

etwa 3,5 g Produkt (20–30 % Ausbeute), das durch präparative Gaschromatographie (2,4 m lange Säule, 10 % Silicon SE-30 auf Gummi) gereinigt wird.

Eingegangen am 27. Juli und 23. November 1967 [Z 659]

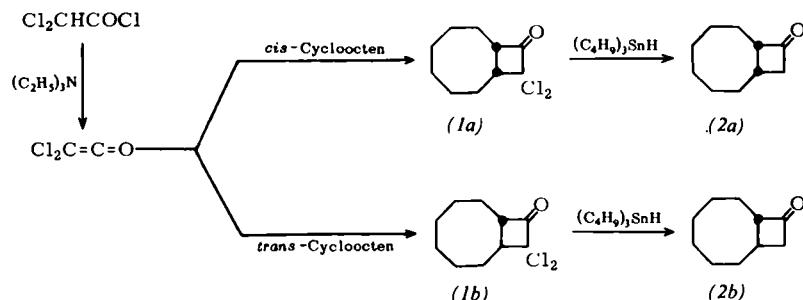
- [1] H. G. Viehe, Angew. Chem. 79, 744 (1967) und dort zitierte Literatur; Angew. Chem. internat. Edit. 6, 767 (1967).
- [2] T. C. Shields, B. A. Loving u. P. D. Gardner, Chem. Commun. 1967, 556.
- [3] M. Ohno, Tetrahedron Letters 1963, 1753, beschrieb ebenfalls die Addition von Dichlorcarben an Alkenylamine.
- [4] T. C. Shields, B. A. Shoulders, J. F. Krause, C. L. Osborn u. P. D. Gardner, J. Amer. chem. Soc. 87, 3026 (1965).

Stereospezifische *cis*-Addition von Dichlorketen an *cis*- und *trans*-Cycloocten

Von R. Montaigne und L. Ghosez^[*]

Dichlorketen reagiert mit Olefinen und Dienen glatt zu 1:1-Cycloaddukten^[1]. Diese dipolare Addition verläuft entweder synchron oder in zwei Stufen. Wir untersuchten die Stereochemie der Reaktion.

Dichlorketen wurde *in situ* aus Dichloracetylchlorid und Triäthylamin bei Raumtemperatur gebildet. Es reagiert mit *cis*-Cycloocten glatt zum *cis*-10,10-Dichlorbicyclo[6.2.0]decan-9-on (*1a*) (Ausbeute 50 %, $K_p = 91^\circ\text{C}/0,4$ Torr, $n_D^{25} = 1,5128$). Aus *trans*-Cycloocten entsteht ebenfalls glatt das *trans*-Isomer (*1b*) (Ausbeute ca. 100 %, $K_p = 79,5^\circ\text{C}/0,2$ Torr, $n_D^{25} = 1,5077$). Gaschromatographisch ließ sich nachweisen, daß jedes der beiden Isomere zu weniger als 4 % mit dem anderen Isomer verunreinigt ist^[2].



Beide Addukte zeigen eine starke Absorptionsbande bei 1805 cm^{-1} , die für ein α,α -Dichlorcyclobutanon spricht. Gestützt werden die angegebenen Strukturen durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (60 MHz; CCl_4 ; Tetramethylsilan als innerer Standard):

(*1a*): $\tau = 6,4$ (1H); 7,07 (1H); 7,75–8,25 (4H); 8,25–8,82 (8H)
 (*1b*): $\tau = 6,63$ (1H); 7,39 (1H); 7,62–9,1 (12 H).

Die Entchlorierung von (*1a*) und (*1b*) mit Tributylzinnhydrid in siedendem Cyclohexan mit Azobisisobutyronitril als Katalysator liefert die entsprechenden Ketone (*2a*) (Ausbeute 56 %, $K_p = 51–52^\circ\text{C}/0,2$ Torr, $n_D^{25} = 1,4859$, $\nu_{\text{C=O}} = 1772\text{ cm}^{-1}$) und (*2b*) (Ausbeute 77 %, $K_p = 59–61^\circ\text{C}/0,3$ Torr, $n_D^{25} = 1,4821$, $\nu_{\text{C=O}} = 1772\text{ cm}^{-1}$).

Die Konfigurationen der Verbindungen (*1a*), (*1b*), (*2a*) und (*2b*) ergeben sich aus einem Vergleich ihrer IR-Spektren

	$\nu_{\text{CH}_2}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	<i>cis</i>	<i>trans</i>
Cycloocten	1469, 1444	1452	
9,9-Dichlorbicyclo[6.1.0]nonan	1470, 1450	1445	
Bicyclo[6.1.0]nonan	1472, 1445	1458	
10,10-Dichlorbicyclo[6.2.0]decan-9-on	1465, 1448	1450	
Bicyclo[6.2.0]decan-9-on	1463, 1447	1452	

zwischen 1400 und 1500 cm^{-1} mit denen des *cis*- und *trans*-Cyclooctens und ihrer Carben-Addukte. Die *cis*-Verbindungen zeigen in diesem Bereich zwei Hauptbanden, während die *trans*-Verbindungen nur eine haben^[3].

Die Reaktion von Dichlorketen mit Olefinen ist also eine *cis*-stereospezifische Cycloaddition^[4]. Da wir in Pentan und Acetonitril die gleichen Resultate erzielten, muß die Stereochemie der Reaktion von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels unabhängig sein.

Aus unseren Ergebnissen folgt:

1. Die Reaktion bietet die Möglichkeit, in zwei Stufen Cyclobutanone zu erzeugen, die die gleiche Konfiguration wie die Ausgangsolefine haben.

2. Sofern kein frei drehbares Zwischenprodukt auftritt, muß die Reaktion in einem Schritt verlaufen. Das zeigt, daß die Auswahlregeln für synchrone Cycloadditionen^[5] nicht ohne weiteres auf Cycloadditionen von Ketenen angewendet werden können.

Eingegangen am 5. Dezember 1967 [Z 695]

[*] R. Montaigne und Prof. Dr. L. Ghosez
 Laboratoire de Chimie Organique Biologique
 Université de Louvain
 96, Naamsestraat, Louvain (Belgien)

[1] H. C. Stevens, D. A. Reich, D. R. Brandt, K. R. Fountain u. E. J. Gaughan, J. Amer. chem. Soc. 87, 5257 (1965); L. Ghosez, R. Montaigne u. P. Mollet, Tetrahedron Letters 1966, 135; R. Montaigne, Dissertation, Universität Löwen 1968.

[2] Die geringe Isomerisierung tritt bei der Aufarbeitung ein. Bei der direkten Enthalogenierung des rohen Reaktionsgemisches mit $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$ entstehen (*2a*) oder (*2b*) mit einer gegenseitigen Verunreinigung von weniger als 1 %.

[3] P. Laroche, Dissertation, Universität Löwen, 1965.

[4] Diphenyl- und Dimethylketen addieren sich stereospezifisch an Enoläther: R. Huisgen, L. Feiler u. G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964); J. C. Martin, V. W. Goodlett u. R. D. Burpitt, J. org. Chemistry 30, 4309 (1965).

[5] R. Hoffmann u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 87, 2046 (1965).

Synthesen mit Dichlorvinylcarbonat als Dieno- und Photocycophil

Von H.-D. Scharf, W. Droste und R. Liebig^[*]

Das bisher unbekannte Dichlorvinylcarbonat (*3*) konnten wir mit guten Ausbeuten auf folgendem Wege darstellen:

