

5,20 s (2H, 2 N—CH—N); 5,21 s (1H, austauschbar); 5,24 s (1H, austauschbar); 5,51 s (1H, austauschbar); 6,98 s (vermutlich  $>CH-OAc$ ); 6,6–7,2 b (6H); 7,64 d ( $J = 7,5$  Hz, 1H); 7,92 d ( $J = 7,5$  Hz, 1H).

CD. [ $\lambda_{max}$  ( $\Delta\epsilon$ ): Schulter bei 205 (+21), 238 (+87,9), 274 (–2,5), 305 (+18,0), 375 (–0,7) (in Äthanol).

Molekulargewicht: Gef. 839 (vaporometrisch in  $CH_2Cl_2$ ). Zur Analyse 1 Std. bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{36}H_{34}N_6O_{11}S_4$ (854,96)	Ber. C 50,6 Gef. „ 49,9	H 4,0 „ 3,9	N 9,8 „ 9,4	O 20,6 „ 19,5	S 15,0% „ 15,0%
--	----------------------------	----------------	----------------	------------------	--------------------

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Hauser, H. P. Weber & H. P. Sigg, *Helv.* 53, 1061 (1970).
- [2] A. D. Argoudelis, *J. Antibiotics* 25, 171 (1972).
- [3] H. Minato, M. Matsumoto & T. Katayama, *Chem. Commun.* 1971, 44.
- [4] J. W. Emsley, J. Feeney & L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford (1966); D. M. Grant & E. G. Paul, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 2984 (1964); D. K. Dalling & D. M. Grant, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 6612 (1967).
- [5] M. Christl, H. J. Reichund & J. D. Roberts, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 3463 (1971).
- [6] T. Pehk & E. Lipmaa, *Org. Mag. Resonance* 1971, 679.
- [7] P. C. Lauterbur, *J. chem. Physics* 38, 1415 (1963).
- [8] E. Wenkert, Ch.-J. Chang, A. O. Clause & D. W. Cochran, *Chem. Commun.* 1970, 961.
- [9] H. Stähelin, *Medicina experimentalis* 7, 92 (1962).

### 213. $\alpha$ -Chlor-nitrone I:

#### Darstellung und $Ag^+$ -induzierte Reaktion mit Olefinen

Über synthetische Methoden, 5. (vorläufige) Mitteilung<sup>1)</sup>

von U. M. Kempe, T. K. Das Gupta, K. Blatt, P. Gygax,  
Dorothee Felix und A. Eschenmoser

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(26. VI. 72)

*Summary.* Organic synthesis may be said to be in need of *enophiles*, i.e. reagents that would undergo cycloaddition reactions with any isolated olefinic double bond, in contrast to most of the classical *Diels-Alder* or 1,3-dipolar addition reagents which, as a rule, require activated olefins in order to participate smoothly in cycloaddition processes. This paper introduces  $\alpha$ -chloro-nitrones as precursors of a new class of such reagents; they undergo an  $Ag^+$ -induced reaction with unactivated olefins with great ease to give products considered to result from 1,4-cycloadditions of N-alkyl-N-vinyl-nitrosonium ions to the carbon-carbon double bond (see scheme 2). This process is believed to have a number of synthetic applications, two of them being illustrated in two subsequent communications.

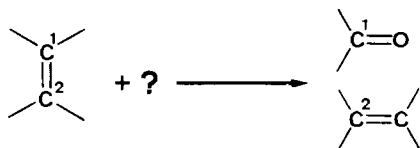
Eine einschneidende Beschränkung der synthetischen Möglichkeiten im Aufbau von Kohlenstoffgerüsten durch die klassische *Diels-Alder* Cycloaddition ist durch die bekannte Tatsache gegeben, dass Olefine mit isolierten, unaktivierten Doppelbindungen sich in der Regel nicht als Dienophile verhalten. Analoges gilt auch für den

<sup>1)</sup> 4. Mitteilung: « $\alpha,\beta$ -Epoxyketon  $\rightarrow$  Alkinon-Fragmentierung II. Thermischer Zerfall der Hydrazone aus  $\alpha,\beta$ -Epoxy-carbonylverbindungen und N-Amino-aziridinen» [1].

im vergangenen Jahrzehnt in voller Breite bekanntgewordenen Reaktionstyp der 1,3-dipolaren Cycloaddition<sup>2)</sup>. Selbstverständlich gibt es Ausnahmen von der Regel [2] [3a]; dennoch ist unverkennbar, dass insbesondere bei der Bearbeitung der *Diels-Alder* Reaktion die Frage nach dem *Dienophil* seit jeher im Vordergrund des Interesses gestanden hat [4]. Uns scheint, dass eine bewusste und gezielte Suche nach *enophilen* Systemen, d. h. solchen, die 1,4- oder 1,3-Cycloadditionen mit *beliebigen isolierten Olefindoppelbindungen* eingehen, den Nutzungsbereich der klassischen Cycloadditionstypen für die organische Synthese beträchtlich zu erweitern vermöchte.

Anstoss zu eigenen Versuchen in dieser Richtung hatte uns das Problem eines Reaktionsentwurfs für die in Schema 1 angedeutete Strukturumwandlung gegeben:

Schema 1



Ein beliebiges Olefin soll Edukt einer Reaktion bzw. Reaktionsfolge sein können, durch welche indirekt eine sozusagen «carboxolytische» Spaltung der olefinischen Doppelbindung herbeigeführt wird. Eine derartige Strukturänderung stünde konstitutionell zwischen der «dioxolytischen» Spaltung von Doppelbindungen durch die klassische Ozonolysereaktion und dem Austausch der Alkylidenreste zweier Doppelbindungen in der Olefin-Metathese [5]; neue<sup>3)</sup> und allgemeine Lösungen dieses Problems würden dem Strukturtyp der Olefine eine erweiterte Rolle beim Aufbau von Kohlenstoffgerüsten zuweisen. Eine solche Zielsetzung führt fast zwangsläufig zur Forderung nach (C-C)-knüpfenden Cycloadditions-Reagenzien, die vorab einmal überhaupt die Fähigkeit besitzen, mit isolierten Olefindoppelbindungen zu reagieren.

Das klassische Vorbild eines Enophils mit praktisch uneingeschränkter Cycloadditionsreaktivität gegenüber Olefindoppelbindungen ist das Ozon. Bei den im Hinblick auf die oben erwähnte Zielsetzung potentiell interessanten Carba-aza Analoga, den Nitronen, ist diese uneingeschränkte Reaktivität bereits nicht mehr vorhanden [7]; die 1,3-Cycloaddition der Nitrongruppierung an isolierte Olefindoppelbindungen scheint dann noch ein präparativ zuverlässiger Prozess zu sein, wenn die Reaktion von der kinetischen und entropischen Hilfestellung der Intramolekularität profitieren kann<sup>4)</sup>. Obwohl der Angriff des Ozons auf die Olefindoppel-

<sup>2)</sup> Als neuere Informationsquellen für präparative Aspekte von Cycloadditionen eignen sich vor allem die Zusammenfassungen der Münchner Schule: «1,3-dipolare Cycloaddition» [2a], «*Diels-Alder* Reaktionen» [3a], «Cycloaddition reactions of Alkenes» [2b], «Cycloadditionen mit polaren Zwischenstufen» [3b].

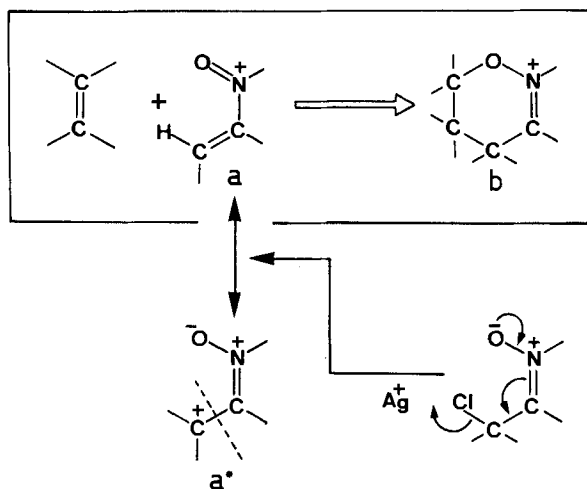
<sup>3)</sup> Nebst klassischen Lösungen *via* dioxolytische Spaltung der Doppelbindung und anschließende partielle Olefinierung besteht die formal attraktive Möglichkeit einer im strukturellen Sinne *direkten* «carboxolytischen» Spaltung von Doppelbindungen durch photochemisch induzierte (2+2)-Cycloaddition einer Carbonylgruppe (*Paternò-Büchi*-Reaktion [6a]), gefolgt von einem bindungsisomeren (2'+2')-Zerfall des Oxetansystems (vgl. z. B. [6b]). Erfahrungsgemäss ist die präparative Realisierung dieses Konzepts bisher auf Spezialfälle beschränkt.

<sup>4)</sup> Vgl. die vom synthetischen Standpunkt aus bemerkenswerten Arbeiten von *N. A. Le Bel et al.* [8a] sowie *W. Oppolzer et al.* [8b].

bindung nach wie vor Gegenstand mechanistischer Diskussionen ist<sup>5)</sup>, erteilt uns dennoch diese Molekel durch ihr extremes Verhalten gegenüber Olefinen [9d] eine zwar einfache, jedoch im vorliegenden Zusammenhang grundsätzliche Lektion: dass nämlich Enophilie vor allem unter solchen 1,3- und 1,4-Cycloadditions-Partnern zu finden sein wird, deren cycloaddierende  $\pi$ -Systeme als Folge hoher Elektronegativität ihrer *p*-Zentren ausgesprochen elektrophil sind. In der Sprache heute gängiger Reaktivitätsmodelle [10] bedeutet dies vor allem relative Tieflage des *symmetrischen, unbesetzten*  $\pi^*$ -Orbitals des Enophils mit Bezug auf das *besetzte, symmetrische*  $\pi$ -Orbital der Olefindoppelbindung; dies ermöglicht – vorzugsweise im Verein mit hoher  $\pi^*$ -Grenzorbitaldichte an zumindest einem der beiden Additionszentren – eine intensivierete bindende ( $\pi_{\text{En}} \rightarrow \pi^*_{\text{Enophil}}$ )  $\rightarrow \sigma_{\text{sym}}$ -Grenzorbital-Wechselwirkung im Übergangszustand des Cycloadditionsprozesses.

Im Bereiche der (2 + 4)-Cycloaddition gibt es bekanntlich jene Fälle, bei welchen man von *Diels-Alder* Reaktionen «mit inversem Elektronenbedarf» spricht [11] [3a]. Es sind indessen nur wenige 1,4-Cycloadditions-Systeme bekannt, die als Enophile im eingangs erwähnten Sinne zu klassifizieren sind<sup>6)</sup>. Nebst z. B. Alkyliden-o-chinonen [12] gehören hiezu vor allem gewisse 1,2,4,5-Tetrazinderivate [3a] [13], die mit iso-

Schema 2



- <sup>5)</sup> Die als Stimulus am Ausgangspunkt unserer eigenen Arbeiten gestandene Vorstellung [9a] [2a], wonach die Spaltung einer Olefindoppelbindung mit Ozon durch die Reaktionssequenz (2+3)-Cycloaddition  $\rightarrow$  bindungsisomere (2'+3')-Cycloreversion zustande komme, ist tatsächlich nur ein grober Ausschnitt aus einem komplexen Spektrum mechanistischer Möglichkeiten (vgl. z.B. [9b]). Die Hypothese, dass der Primärschritt der Reaktion von Ozon mit Doppelbindungen im Normalfall eine 1,3-dipolare Cycloaddition darstellt [2a], scheint uns allerdings auch durch die neuesten experimentellen Befunde [9c] keinesfalls widerlegt zu sein.
- <sup>6)</sup> Hingegen kennt man zahlreiche Systeme, die (2+4)-Cycloadditionen mit sogenannten elektronenreichen Olefinen vom Typ der Enoläther und Enamine, jedoch nicht mit normalen Doppelbindungen eingehen [2b] [3] [4]. Solche Systeme zählen wir nicht zu den hier in Frage stehenden Enophilen.

lierten Olefinen bemerkenswert leicht reagieren und dabei Folgeprodukte einer (2 + 4)-Cycloaddition erzeugen. Der hier verfolgten Zielsetzung am nächsten kommt jedoch der neulich insbesondere von *R. R. Schmidt* [14] [15]<sup>7)</sup> untersuchte Prozess der «Amidomethylierung» von Olefinen [16], bei welchem ausgehend von N-Chlormethyl- oder N-Hydroxymethyl-amiden *in situ* N-Acyl-N-methyleniminium-Ionen erzeugt werden, die sehr leicht mit unaktivierten Olefinen zu 1,4-Cycloaddukten reagieren und die als 1-Oxa-3-azonia-Analoga von 1,3-Dienen als ausgesprochene Enophile anzusprechen sind.

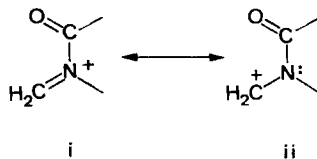
Schema 2 illustriert in abstrahierender Form die arbeitshypothetische Struktur, Entstehungsweise und Reaktivität eines neuen Typs von Enophilen, jenes der N-Alkyl-N-vinyl-nitrosonium-Ionen  $\mathbf{a} \leftrightarrow \mathbf{a}^*$ <sup>8)</sup>.

Experimentell findet man folgendes:  $\alpha$ -Chlor-aldonitrone<sup>9)</sup>, in Lösungsmitteln wie Methylchlorid oder vorzugsweise 1,2-Dichloräthan in Gegenwart von einfachen Olefinen bei  $-20^\circ$  bis  $+40^\circ$  mit Silbertetrafluorborat umgesetzt, liefern nebst AgCl Reaktionsprodukte, die sich von (2 + 4)-Cycloaddukten des Typs **b** ableiten. Nach bisherigen Befunden kann die Reaktion mit isolierten mono-, di-, tri- und tetraalkylierten Olefindoppelbindungen erfolgreich sein; die bei der bisher angewandten Methodik erreichten Ausbeuten liegen zwischen 30 und 85%. Die als reaktive Spezies angenommenen N-Alkyl-N-vinyl-nitrosonium-tetrafluorborate<sup>10)</sup> wurden bisher nicht isoliert; zur Erreichung einer Olefinaddition in den bisher verwendeten Reaktionsmedien werden sie *in situ* in Gegenwart dieser Olefine erzeugt. Dabei ist es für die

7) Wir danken Dr. *R. R. Schmidt*, Universität Stuttgart, für die Überlassung des Manuskripts [15] vor dessen Erscheinen.

8) Die Enophile dieses 1-Oxa-2-azonia-1,3-dien-Systems lässt sich arbeitshypothetisch aus dem klassischen Zweiformelsymbol  $\mathbf{a} \leftrightarrow \mathbf{a}^*$  herauslesen bzw. vermuten: Im Grenzstruktursymbol  $\mathbf{a}^*$  enthält der von  $C^+$  konjugativ getrennte Strukturteil (als Folge der hohen Elektronegativität zweier Zentren) ein an sich stabiles 4- $\pi$ -Elektronensystem, nämlich jenes des isolierbaren Verbindungstyps der Nitronc. Dies muss eine tendenziell geringe Lokalisierungsenergie für den Übergang vom delokalisierten 4-Zentren- $\pi$ -System zum partiell lokalisierten System  $\mathbf{a}^*$  bedeuten und muss – da bei solcher Lokalisation das unbesetzte  $p$ -Orbital von  $\mathbf{a}^*$  mit dem unbesetzten symmetrischen  $\pi^*$ -Grenzorbital des delokalisierten 4-Zentren-Systems korreliert – relative Tieflage des letzteren sowie tendenziell hohe  $\pi^*_{\text{sym}}$ -Dichte am endständigen C-Atom bedingen.

Diese einfache Betrachtungsweise trifft z.B. auch die Verhältnisse in der reaktiven Spezies der «Amidomethylierung» [16] [14] (vgl. **i**  $\leftrightarrow$  **ii**), und sie ist für die Suche nach neuen Enophilen nützlich.



9) In dieser Arbeit beschreiben wir nur Beispiele mit  $\alpha$ -Chlor-aldonitrone. Orientierende Versuche von *M. Petzilka* aus unserem Laboratorium zeigen jedoch, dass auch  $\alpha$ -Chlor-nitrone aus Ketonen eine analoge Reaktion mit Olefinen eingehen. Die Schwierigkeiten zur Reindarstellung solcher Nitrone sind jedoch noch nicht überwunden, und die Cycloadditionsversuche bedürfen einer weiteren Bearbeitung.

10) Ob diese Ionen als entsprechende Vierring-Isomere auftreten können, wird noch zu untersuchen sein.

Additionsausbeute vorteilhaft, pro Äquivalent Olefin ca. 2 Äquivalente des Chlor-nitrons mit einer entsprechenden Menge  $\text{AgBF}_4$  umzusetzen<sup>11)</sup>.

Schema 3 und Tab. 1 orientieren über Ergebnisse und Durchführungsweise der Umsetzung der N-Cyclohexyl-nitrone des  $\alpha$ -Chlor-acetaldehyds und  $\alpha$ -Chlor-propionaldehyds (IIa, b) mit Cyclohexen, 1-Methyl-1-cyclohexen und 1,2-Dimethyl-1-cyclohexen<sup>12)</sup>. In allen bisherigen Versuchen wurden die Cycloadditionsprodukte vorerst als Cyanaddukte III isoliert; diese lassen sich chromatographisch von den Folgeprodukten des Nitronüberschusses leicht abtrennen. Sie fallen in der Regel als Gemisch der beiden epimeren Cyanide an, welches jedoch für die weitere Verwendung

Tabelle 1. Ergebnisse der Umsetzung der N-Cyclohexylnitrone des  $\alpha$ -Chlor-acet- und -propion-aldehyds mit Cyclohexen und Methylcyclohexenen

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausbeuten <sup>13)</sup>		
				I + II $\rightarrow$ III <sup>14)</sup>	III $\rightarrow$ IV	IV $\rightarrow$ III <sup>14)</sup>
a	H	H	H	56	80	95
b	H	H	CH <sub>3</sub>	85	62	96
c	CH <sub>3</sub>	H	H	30	80	96
d	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	52	94	
e	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	76–82	78 <sup>15)</sup>	98

11) Die Notwendigkeit der *in situ*-Erzeugung dieser Ionen bezieht sich auf die hier behandelten Versuche mit den  $\alpha$ -Chlor-aldonitronen IIa–c (vgl. Schemata 3 und 4). S. Shatzmiller hat in unserem Laboratorium kürzlich gefunden, dass das N-Cyclohexyl- $\alpha$ -chlor-butyraldonitron (II, R<sup>3</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) bei ca. –20° mit  $\text{AgBF}_4$  in 1,2-Dichloräthan ein bei dieser Temperatur offenbar stabiles Nitrosonium-Ion liefert.

12) Ausführungsvorschriften:

a) I + IIb  $\rightarrow$  IIIb (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>): Zu einer Lösung von 3,56 mMol  $\text{AgBF}_4$  (über Ätherkomplex [17] gereinigt) und 1,64 mMol Cyclohexen in 10 ml 1,2-Dichloräthan (besseres Lösungsmittel für  $\text{AgBF}_4$  als CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) wird unter N<sub>2</sub> und Lichtausschluss eine Lösung von 3,41 mMol IIb<sup>28)</sup> in 20 ml 1,2-Dichloräthan bei 40° innert 1,5 Std. unter *intensivem* Rühren getropft. Gelbe Reaktionslösung wird von AgCl (Ausb. 95%) abgetrennt und 15 Min. mit Lösung von 5 g KCN in 10 ml H<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur (RT.) geschüttelt. Nach Ausschütteln mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird Rohprodukt an 70 g Alox (Woelm, Akt. V, basisch) chromatographiert. Hexan eluiert teilweise kristallisierendes Nitrilgemisch IIIb (Ausbeute 85%).

Die Umsetzungen mit dem  $\alpha$ -Chlor-acetaldonitron IIa wurden auf analoge Art, jedoch bei 0°, durchgeführt.

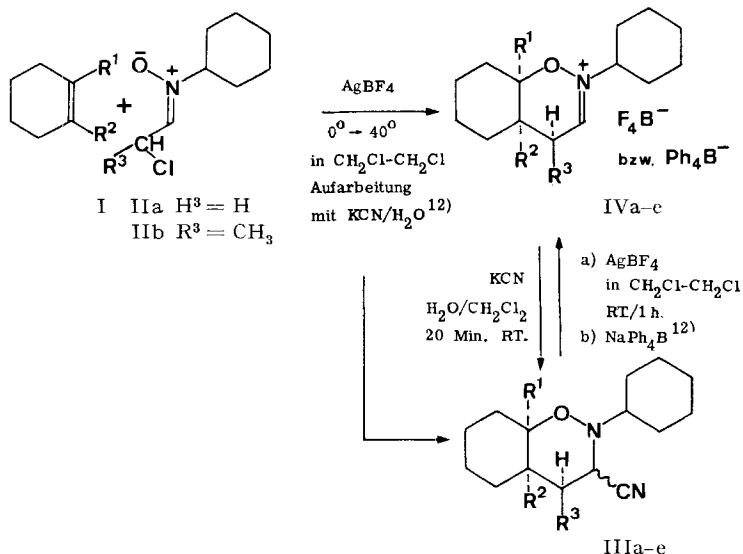
b) III d  $\rightarrow$  IV d (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = H): 2,54 mMol Nitrilgemisch III d in 15 ml 1,2-Dichloräthan werden unter Rühren, Lichtausschluss und Argon bei RT. innert 15 Min. zu Lösung von 2,57 mMol  $\text{AgBF}_4$  in 20 ml 1,2-Dichloräthan getropft. Nach Entfernung des AgCl-Niederschlags (Ausb. 97%) schüttelt man die Lösung 10 Min. mit einer Lösung von 14,5 mMol Natrium-tetraphenylborat (Kalignost) in 40 ml Wasser und schüttelt anschliessend die wässrige Phase dreimal mit je 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aus. Vereinigung und Trocknung (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) der organischen Phasen und Kristallisation des unter Argon gehaltenen Rückstands aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther (ca. 1:7) bei RT.; Ausbeute an gewaschenem (Äther) und HV.-getrocknetem farblosem Kristallinat (Smp. 151°, Zers.) 94%.

13) Ausbeuten in % bezüglich eingesetztem Olefin.

14) Ausbeuten an chromatographiertem Gemisch der beiden am CN-tragenden C-Atom epimeren Cyanaddukte. In den Gemischen III b und III e ist spektroskopisch das Vorliegen geringer Mengen von einem bzw. zwei weiteren Isomeren nachgewiesen.

15) Ausbeute an einmal kristallisiertem Tetraphenylborat, das nach NMR.-Spektrum ( $\delta$  HC = 5,35 und 5,46 ppm) zwei Isomere enthält, die an der  $\alpha$ -Stellung der Iminiumgruppe epimer sind (vgl. das entsprechende Enaminderivat, das sterisch einheitlich ist [19]).

Schema 3

Tabelle 2. Analytische und spektroskopische Daten der Reaktionsprodukte III und IV<sup>16)</sup>

	NMR. δ ppm in CDCl <sub>3</sub>	IR. cm <sup>-1</sup> in CHCl <sub>3</sub>	MS. m/e (%)
IIIa Isomer Smp. 87° <sup>17)</sup>	0,80–2,60 ( <i>m</i> , 21H), 2,60–2,95 ( <i>m</i> , 1H), 3,87–4,08 (2 über- lagerte, quartettoide <i>m</i> , 2H)	2230 <sup>w</sup> (C≡N)	249(8), 248 ( <i>M</i> <sup>+</sup> ) (40), 231(16), 205(16), 203(13), 166(18), 153(38), 149(26) usw., 41(100) (200°)
IIIb Isomer Smp. 115° <sup>18)</sup>	1,0–2,5 ( <i>m</i> , 26H, überlagert von scharfem CH <sub>3</sub> - <i>d</i> bei 1,22 ( <i>J</i> ~ 6)), 2,50–2,90 ( <i>m</i> , 1H), 3,87 (quartettoides <i>m</i> , 1H), 4,00 ( <i>d</i> , <i>J</i> ~ 5, 1H)	2230 <sup>w</sup> (C≡N)	262 ( <i>M</i> <sup>+</sup> ) (20), 219(13), 153(17), 148(16), 137(14), 115(12), 109(100) usw. (60°)
IIIc Isomer Smp 151° <sup>19)</sup>	0,9–1,95 ( <i>m</i> , 25–27H, überlagert von scharfem CH <sub>3</sub> - <i>d</i> bei 1,06 ( <i>J</i> = 7) und 2CH <sub>3</sub> - <i>s</i> bei 1,04 und 1,18), 1,95–2,25 ( <i>m</i> , 1H), 2,50–2,90 ( <i>m</i> , ca. 3H!), 3,90 ( <i>d</i> , <i>J</i> = 5, 1H)	2230 <sup>w</sup> (C≡N)	264(13), 263 ( <i>M</i> <sup>+</sup> -HCN) (100), 248(16), 230(38), 220(13), 192(45), 190(10), 181(11), 180(60), 179(27), 178(25) usw. (200°)

<sup>16)</sup> Für alle hier aufgeführten Verbindungen wurden korrekte Verbrennungswerte erhalten.<sup>17)</sup> Durch teilweise Kristallisation des chromatographierten Epimerengemisches IIIa gewonnen (Äther/Hexan). Das Epimerengemisch kann um 110–120°/0,04 Torr destilliert werden.<sup>18)</sup> Dies ist jenes Isomere, das sich durch chromatographische Auftrennung des Diastereomeren-gemisches (nach NMR.-Spektrum 3 Komponenten) an 500-facher Menge Alox (*Woelm V*, basisch) leicht in reiner Form kristallin gewinnen lässt.<sup>19)</sup> Durch fraktionierende Kristallisation (Äther/Pentan) aus dem chromatographierten Dia- stereomeren-gemisch isoliert.

Tabelle 2. (Fortsetzung)

IVa			
Smp. 137° (Zers.)	0,9–2,0 ( <i>m</i> , 22 H), 2,80–3,20 ( <i>m</i> , 1 H), 3,70 (singulettoides <i>m</i> , 1 H), 5,19 (triplettoides <i>s</i> , <i>J</i> ~ 2, 1 H), 6,8–7,20 ( <i>m</i> , 12 H), 7,40–7,65 (singulettoides <i>m</i> , 8 H) <sup>20)</sup>	1653 <sup>w</sup> (C=N)	Verbr.-Anal.: C <sub>38</sub> H <sub>44</sub> BNO
IVb			
Smp. 130° (Zers.)	0,70 ( <i>d</i> , <i>J</i> = 7,3 H), 0,9–2,0 (nicht aufgelöst, ca. 20 H), 2,7–3,2 (nicht aufgelöst, 1 H), 3,75 (breites <i>s</i> , 1 H), 5,58 ( <i>d</i> , <i>J</i> = 4, 1 H), B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> -Signale wie bei IVa <sup>20)</sup>	1646 <sup>w</sup> (C=N)	Verbr.-Anal.: C <sub>39</sub> H <sub>46</sub> BNO
IVc			
Smp. 149° (Zers.)	0,87 ( <i>s</i> , 3 H), 1,0–2,0 ( <i>m</i> , ca. 20 H), 2,75–3,15 ( <i>m</i> , 1 H), 5,05 (quartettoides <i>m</i> , <i>J</i> = 1,1 H), B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> -Signale wie bei IVa <sup>20)</sup>	1650 <sup>w</sup> (C=N)	Verbr.-Anal.: C <sub>39</sub> H <sub>46</sub> BNO
IVd			
Smp. 152° (Zers.)	0,82 ( <i>s</i> , 3 H), 0,92 ( <i>s</i> , 3 H), 1,0–2,4 ( <i>m</i> , ca. 20 H), 2,7–3,2 ( <i>m</i> , 1 H), 5,02 (triplettoides <i>m</i> , <i>J</i> ~ 3, 1 H), B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> -Signale wie bei IVa <sup>20)</sup>	1660 <sup>w</sup> (C=N)	Verbr.-Anal.: C <sub>40</sub> H <sub>48</sub> BNO

(Überführung in IV-Tetraphenylborat oder Umwandlung in die Lactone (vgl. nachstehende Mitteilung [18]) nicht getrennt werden muss. Zur analytischen und spektroskopischen Charakterisierung gelangten kristallin erhaltene, reine Isomere dieser Gemische. In sämtlichen Fällen konnte man die Iminium-Ionen IV durch Descyanidierung der Cyanidgemische III mit AgBF<sub>4</sub> und anschliessendem Anion-Austausch mit Natriumtetraphenylborat (Kalignost) als kristallisierte Tetraphenylborate isolieren. In vier Fällen wurde nachgewiesen, dass die Cyanidierung der Iminiumgruppe dieser Salze unter den bei der Cycloaddition-Aufarbeitung verwendeten Bedingungen praktisch quantitativ verläuft.

Die Konstitution der Reaktionsprodukte III und IV folgt aus den in Tab. 2 gegebenen analytischen und spektroskopischen Daten, und vor allem auch aus dem Verlauf der in den beiden nachfolgenden Mitteilungen [18] [19] beschriebenen Umsetzungen. Wie das Beispiel mit 1-Methyl-1-cyclohexen und auch das in der nächsten Mitteilung [18] behandelte Verhalten von 1-Hexen, Methylen-cyclohexan und Cyclopentadien zeigen, entspricht der konstitutionelle Verlauf der Anlagerung der N-

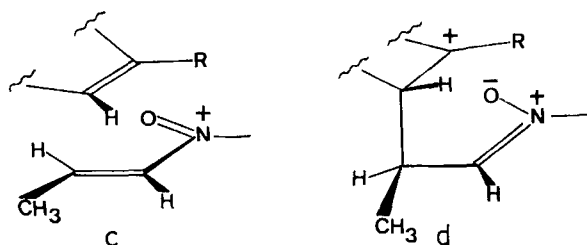
<sup>20)</sup> Alle Protonenresonanzsignale in den NMR.-Spektren der Iminium-Ionen IV in *Deuteriochloroform*, insbesondere die  $\left(\begin{array}{c} + \\ \text{N}=\text{CH} \end{array}\right)$ -Signale um 5 ppm, erscheinen bei überraschend hohem Feld (Abschirmung durch Phenylgruppen des Tetraphenylborat-Anions in Ionenpaaren?). Im NMR.-Spektrum von IVc in *Hexa-deuteriodimethylsulfoxid* liegt das CH<sub>3</sub>-Singulett bei 1,20 ppm (statt bei 0,87 in CDCl<sub>3</sub>), das breite  $\left(\begin{array}{c} + \\ \text{N}-\text{CH} \end{array}\right)$ -Signal um 4,1 (statt um 2,9), und anstelle des Signals bei 5,05 ppm, welches dem  $\left(\begin{array}{c} + \\ \text{N}=\text{CH} \end{array}\right)$ -Proton zuzuschreiben ist, tritt ein solches bei 8,4 ppm auf.

alkyl-N-vinyl-nitrosonium-Ionen an unsymmetrisch substituierte Olefine dem *Markownikoff'schen* Orientierungstyp.

Die Ausbeuten an Cycloadditionsprodukten sind bislang mit dem aus  $\alpha$ -Chlorpropionaldehyd abgeleiteten Nitron IIb deutlich höher als mit jenem aus  $\alpha$ -Chloracetaldehyd<sup>21)</sup>. Dies ist – wie wir glauben – eine Konsequenz der Reagensbildungsstufe<sup>22)</sup> und nicht eine solche des Cycloadditionsschrittes. Im Gegensatz hiezu ist die in den bisherigen Versuchen gering gebliebene Cycloadditionsausbeute des 1-Methyl-1-cyclohexens offenbar Ausdruck der Eigenschaft trialkylierter Olefine, unter den hier verwendeten Reaktionsbedingungen nebst der Cycloaddition auch substitutiv mit  $\alpha$ -Chlor-nitronen zu reagieren<sup>23)</sup>.

Die in kristalliner Form isolierten Iminium-tetraphenylborate IVa-d sind nach Aussage ihrer NMR.-Spektren stereochemisch einheitliche Produkte. Das Kristallisat des trimethylierten Derivats IVc enthält hingegen zwei Epimere im Verhältnis von ca. 1:1; diese Epimerie bezieht sich indessen nicht auf die Ringverknüpfung, sondern auf die Stellung der Methylgruppe  $R^3$  am heterocyclischen Ring (das aus solchem Kristallisat durch Deprotonierung entstehende Enaminderivat ist stereochemisch einheitlich, vgl. Verbindung IIId in [19]). Wir nehmen an, dass sämtliche isolierte Cycloaddukte IVa-e bzw. IIIa-e *cis*-Konfiguration an der Ringverknüpfung aufweisen; bewiesen ist diese Zuordnung bislang für das Cyclohexen-Addukt IVa; das aus ihm *via* IIIa sich ableitende  $\gamma$ -Lactonderivat (vgl. Formel IIIa in [18]) ist das *cis*-Lacton. Dem aus Cyclohexen und  $\alpha$ -Chlor-propionaldonitron IIb sich ableitenden, in kristalliner Form isolierten Iminiumsalz schreiben wir provisorisch die *cis-anti*-Konfiguration IVb ( $R^1 = H$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = CH_3$ ) zu<sup>24)</sup>. Diese Zuordnung entspricht einer sterischen Reaktionskontrolle im Sinne des Formelbildes c (vgl. Schema 4) und

Schema 4



<sup>21)</sup> Diese Erfahrung ist kürzlich durch Versuche von S. Shatzmiller in unserem Laboratorium erweitert worden:  $Ag^+$ -induzierte Addition des  $\alpha$ -Chlor-N-cyclohexyl-butyraldonitrons (II,  $R^3 = CH_2CH_3$ ) an Cyclohexen gelingt in 88proz. Ausbeute.

<sup>22)</sup> Das tiefste Homologe in der Reihe der N-Cyclohexyl-N-vinyl-nitrosonium-Ionen ist vermutlich derart elektrophil, dass es bei seiner Bildung mit anderen Nucleophilen, z.B. mit dem  $\alpha$ -Chlornitron-Edukt zum Teil reagiert. Die Umsetzung von IIa mit ca. 2 Mol-Äqu. Cyclohexen in 1,2-Dichloräthan bei 0° ergab das Cyanidgemisch IIIa in 65% Ausbeute.

<sup>23)</sup> Kürzlich ist in einem anderen Beispiel ein solches Substitutionsprodukt ( $\beta,\gamma$ -ungesättigtes Nitron) in kristalliner Form isoliert worden (Versuche von S. Shatzmiller).

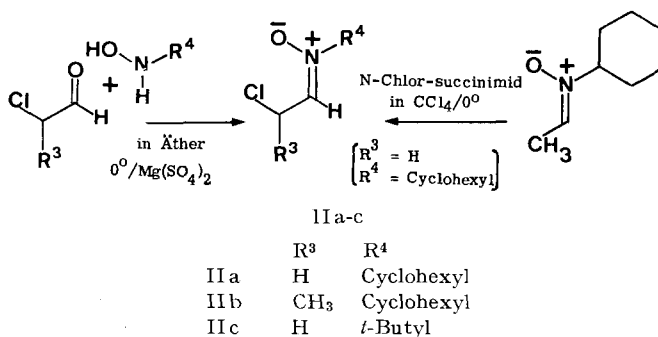
<sup>24)</sup> Das Gemisch der Cyanaddukte IIIb (sowohl aus I + IIb, als auch aus IVb) muss nach NMR.-Spektrum noch ein drittes Diastereomer in geringer Menge enthalten. Ob dieses (C- $CH_3$ )-Epimere bereits bei der Cycloaddition entsteht, oder durch Sekundärepimerisierung des Iminium-Ions IVb gebildet wird, muss experimentell noch abgeklärt werden.



schliesst dabei die plausible Annahme ein, dass das zur Reaktion gelangende N-Cyclohexyl-N-(1-propenyl)-nitrosonium-Ion eine *trans*-konfigurierte (C,C)-Doppelbindung besitzt<sup>25)</sup>. Bei solcher Betrachtungsweise überrascht es nicht, dass die Reaktion des gleichen Nitrosonium-Ions mit 1,2-Dimethyl-1-cyclohexen zwei epimere Cycloadditionsprodukte erzeugt.

Über Darstellung und Eigenschaften der hier erstmals dargestellten  $\alpha$ -Chlor-nitrone orientieren Schema 5 und Tab. 3. Ursprünglich hatten wir den einfachsten Vertreter IIa durch Chlorierung des als kristalline Verbindung bekannten N-Cyclohexyl-nitrons des Acetaldehyds [20] mit N-Chlorsuccinimid in  $\text{CCl}_4$  bereitete und die dabei erhaltenen Lösungen des als sehr labil sich erweisenden  $\alpha$ -Chlor-Derivats IIa direkt für die Cycloadditionsversuche verwendet<sup>26)</sup>. In der Folge hat sich jedoch gezeigt<sup>27)</sup>, dass die beiden einfachsten  $\alpha$ -Chlor-aldonitronen IIa und IIb unter sorgsam kontrollierten Bedingungen aus  $\alpha$ -Chloracetaldehyd-hemihydrat [21] bzw.  $\alpha$ -Chlorpropionaldehyd in kristalliner und bei  $-20^\circ$  haltbarer Form in über 70% Ausbeute dargestellt werden können (Vorschrift vgl.<sup>28)</sup>). Alle hier mitgeteilten Cycloadditionsversuche sind mit diesen isolierten  $\alpha$ -Chlor-nitronen durchgeführt worden. Die Wahl der Hydroxylamin-Komponente war durch die Erfahrung [20] geleitet, dass alipha-

Schema 5



<sup>25)</sup> Wir glauben, dass das entsprechende *cis*-Isomere als Folge einer vermutlich raschen intramolekularen 1,5-(C  $\rightarrow$  O)-Wasserstoffverschiebung wenig Chancen hat, zur Cycloaddition zu gelangen.

<sup>26)</sup> Ausbeute an IIIa bei der Umsetzung mit Überschuss Cyclohexen (ca. 2 Mol-Äqu.) in  $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : ca. 40% bezüglich eingesetztem N-Cyclohexyl-acetaldonitron.

<sup>27)</sup> Versuche initiiert von U. M. Kempe.

<sup>28)</sup> Darstellungsvorschrift für IIb ( $R^3 = \text{CH}_3$ ): Zu einer Lösung von 21,1 mMol frisch destilliertem  $\alpha$ -Chlorpropanal (Sdp.  $82-83^\circ/\sim 700$  Torr; hergestellt in Anlehnung an die in [22] gegebene Vorschrift zur Darstellung von  $\alpha$ -Chlorbutanal) in 100 ml wasserfreiem Äther fügt man unter Rühren innerhalb 2 Std. bei  $0^\circ$  20,0 mMol N-Cyclohexyl-hydroxylamin (*Fluka purum*, Smp.  $140^\circ$ , vgl. [23]) zu. Nach der ersten Std. werden 50 ml Äther, nach der zweiten Std. weitere 50 ml Äther sowie 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben und dann wird eine weitere Std. bei  $0^\circ$  gerührt. Man lässt die Lösung 15 Std. über  $\text{MgSO}_4$  bei  $0^\circ$  stehen, filtriert vom Trocknungsmittel ab und saugt das Lösungsmittel im Eiswasserbad ab. Unter gelindem Erwärmen löst man das Rohprodukt in 10 ml Äther, fügt 25 ml Pentan zu und lässt 2 Std. bei  $0^\circ$  kristallisieren: farblose Kristalle, Smp.  $73-75^\circ$  (Zers.), Ausbeute 79% IIb. Die Kristalle verfärben sich beim Aufbewahren bei RT. gelb. Im Tiefkühlschrank aufbewahren. Kürzlich hat S. Schatzmiller festgestellt, dass das  $\alpha$ -Chlor-N-cyclohexyl-butyraldonitron (II,  $R^3 = \text{CH}_2\text{CH}_3$ , Smp.  $94^\circ$ ) bei RT. völlig stabil ist.

Tabelle 3. *Spektroskopische Eigenschaften der  $\alpha$ -Chlor-aldonitrone IIa-c<sup>28)</sup>*

Smp.	NMR. $\delta$ ppm in CDCl <sub>3</sub>	IR. cm <sup>-1</sup> in CHCl <sub>3</sub>	MS. <i>m/e</i> (%)
IIa 72–75° (Zers.)	1,1–2,4 ( <i>m</i> , 10 H), 3,60–3,95 ( <i>m</i> , 1 H), 4,42 ( <i>d</i> , <i>J</i> = 6,2 H), 6,98 ( <i>t</i> , <i>J</i> = 6,1 H)	1580* (C=N)	177 ( <i>M</i> <sup>+</sup> ) (4), 175(12), 140(17), 126(43), 83(84), 55(100) (36°)
IIb 73–75° (Zers.)	1,0–2,4 ( <i>m</i> , ca. 13 H, überlagert von <i>d</i> bei 1,66 ( <i>J</i> = 7)), 3,50–3,90 ( <i>m</i> , 1 H), 5,28 ( <i>q</i> , <i>J</i> = 7, 1 H), 6,88 ( <i>d</i> , <i>J</i> = 7,1 H)	1576* (C=N)	191 ( <i>M</i> <sup>+</sup> ) (3), 189(7), 154(27), 126(56), 83(74), 55(100) (200°)
IIc <sup>28)</sup> in Lösung (CHCl <sub>3</sub> )	1,50 ( <i>s</i> , 9 H), 4,36 ( <i>d</i> , <i>J</i> = 6,2 H), 6,98 ( <i>t</i> , <i>J</i> = 6,1 H) (schwache Kontaminationssignale um 1,2 mit 4,0 ppm; $\Sigma$ ca. 1/2 H)	1572* (C=N)	

tische N-Cyclohexyl-aldonitrone im Vergleich zu anderen Vertretern gegenüber Dimerisationsreaktionen stabiler sind.

Die bisher beigebrachten experimentellen Daten lassen alle Detailfragen bezüglich des Reaktionsmechanismus der Ag<sup>+</sup>-induzierten Reaktion von  $\alpha$ -Chlor-nitronen mit Olefinen offen; es besteht zur Zeit aber auch kein Anlass, die arbeitshypothetische Formulierung des Reaktionsverlaufs zu korrigieren. Natürlich stellt sich einmal mehr die nachgerade bekannte Frage [2] [3]: «konzertierte (2 + 4)-Cycloaddition oder zweistufiger Additionsprozess?». Zweifellos besitzen die N-Alkyl-N-vinyl-nitrosonium-Ionen die Potenz für sowohl einen konzertierten als auch einen zweistufigen 1,4-Additionsverlauf (vgl. Anmerkung<sup>8)</sup>). Falls sich *Markownikoff*'sche Orientierung und einheitlicher *cis*-Additionsverlauf als generelle Verhaltensweisen der Reaktion bestätigen lassen, so wird dies vor allem präparativ bedeutsam sein; mechanistisch sind diese Reaktionseigenschaften letztlich nicht signifikant. Der Übergangszustand des konzertierten Additionsweges müsste sich in den Bindungsordnungen der beiden Verknüpfungs- $\sigma$ -Bindungen infolge der stark asymmetrischen  $\pi$ -Struktur des 1,4-Addenden dergestalt unterscheiden, dass das System eine tendenziell geringe Lokalisierungsenergie in Richtung auf ein Zwischenprodukt des Typs **d** (vgl. Schema 4) aufweisen würde. Ein solcher Übergangszustand kann durchaus ebenfalls den *Markownikoff*'schen Orientierungstyp bevorzugen. Solange die konformationellen Eigenheiten der beiden Reaktionswege sich nicht in konfigurativen unterschiedlichen Reaktionsprodukten niederschlagen, werden die üblichen mechanistischen Kriterien

<sup>28)</sup> Hergestellt durch Umsetzung von N-*t*-butyl-hydroxylamin [24] und Chloracetaldehyd-hemihydrat [21] in wasserfreiem Äther unter striktem Luftausschluss bei 0° → RT. unter Verwendung von Argon-vorbegegastem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das bei ca. – 20° ausfallende Kristallisat enthält anscheinend nicht die monomere Form des Nitrons (laut NMR. bei ca. – 5° in CDCl<sub>3</sub> oder CCl<sub>4</sub>). Das in Tab. 3 angegebene, bei ca. 30° aufgenommene NMR.-Spektrum ist jenes eines nach Abtrennung des Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernung des Lösungsmittels während 30 Min. bei ca. 30° in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung gehaltenen Rohprodukts. Solches Material wurde für die in [18] erwähnte Cycloaddition verwendet. Das Nitron ist unter Luftausschluss bei ca. – 20° in solcher Lösung (jedoch nicht in Substanz) haltbar.

schwerlich zwischen Ein- und Zweistufigkeit differenzieren können. Übrigens dürfte es einmal mehr verfehlt sein, hier nach dem Mechanismus der Reaktion Ausschau zu halten, denn es ist zu erwarten, dass sowohl Reaktionsmedium als auch Substitutionsart der Olefindoppelbindung einen entscheidenden Einfluss auf die Natur und Stufigkeit des 1,4-Cycloadditionsprozesses haben können.

Wir danken der CIBA-GEIGY AG, Basel, sowie der Firmenich & Cie, Genf, für die Unterstützung dieser Arbeit. Der eine von uns (U.M.K.) dankt für ein Givaudan-Stipendium.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Dorothee Felix, Robert K. Müller, U. Horn, R. Joos, J. Schreiber & A. Eschenmoser, *Helv.* 55, 1276 (1972).
- [2] a) R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 604 (1963); *ibid.*, *Int. Ed.* 2, 565 (1963); b) R. Huisgen, R. Grashey & J. Sauer in «The Chemistry of Alkenes» edited by S. Patai, Interscience, N.Y. 1964, S. 739–953.
- [3] a) J. Sauer, *Angew. Chem.* 78, 233 (1966); *ibid.*, *Int. Ed.* 5, 211 (1966); *Angew. Chem.* 79, 76 (1967); *ibid.*, *Int. Ed.* 6, 16 (1967); b) R. Gompper, *Angew. Chem.* 81, 349 (1969); *ibid.*, *Int. Ed.* 8, 312 (1969).
- [4] Vgl. z.B. J. Hamer, «1,4-Cycloaddition Reactions. The Diels-Alder Reaction in Heterocyclic Synthesis». Academic Press, N.Y. 1967.
- [5] Vgl. N. Calderon, «The Olefin Metathesis Reaction» *Acc. chem. Res.* 5, 127 (1972).
- [6] a) E. Paternò & G. Chieffi, *Gazz. chim. ital.* 39, 341 (1909); G. Büchi, C. G. Inman & E. S. Lipinsky, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 4327 (1954). Zusammenfassungen: D. R. Arnold, *Adv. Photochem.*, Interscience, N.Y., Vol. 6, 301 (1968); N. C. Yang, *Photochem. Photobiol.* 7, 767 (1968). b) D. R. Arnold, R. L. Hinman & A. H. Glick, *Tetrahedron Letters* 1964, 1425; N. C. Yang, *Pure Appl. Chemistry* 9, 591 (1964).
- [7] Vgl. z.B. R. Huisgen, H. Seidl & I. Brüning, *Chem. Ber.* 102, 1102 (1969); R. Huisgen, H. Hauck, H. Seidl & M. Burger, *ibid.* 102, 1117 (1969).
- [8] a) N. A. Le Bel, M. E. Post & J. J. Whang, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3759 (1964); N. A. Le Bel & E. G. Banucci, *J. org. Chemistry* 36, 2440 (1971); b) W. Oppolzer & K. Keller, *Tetrahedron Letters* 1970, 1117, 4313; W. Oppolzer & H. P. Weber, *ibid.* 1970, 1121.
- [9] a) R. Criegee & G. Wenner, *Liebigs Ann. Chem.* 564, 9 (1949); R. Criegee, *ibid.* 583, 1 (1953); R. Criegee, *Rec. chem. Progr.* 18, 111 (1957), und in J. O. Edwards, «Peroxide Reaction Mechanisms», Interscience, N.Y. 1962, S. 29. b) R. W. Murray, «The Mechanism of Ozonolysis», *Acc. chem. Res.* 1, 313 (1968). c) P. R. Story, J. A. Alford, J. R. Burgess & W. C. Ray, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 3042, 3044 (1971); P. R. Story, E. A. Whited & J. A. Alford, *ibid.* 94, 2143 (1972). d) J. P. Wibaut, F. L. J. Sixma, L. W. F. Kampschmidt & H. Boer, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 69, 1355 (1950); J. P. Wibaut & F. L. J. Sixma, *ibid.* 71, 761 (1952).
- [10] K. Fukui, in P. O. Löwdin & B. Pullmann, «Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology», Academic Press, N.Y. 1964, S. 513; K. Fukui, *Fortschr. chem. Forsch.* 15, 1 (1970); R. B. Woodward & R. Hoffmann, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 395 (1965); *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *ibid.*, *Int. Ed.* 8, 781 (1969); L. Salem, *Chemistry in Britain* 1969, 450; O. Eisenstein & Nguyễn Trong Anh, *Tetrahedron Letters* 1971, 1191; R. Sustmann, *ibid.* 1971, 2717, 2721.
- [11] W. E. Bachmann & N. C. Deno, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 3062 (1949); J. Sauer, A. Mielert, D. Lang & D. Peter, *Chem. Ber.* 98, 1435 (1965).
- [12] Vgl. z.B. M. Wakselmann & M. Vilkas, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* 258, 1526 (1964); G. R. Sprengling, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 2937 (1952); K. Hultsch, *J. prakt. Chem.* [2] 158, 275 (1941).
- [13] R. A. Carboni & R. V. Lindsey Jr., *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4342 (1959); M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica & C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.* 95, 2248 (1962); J. Sauer, H. Wiest & A. Mielert, *ibid.* 97, 3183 (1964).
- [14] R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* 77, 218 (1965); *ibid.*, *Int. Ed.* 4, 241 (1965); *Angew. Chem.* 81, 576 (1969); *ibid.* *Int. Ed.* 8, 602 (1969); *Chem. Ber.* 103, 3242 (1970); R. R. Schmidt & R. Machat, *Angew. Chem.* 82, 322 (1970); *ibid.*, *Int. Ed.* 9, 311 (1970).

- [15] R. R. Schmidt, «Polare Cycloadditionen», Angew. Chem. (im Druck).  
 [16] R. Merten & G. Müller, Angew. Chem. 74, 866 (1962); H. Petersen, *ibid.* 76, 909 (1964); *ibid.*, Int. Ed. 3, 871 (1964); W. Seeliger & W. Diepers, Liebigs Ann. Chem. 697, 171 (1966); C. Giordano, G. Ribaldone & G. Bersotti, Synthesis 1971, 92.  
 [17] H. Meerwein, V. Hederich & K. Wunderlich, Arch. Pharm. 291, 541 (1958).  
 [18] T. K. Das Gupta, Dorothee Felix, U. M. Kempe & A. Eschenmoser, Helv. 55, 2198 (1972).  
 [19] P. Gygax, T. K. Das Gupta & A. Eschenmoser, Helv. 55, 2205 (1972).  
 [20] H. Krimm, Chem. Ber. 91, 1057 (1958).  
 [21] K. Natterer, Mh. Chem. 3, 446 (1882).  
 [22] A. Krattiger, Bull. Soc. chim. France [5], 20, 222 (1953); vgl. auch C. R. Dick, J. org. Chemistry 27, 272 (1962).  
 [23] H. Feuer & D. M. Braunstein, J. org. Chemistry 34, 2024 (1969).  
 [24] W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 79, 5739 (1957).

## 214. $\alpha$ -Chlor-nitrone II: Eine Methode zur Darstellung von $\gamma$ -Lactonen aus Olefinen

Über synthetische Methoden, 6. (vorläufige) Mitteilung<sup>1)</sup>

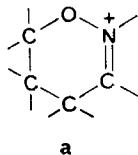
von T. K. Das Gupta, Dorothee Felix, U. M. Kempe und A. Eschenmoser

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(26. VI. 72)

*Summary.* The addition products obtained by the Ag<sup>+</sup>-induced reaction of  $\alpha$ -chloro-aldonitrone with olefins (see preceding communication) can be utilized efficiently for making  $\gamma$ -lactones (see scheme 1).

Durch die in der vorangehenden Mitteilung [1] beschriebene Ag<sup>+</sup>-induzierte Reaktion von  $\alpha$ -Chlor-aldonitronen mit isolierten Olefin-Doppelbindungen ist der Strukturtyp **a** leicht zugänglich geworden.



Von diesen cyclischen Iminium-Ionen aus sind eine ganze Reihe potentieller Strukturänderungen denkbar, deren Begehbarkeit neue präparative Kanäle zum Aufbau von Kohlenstoffgerüsten, ausgehend von Olefinen, freimachen würde. Wir beschreiben hier in vorläufiger Form unsere Versuche über die Umwandlung in  $\gamma$ -Lactone. Die Ergebnisse weisen einen einfachen und offenbar allgemein gangbaren Weg zur Anfügung eines  $\gamma$ -Lactonringes an eine Olefindoppelbindung<sup>2)</sup> (vgl. Schema 1). In der Anfangsphase unserer Untersuchungen hat die Umwandlung in die Lactone zudem als chemischer Strukturbeweis für den Verlauf der  $\alpha$ -Chloronitrone-Olefin-Um-

<sup>1)</sup> 5. Mitteilung: s. [1].

<sup>2)</sup> Über die neulich bekannt gewordene, interessante Methode zur Anfügung von  $\gamma$ -Lactonringen an Doppelbindungen mit Mn<sup>III</sup>-acetat vgl. [2].