d,  $^2J_{2,2} = ^2J_{4,4} = 16.8$  Hz, 2n- und 4n-H), 2.76 (dd,  $^2J_{2,2} = ^2J_{4,4} = 16.8$ ,  $^3J_{1,2} = ^3J_{4,5} = 5.1$  Hz, 2x- und 4x-H), 5.04 (d,  $^3J_{1,2} = ^3J_{4,5} = 5.1$  Hz, 1- und 5-H), 6.27 (s, 6- und 7-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 46.7$  (C-2 und -4), 77.2 (C-1 und -5), 133.3 (C-6 und -7), 205.0 (C-3). — CI-MS ( $\text{CH}_4$ , 70 eV):  $m/z$  (%) = 125 (100,  $\text{MH}^+$  von  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ ), 107 (16,  $\text{MH}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ), 83 (63), 81 (12), 79 (14).

Bicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on: Aus 325 mg (1.7 mmol) **22bαα**, 1.11 g (17 mmol) Zinkpulver und 168 mg (1.7 mmol) Kupfer(I)-chlorid wie voranstehend beschrieben; Reaktionszeit 3 h. Ausb. 132 g (65%), im Kugelrohr destilliert bei 120–140°C/11 Torr; Schmp. 100–101°C (Lit.<sup>23</sup>) 100°C). —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.77$  (d,  $^2J_{8,8} = 10.9$  Hz, 8n-H), 2.09 (m, 8x-H); AB-Teilspektrum der Protonen an C-2 und C-4, zentriert bei  $\delta = 2.39$  mit  $\delta_A = 2.34$  (2n- und 4n-H),  $\delta_B = 2.44$  (2x- und 4x-H) und  $J_{AB} = ^2J_{2,2} = ^2J_{4,4} = 17.9$  Hz. Die Linien des A-Teils sind in Triplets aufgespalten, Linienseparation 2.2 Hz; die Linien des B-Teils sind verdoppelt mit  $^3J_{1,2} = ^3J_{4,5} = 3.5$  Hz,  $\delta = 2.91$  (br s mit Aufspaltung, 1- und 5-H), 6.02 (s, 6- und 7-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 38.4$  (C-1 und -5), 41.9 (C-8), 46.5 (C-2 und -4), 135.6 (C-6 und -7), 210.3 (C-3).

Spiro[bicyclo[3.2.1]oct-6-en-8,1'-cyclopropan]-3-on<sup>28</sup>: Aus 760 mg (3.5 mmol) **22cαα**, 2.29 g (35 mmol) Zinkpulver und 346 mg (3.5 mmol) Kupfer(I)-chlorid wie oben beschrieben; nach einer Reaktionszeit von 3 h bei Raumtemp. wurde noch 6 h unter Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt wurde an 80 g Kieselgel mit 700 ml Petrolether/Ethylacetat (10:1) chromatographiert. Nach Abdampfen des Elutionsmittels wurde der Rückstand im Kugelrohr bei 100°C/0.8 Torr destilliert; das Destillat erstarrte: Schmp. 62°C. Ausb. 420 mg (81%). — IR (Film):  $\nu = 3060$   $\text{cm}^{-1}$  (C–H), 1705

(C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.68$  (s, 4H, 2'- und 3'-H), 2.16 (m, 2H, 1- und 5-H), 2.48 (m, 4H, 2- und 4-H), 6.18 (d,  $J = 2$  Hz, 2H, 6- und 7-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.3, 13.5$  (C-2' und -3'), 35.3 (C-1'), 45.3, 46.0 (C-1, -5 und C-2, -4), 136.3 (C-6 und -7), 210.4 (C-3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$  (148.2) Ber. C 81.04 H 8.16

Gef. C 81.17 H 8.13

1,5-Dimethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on<sup>29</sup>: Eine Lösung von 8.50 g (38 mmol) Stereoisomeren-Gemisch **22d** in 200 ml mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gesättigtem Methanol wurde unter Rühren portionsweise mit 40 g (0.61 mol) Zinkpulver versetzt und 18 h gekocht; Aufarbeitung wie oben. Das Rohprodukt wurde im Feinvakuum bei 25–30°C sublimiert, was wegen der hohen Flüchtigkeit mit Verlusten verbunden war. Ausb. 3.75 g (64%) farblos Feststoff mit Schmp. 61–62°C. — IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu = 3030$   $\text{cm}^{-1}$  (C–H), 1710 (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.50$  (s, 6H, 1- und 5- $\text{CH}_3$ ), 2.40 (s, 4H, 2- und 4-H), 5.97 (s, 2H, 6- und 7-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.3$  (1- und 5- $\text{CH}_3$ ), 51.1 (C-2 und -4), 83.7 (C-1 und -5), 136.3 (C-6 und -7), 206.7 (C-3).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$  (152.2) Ber. C 71.03 H 7.95

Gef. C 71.10 H 7.94

- 1) B. Föhlisch, W. Gottstein, R. Kaiser, I. Wanner, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 3005.
- 2) B. Föhlisch, E. Gehrlach, G. Henle, Manuskript in Vorbereitung.
- 3) B. Föhlisch, I. Herrscher, *Chem. Ber.* **119** (1986) 524.
- 4) <sup>4a)</sup> K. Schank, A. Weber, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2188. — <sup>4b)</sup> K. Petrakis, J. Fried, *Synthesis* **1983**, 891.
- 5) Vergleiche die Synthese von 1-Chlor-3-phenoxy-2-propanon: A. Pusino, V. Rosnati, A. Saba, *Tetrahedron* **40** (1984) 1893.
- 6) T. W. Bell, F. Sondheimer, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 217.
- 7) Dasselbe wurde bei der Acetolyse von 1-Chlor-3-phenoxy-2-propanon beobachtet<sup>3)</sup>.
- 8) R. Herter, B. Föhlisch, *Synthesis* **1982**, 976.
- 9) Siehe z. B. <sup>9a)</sup> H. M. R. Hoffmann, K. E. Clemens, R. H. Smithers, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972), 3940. — <sup>9b)</sup> B. Föhlisch, R. Herter, E. Wolf, J. J. Stezowski, E. Eckle, *Chem. Ber.* **115** (1982) 355.
- 10) Übersicht: G. A. Olah, Y. K. Mo in *Carbonium Ions* (G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, Hrsg.), Bd. 5, S. 2135, dort insbesondere S. 2255, Wiley, New York 1976.
- 11) Perchlorallylium-tetrachloroaluminat wurde als persistentes Salz isoliert: R. West, R. T. Kwitowski, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 5280.
- 12) B. Föhlisch, W. Gottstein, R. Herter, I. Wanner, *J. Chem. Res. (S)* **1981**, 246.
- 13) B. Föhlisch, E. Gehrlach, R. Herter, *Angew. Chem.* **94** (1982) 144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 137; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 241.
- 14) B. Föhlisch, E. Gehrlach, B. Geywitz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1815.
- 15) <sup>15a)</sup> K. G. Bowers, J. Mann, A. J. Markson, *J. Chem. Res. (S)* **1986**, 424. — <sup>15b)</sup> J. Mann, H. J. Holland, *Tetrahedron* **43** (1987) 2533.
- 16) Das erwartete 2-Chlor-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on wurde bereits auf anderem Wege synthetisiert: N. Shimizu, M. Tanaka, Y. Tsuno, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1330.
- 17) <sup>17a)</sup> R. C. Elderfield, T. N. Dodd in *Heterocyclic Compounds* (R. C. Elderfield, Hrsg.), Bd. 1, S. 132, Wiley, New York 1950. — <sup>17b)</sup> C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, Hrsg.), Bd. 4, S. 129, Pergamon Press, Oxford 1984.
- 18) C. Rappe, *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 31.
- 19) <sup>19a)</sup> G. Rutz, *Dissertation*, Univ. Breslau, 1933; zitiert nach *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, 4. Auflage, 3. Ergänzungswerk, Bd. 1, S. 2751, Springer, Berlin 1959. — <sup>19b)</sup> K. Andersson, Ch. Rappe, S. Atuma, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 1713.
- 20) <sup>20a)</sup> B. A. Geller, I. G. Khaskin, L. K. Skrutovs, I. V. Migaichuk, G. K. Rudnev, I. S. Shumilov-Karabutoy, *J. Applied Chem. (USSR)* **54** (1981) 2476; *Engl. Transl.* **1982**, 2184. — <sup>20b)</sup> G. A. Begunov, A. S. Semenikhina, I. S. Shumilov-Karabutoy, G. K. Rudnev, I. V. Migaichuk, I. G. Khaskin, *Zh. Anal. Khim. (USSR)* **37** (1982) 2235; *Engl. Transl.* **1983**, 1728.



- <sup>21)</sup> B. Föhlisch, E. Gehrlach, J. J. Stezowski, P. Kollat, E. Martin, W. Gottstein, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1661.
- <sup>22)</sup> A. E. Hill, G. Greenwood, H. M. R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 1338.
- <sup>23)</sup> N. A. LeBel, R. J. Maxwell, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 2307.
- <sup>24)</sup> E. Stahl, *Dünnschichtchromatographie*, 2. Aufl., S. 854, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1967.
- <sup>25)</sup> F. M. Menger, C. Lee, *J. Org. Chem.* **44**, (1979) 3446.
- <sup>26)</sup> H. Firouzabadi, E. Ghaderi, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 839.
- <sup>27)</sup> <sup>27a)</sup> R. Ya. Levina, N. N. Mezentsova, O. V. Lebedev, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **25** (1955) 1055. — <sup>27b)</sup> B. F. Hallam, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 646.
- <sup>28)</sup> Versuch von Herrn U. Wustmann im Organisch-chemischen Praktikum für Fortgeschrittene, 1988.
- <sup>29)</sup> Versuch von Herrn M. Kneer im Organisch-chemischen Praktikum für Fortgeschrittene, 1988.

[40/88]