

Fig. 1. Molekülstruktur von If im Kristall; Kernabstände in Å; Standardabweichungen in Klammern. S(1,2)—O(1,2,3,4) 1.423; C—F 1.313 Å; NS(1,2)O 113.1; CS(1,2)O 103.8; CS(1,2)N 102.6; OSO 118.1° (alles Mittelwerte).

**3**, ein amorphes, hydrolyseempfindliches Pulver, ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Zur Charakterisierung von **3** wurden die Salze  $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{NSO}_2^-$  **3a** und  $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2^+\text{NSO}_2^-$  **3b** hergestellt; sie zeigen im Felddesorptions-Massenspektrum<sup>[9]</sup> das Molekülion. – Alle neuen Verbindungen sind durch Elementaranalyse sowie IR-, <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Messungen charakterisiert.

Eingegangen am 24. April 1980.

ergänzt am 8. Juli 1981 [Z 992]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 269-282

- [1] H. W. Roesky, M. Witt, B. Krebs, H. J. Korte, *Angew. Chem.* 91 (1979) 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 415.  
[4] J. Kuyper, K. Vrieze, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 64.  
[9] H. R. Schulten, F. W. Röllgen, *Angew. Chem.* 87 (1975) 544; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 561.

## Effiziente Synthese von 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-onen, präparativ wertvollen [4 + 3]-Cycloaddukten\*\*

Von *Baldur Föhlisch\**, *Eberhard Gehrlach* und *Rolf Herter*

Die durch Cycloaddition von Allylium-2-olaten an Furane zugänglichen Titelverbindungen **2** haben sich als Edukte für den Aufbau von Naturstoffen und biologisch aktiven Analoga bewährt. Die Cycloaddukte mußten jedoch bisher nach aufwendigen Verfahren synthetisiert werden<sup>[2a, 3a, 4, 5, 7]</sup>. Wir fanden nun eine Methode, nach der sich mit wohlfeilen Basen als Hilfsstoffen nicht nur  $\alpha$ -Bromketone, sondern auch die billigeren und weniger zersetzlichen  $\alpha$ -Chlorketone umsetzen lassen.

[\*] Prof. Dr. B. Föhlisch, E. Gehrlach, Dr. R. Herter  
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der  
Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

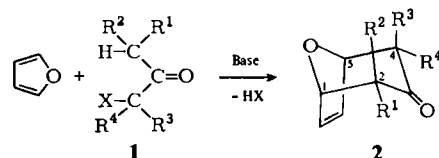
Die  $\alpha$ -Halogenketone **1a–h** reagieren mit Furan in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE), einem sehr schwach nucleophilen Solvens hoher Ionisationskraft, in Gegenwart von Triethylamin oder in situ erzeugtem Natrium-2,2,2-trifluorethanolat zu 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-onen **2** (Tabelle 1).

**Tabelle 1.** 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-one **2** aus  $\alpha$ -Halogenketonen **1** und Furan in TFE/Furan (1:1 v/v) bei Raumtemperatur mit Triethylamin (Verfahren A: Molverhältnis 1:2) oder Natriumtrifluorethanolat (Verfahren B: Molverhältnis 1:1) als Base. Alle Produkte außer **2g** sind bekannt.

Edukt 1	Ver- fahren	Reakt.- zeit	Produkt 2	Ausb. [%]	T [°C/Torr] [a] Fp [°C]
<b>a</b>	A	25 d	<b>a</b>	45	} 120-140/12 41-42
<b>a</b>	B	29 d	<b>a</b>	56	
<b>b</b>	A	5 d	<b>b [b]</b>	77	} 120-140/12 33-35
<b>b</b>	B	6 d	<b>b [b]</b>	80	
<b>c</b>	B	1 d	<b>c = b [b]</b>	93	
<b>d</b>	A	4 d	<b>d</b>	73	} 130-150/12 70-90/0.3 13-16
<b>d</b>	B	3 d	<b>d</b>	91	
<b>e</b>	A	10 d	<b>e = d</b>	68	
<b>f</b>	A	75 min	<b>f</b>	55	70-90/0.001 88-89
<b>g</b>	A	75 min	<b>g [c]</b>	52	90-120/0.001 88-89
<b>h</b>	A	1 d	<b>h</b>	84	60-70/0.002 43-44

[a] Kugelrohrtemperatur. [b] Das Produkt enthält maximal 6% der C-2/C-4-Epimere. Fp von isomerenreinem **2b**: 45–46°C. [c] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.25 (s, 1-H, 5-H), 6.65 (s, 6-H, 7-H); IR (CHCl<sub>3</sub>): 1765 cm<sup>-1</sup> (C=O).

Die Ausbeuten sind gut, die Aufarbeitung ist sehr einfach. Die Bicyclen **2b-f** werden stereoselektiv gebildet. Durch Reduktion von **2f** oder **2g** mit dem Zn/Cu-Paar ist auch das unsubstituierte Keton **2**,  $R^1-R^4=H$ , in guter Ausbeute



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	Cl	<b>e</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Cl
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	Cl	<b>f</b>	Cl	Cl	H	Cl	Cl
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	Br	<b>g</b>	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	<b>h</b>	H	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —	H	Br	

zugänglich.  $\alpha$ -Chlorketone können nicht nur durch Chlorierung von Ketonen hergestellt, sondern auch durch CC-Verknüpfung aufgebaut werden. Dadurch werden der [4 + 3]-Cycloaddition von Allyliden-2-olaten neue Anwendungen in der Synthese erschlossen.

Eingegangen am 21. April 1981 [Z 993]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 241-249

- [2] a) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 85 (1973) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 819.
- [3] a) H. Takaya, S. Makino, Y. Hayakawa, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1755.
- [4] J. Mann, A. A. Usmani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1119.
- [5] H. Sakurai, A. Shirata, A. Hosomi, *Angew. Chem.* 91 (1979) 178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 163.
- [7] H. M. R. Hoffmann, J. Matthei, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3837.