

Fig. 1. Molekülstruktur von **1f** 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 $\text{Ph}_3\text{P}^+ \text{NSO}_2^-$ 3a und $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2^+ \text{NSO}_2^-$ 3b hergestellt; sie zeigen im Felddesorptions-Massenspektrum^[19] das Molekülion. - Alle neuen Verbindungen sind durch Elementaranalyse sowie IR-, ^1H - und ^{19}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. Kuypers, 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 müssten jedoch bisher nach aufwendigen Verfahren synthetisiert werden^[2a, 3a, 4, 5, 7]. Wir fanden nun eine Methode, nach der sich mit wohlfeilen Basen als Hilfsstoffen nicht nur α -Bromketone, sondern auch die billigeren und weniger zersetzbaren α -Chlorketone umsetzen lassen.

[*] Prof. Dr. B. Föhlich, 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.

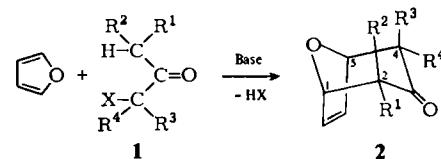
Die α -Halogenketone **1a-h** reagieren mit Furan in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE), einem sehr schwach nucleophilen Solvens hoher Ionisationskraft, in Gegenwart von Triethylamin oder in situ erzeugtem Natrium-2,2,2-trifluorethanolat zu 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-onen **2** (Tabelle 1).

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

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

[a] Kugelrohrtemperatur. [b] Das Produkt enthielt maximal 6% der C-2/C-4-Epimere. Fp von isomerenreinem 2b: 45–46°C. [c] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.25$ (s, 1-H, 5-H), 6.65 (s, 6-H, 7-H); IR (CHCl_3): 1765 cm^{-1} (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 ¹	R ²	R ³	R ⁴	X		R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X
a	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	e	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Cl
b	CH ₃	H	H	CH ₃	Cl	f	Cl	Cl	H	Cl	Cl
c	CH ₃	H	H	CH ₃	Br	g	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
d	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Cl	h	H	—(CH ₂) ₃ —	H		Br

zugänglich. α -Chlorketone können nicht nur durch Chloration von Ketonen hergestellt, sondern auch durch CC-Verknüpfung aufgebaut werden. Dadurch werden der [4 + 3]-Cycloaddition von Allylium-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.