

## Stereoselektive Bildung von Halbacetalen des *cis*-2,3-Dimethylcyclopropanons aus 2-Halogen-3-pentanonen. [4 + 3]-Cycloadditionen an konjugierte Dien-Systeme

Baldur Föhlisch\*, Eberhard Gehrlach<sup>1)</sup>, John J. Stezowski, Petra Kollat,  
Eveline Martin und Wolfgang Gottstein

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

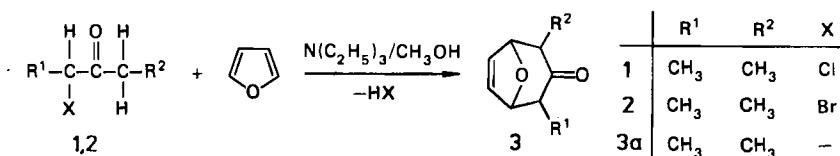
Eingegangen am 28. Oktober 1985

2-Chlor- und 2-Brom-3-pantanone (1, 2) reagieren in Methanol, Ethanol und 2-Propanol mit den entsprechenden Natriumalkoxiden hochstereoselektiv zu Halbacetalen des *cis*-2,3-Dimethylcyclopropanons (4αα – 4αα). Das Benzoat von 4αα wurde durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. *cis*-2,3-Dimethylcyclopropanon kann durch Aldoladdition mit Malonsäure-dimethylester abgefangen werden. Es erleidet eine disrotatorische retro-elektrrocyclische Ringöffnung zu einem W-konfigurierten Allylum-2-olat (Oxallyl) 10, welches hochstereoselektive [4 + 3]-Cycloadditionen mit Isopren, (E)-1,3-Pentadien, Furan und 2-Methylfuran eingeht. Mit Methanol und 2,2,2-Trifluoroethanol entstehen die 2-Alkoxy-3-pantanone. *N*-Methylpyrrol wird in 2-Stellung oxoalkyliert.

### Stereoselective Formation of *cis*-2,3-Dimethylcyclopropanone Hemiacetals from 2-Halo-3-pantanones. – [4 + 3] Cycloadditions with Conjugated Diene Systems

2-Chloro- and 2-bromo-3-pantanone (1, 2) react in methanol, ethanol, and 2-propanol with the corresponding sodium alkoxides in a highly stereoselective manner to provide the hemiacetals of *cis*-2,3-dimethylcyclopropanone (4αα – 4αα). The benzoate of 4αα was characterized by an X-ray crystal structure determination. *cis*-2,3-Dimethylcyclopropanone can be trapped by an aldol type addition with dimethyl malonate. It undergoes a disrotatory retro-electrocyclic ring opening to form a W-configured allylum-2-olate (oxallyl) 10 which combines with isoprene, (E)-1,3-pentadiene, furan, and 2-methylfuran in highly stereoselective [4 + 3]cycloadditions. With methanol and 2,2,2-trifluoroethanol, the 2-alkoxy-3-pantanones are formed. *N*-Methylpyrrol is oxoalkylated at the 2-position.

2-Chlor- oder 2-Brom-3-pantanone (1, 2) und einige andere α-Halogenketone reagieren mit Furan in methanolischer Lösung in Gegenwart von Triethylamin zu 8-Oxa-bicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-onen (3). Diese Produkte lassen sich durch [4 + 3]-Cycloaddition einer Allylum-2-olat(„Oxallyl“)-Zwischenstufe, eines 2-Hydroxyallylum-Ions oder eines Cyclopropanons erklären<sup>2,3)</sup>.



Ohne Furan entsteht bei der Solvolysen von **1** oder **2** in mit Triethylamin gepuffertem Methanol 2-Methoxy-3-pentanon als einziges Reaktionsprodukt, ein nicht überraschendes Beispiel nucleophiler Substitution. Die Verfolgung der Reaktion durch GC und GC/CI-MS zeigte jedoch, daß zunächst neben dem Methoxyketon und unumgesetztem Bromid **2** eine weitere Verbindung auftritt, welche dieselbe Molekülmasse wie das Methoxyketon besitzt ( $MH^+ = 117$ , d. h.  $M = 116$ ), aber bei längerer Reaktionszeit verschwindet. Dieses kinetisch instabile Isomere entsteht auch bei der Zugabe von **1** zu methanolischer Natriummethoxid-Lösung; in diesem Falle tritt neben dem Methoxyketon noch eine kleine Menge 2-Methylbutansäure-methylester auf, der offensichtlich durch eine Favorskii-Umlagerung aus 2,3-Dimethylcyclopropanon gebildet wird. Führt man die Reaktion invers durch und vermeidet einen Überschuß an Natriummethoxid, läßt also das Methoxid zur Lösung von **1** oder **2** in Methanol tropfen, so bildet sich die labile Verbindung bei Raumtemperatur und darunter schon nach wenigen Minuten, was bei **1** an der quantitativen Abscheidung von Natriumchlorid leicht zu erkennen ist (Natriumbromid aus **2** löst sich gut in Methanol). Fügt man zu der Lösung Furan, so läßt sich nach 13 Tagen der Bicyclus **3a** in 59proz. Ausbeute isolieren. Aus dem MS und dem chemischen Verhalten kann man ableiten, daß die instabile Zwischenstufe ein Halbacetal des 2,3-Dimethylcyclopropanons sein könnte. Es gelang uns, die labile Verbindung als kristallisierte, bei  $3 - 5^\circ\text{C}$  schmelzende Substanz zu isolieren. Ihr  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigte zu unserer Überraschung nur vier Signale bei  $\delta = 6.61, 20.58, 52.85$  und  $89.20$ ; von den drei möglichen Stereoisomeren **4aa**–**γ** mußte also eines bevorzugt gebildet worden sein<sup>4)</sup>. Um die Struktur sicher zu beweisen, wurde das empfindliche Halbacetal acetyliert und benzooyliert. Zwar zeigten sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des rohen Benzoates kleine Signale, welche stereoisomeren Benzoaten, evtl. **5bβ** oder **5bγ** zugeordnet werden können (Anteil ca. 5%), durch Chromatographie und Kristallisation wurde jedoch ein spektroskopisch reines Benzoat gewonnen, dessen Konfiguration durch Röntgenstrukturanalyse mit *cis*-Stellung der beiden Methylgruppen und *trans*-Stellung der Methoxygruppe bewiesen wurde (Formel **5ba**).

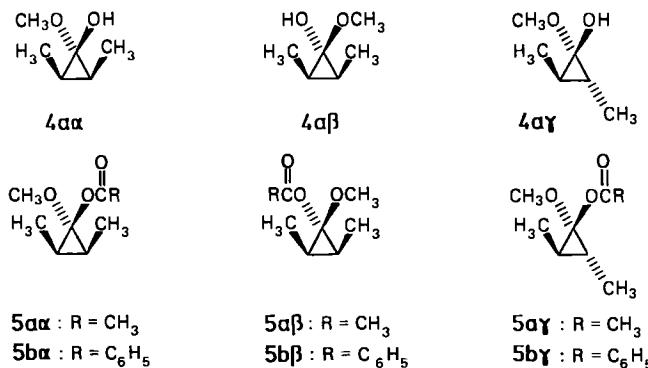


Abbildung 1 zeigt eine Projektion des Moleküls. Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten und die anisotropen Temperaturfaktoren für die C- und O-Atome, Tab. 2 die Atomkoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome. Die wichtig-

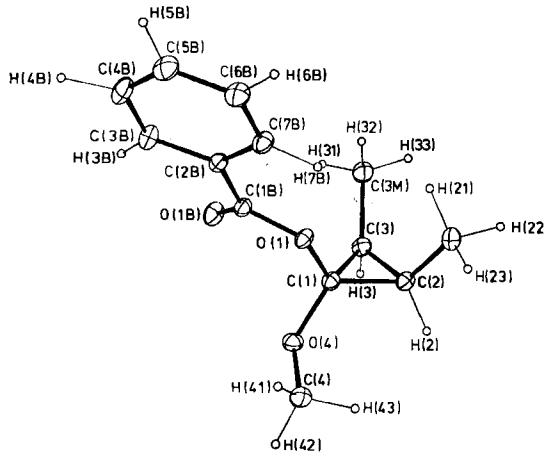


Abb. 1. ORTEP-Plot von **5ba**

Tab. 1. Koordinaten von **5ba** in Bruchteilen der Zellkanten (mit geschätzten Standardabweichungen) und anisotrope Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  für C- und O-Atome. Die Parameter  $U_{ij}$  beziehen sich auf den Ansatz  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + U_{22}k^2b^2 + U_{33}l^2c^2 + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}kla^*c^*)]$

ATOM	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C(1)	.8875(1)	-.1661(2)	1.1532(2)	.059(1)	.039(1)	.051(1)	-.006(1)	.014(1)	-.0009(9)
O(4)	.83519(7)	-.2484(2)	1.1159(1)	.068(1)	.0514(9)	.066(1)	-.0165(8)	.0148(8)	-.0068(8)
C(4M)	.7933(1)	-.2315(3)	1.1872(3)	.063(2)	.097(2)	.077(2)	-.018(2)	.020(1)	.003(2)
C(2)	.9473(1)	-.2265(3)	1.1475(2)	.070(2)	.057(1)	.065(1)	.005(1)	.020(1)	.001(1)
C(2M)	.9944(1)	-.1436(3)	1.1080(3)	.071(2)	.101(2)	.080(2)	-.002(2)	.030(1)	.006(2)
C(3)	.9338(1)	-.1987(2)	1.2669(2)	.061(1)	.057(1)	.058(1)	.000(1)	.016(1)	-.008(1)
C(3M)	.9665(1)	-.0855(3)	1.3492(2)	.073(2)	.088(2)	.056(1)	-.014(1)	.007(1)	-.003(1)
O(1)	.87537(7)	-.0249(1)	1.1292(1)	.0679(9)	.0388(7)	.0437(7)	-.0012(7)	.0126(7)	-.0011(6)
C(1B)	.8608(1)	.0156(2)	1.0143(2)	.060(1)	.051(1)	.044(1)	-.004(1)	.0132(8)	-.0019(9)
O(1B)	.85803(9)	-.0626(2)	.9340(1)	.112(1)	.059(1)	.0483(9)	.002(1)	.0184(9)	-.0100(8)
C(2B)	.84952(9)	.1672(2)	1.0020(2)	.049(1)	.049(1)	.051(1)	.000(1)	.0144(9)	.005(1)
C(3B)	.8639(1)	.2551(2)	1.0984(2)	.068(1)	.049(1)	.056(1)	-.001(1)	.012(1)	-.001(1)
C(4B)	.8547(1)	.3972(2)	1.0831(2)	.074(2)	.048(1)	.079(2)	.001(1)	.018(1)	-.002(1)
C(5B)	.8313(1)	.4503(3)	.9717(2)	.070(2)	.054(1)	.094(2)	.008(1)	.026(1)	.012(1)
C(6B)	.8157(1)	.3631(3)	.8757(2)	.085(2)	.070(2)	.078(2)	.015(1)	.017(1)	.027(1)
C(7B)	.8247(1)	.2212(3)	.8900(2)	.080(2)	.069(2)	.052(1)	.005(1)	.014(1)	.008(1)
C(1")	.3903(1)	.1769(2)	.7333(2)	.059(1)	.041(1)	.052(1)	.002(1)	.016(1)	.0022(9)
O(4")	.33952(7)	.2600(2)	.7215(1)	.065(1)	.0534(9)	.069(1)	.0123(8)	.0166(8)	.0056(8)
C(4M")	.2961(1)	.2511(3)	.6070(2)	.062(2)	.097(2)	.071(2)	.006(2)	.010(1)	.021(2)
C(2")	.4515(1)	.2301(2)	.7993(2)	.063(1)	.055(1)	.062(1)	-.006(1)	.013(1)	.002(1)
C(2M")	.4988(1)	.1431(3)	.8845(2)	.066(2)	.106(2)	.069(2)	.004(2)	.011(1)	.017(2)
C(3")	.4355(1)	.2061(2)	.6654(2)	.061(1)	.058(1)	.057(1)	.000(1)	.017(1)	.011(1)
C(3M")	.4647(1)	.0913(3)	.6128(2)	.083(2)	.088(2)	.074(2)	.009(2)	.038(2)	.004(2)
O(1")	.37688(7)	.0338(1)	.7430(1)	.072(1)	.0407(8)	.0479(8)	-.0030(7)	.0222(7)	.0000(6)
C(1B")	.3638(1)	-.0067(2)	.8439(2)	.058(1)	.054(1)	.046(1)	.003(1)	.0185(9)	.0015(9)
O(1B")	.36369(9)	.0701(2)	.9238(1)	.102(1)	.064(1)	.0588(9)	-.0035(9)	.0367(9)	-.0127(8)
C(2B")	.35040(9)	-.1573(2)	.8428(2)	.049(1)	.052(1)	.049(1)	-.002(1)	.0127(9)	.0057(9)
C(3B")	.3635(1)	-.2459(2)	.7606(2)	.080(2)	.046(1)	.069(1)	-.001(1)	.030(1)	.002(1)
C(4B")	.3524(1)	-.3871(3)	.7655(3)	.085(2)	.056(1)	.091(2)	-.008(1)	.028(2)	-.002(1)
C(5B")	.3279(1)	-.4388(3)	.6505(3)	.084(2)	.064(2)	.098(2)	-.019(1)	.017(2)	.011(1)
C(6B")	.3141(1)	-.3513(3)	.9316(3)	.096(2)	.088(2)	.087(2)	-.027(2)	.034(2)	.022(2)
C(7B")	.3251(1)	-.2096(3)	.9285(2)	.079(2)	.077(2)	.066(2)	-.013(1)	.029(1)	.006(1)

sten Bindungslängen und ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel sind in den Tab. 3 und 4 zusammengefaßt.

Tab. 2. Koordinaten von **5ba** in Bruchteilen der Zellkanten (mit geschätzten Standardabweichungen) und isotrope Temperaturfaktoren  $U$  für die H-Atome. Die Parameter  $U$  beziehen sich auf den Ansatz  $\exp[-8\pi^2 U(\sin\theta/\lambda)^2]$

ATOM	X	Y	Z	U	ATOM	X	Y	Z	U
H(41)	.7691	-.1298	1.171	.14(1)	H(78)	.8129	.1537	.8146	.073(7)
H(42)	.8166	-.2497	1.265	.12(1)	H(41")	.2617	.3256	.6014	.12(1)
H(43)	.7580	-.3029	1.153	.13(1)	H(42")	.3155	.2610	.5327	.12(1)
H(2)	.9422	-.3332	1.117	.085(8)	H(43")	.2701	.1520	.5865	.15(1)
H(21)	1.042	-.1818	1.145	.15(1)	H(2")	.4544	.3359	.8225	.072(7)
H(22)	.993	-.04070	1.126	.10(1)	H(21")	.4953	.03300	.8662	.10(1)
H(23)	.986	-.1524	1.019	.11(1)	H(22")	.4882	.1521	.958	.10(1)
H(3)	.9239	-.2880	1.310	.058(6)	H(23")	.5436	.1677	.8753	.16(1)
H(31)	1.012	-.1199	1.399	.12(1)	H(3")	.4260	.2979	.6105	.074(7)
H(32)	.9380	-.07000	1.404	.14(1)	H(31")	.5115	.1272	.6032	.11(1)
H(33)	.967	.00090	1.303	.10(1)	H(32")	.4729	-.005900	.6656	.14(1)
H(38)	.8793	.2176	1.187	.079(8)	H(33")	.4409	.07410	.5288	.13(1)
H(48)	.8702	.4691	1.159	.12(1)	H(38")	.3795	-.2070	.6837	.12(1)
H(58)	.8245	.5637	.965	.11(1)	H(48")	.3637	-.4618	.7021	.13(1)
H(68)	.7935	.4054	.7868	.11(1)	H(58")	.3224	-.5512	.8669	.16(1)
					H(68")	.2848	-.3882	.993	.16(1)
					H(78")	.3169	-.1345	.990	.096(9)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände von **5ba** in [pm]. In runden Klammern geschätzte Standardabweichungen in der letzten Stelle

C (1)	C (2)	147.9(4)	O (4)	C (4M)	143.4(4)
C (1)	C (3)	148.6(3)	C (18)	O (18)	119.9(3)
C (1)	O (1)	142.2(2)	C (18)	C (2B)	148.6(3)
C (1)	O (4)	137.8(3)	C (2B)	C (3B)	138.3(3)
C (2)	H (2)	108.5(2)	C (2B)	C (7B)	138.6(3)
C (2)	C (2M)	150.1(4)	C (3B)	C (4B)	139.2(3)
C (2)	C (3)	154.3(4)	C (4B)	C (5B)	137.3(4)
C (3)	H (3)	105.4(2)	C (5B)	C (6B)	137.6(4)
C (3)	C (3M)	151.1(3)	C (6B)	C (7B)	138.9(4)
O (1)	C (1B)	136.0(2)			

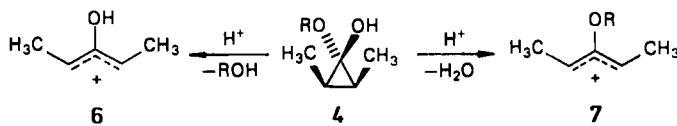
Wir ließen das Bromid **2** auch in Ethanol und 2-Propanol mit den entsprechenden Natriumalkoxiden reagieren: Die 2,3-Dimethylcyclopropanon-halbacetale **4b** und **4c** entstanden ebenfalls in wenigen Minuten. Ihre  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigten, daß wiederum praktisch ausschließlich (im Rahmen der NMR-Nachweisgrenze) die Stereoisomeren **4ba** und **4ca** vorlagen.

Die Cyclopropanon-halbacetale **4** geben sich bereits im GC/MS durch das charakteristische Fragmentierungsmuster der durch chemische Ionisation mit Methan oder Isobutan induzierten Massenspektren (CI-MS) zu erkennen. Das häufigste Bruchstück (Basispeak) entsteht in allen Fällen durch Abspaltung von Alkohol aus dem protonierten Molekül-Ion ( $\text{MH}^+$ ), dessen Peak nicht sehr intensiv ist. Ein zweiter Zerfallsweg ist die Abspaltung von Wasser. Die beiden Fragmente lassen sich sicherlich durch die 2-Alkoxy- bzw. 2-Hydroxyallylium-Ionen-Strukturen **7**, **6** be-

Tab. 4. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel von **5ba** in [°] (mit geschätzten Standardabweichungen)

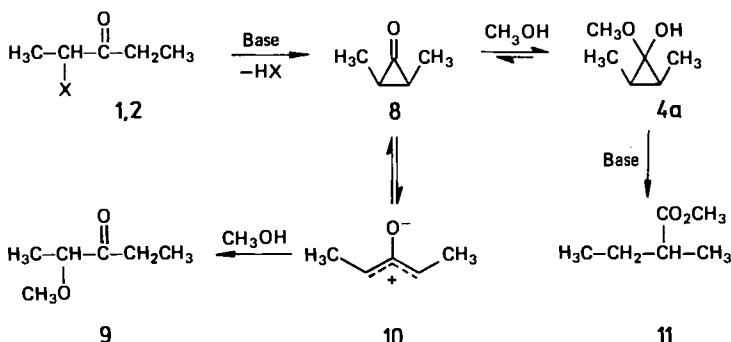
C (2)	C (1)	O (1)	119.3(2)	C (2)	C (3)	C (3M)	121.9(2)		
C (2)	C (1)	C (3)	62.7(2)	H (3)	C (3)	C (3M)	114.4(2)		
C (3)	C (1)	O (1)	114.9(2)	C (1)	O (1)	C (1B)	117.2(2)		
O (4)	C (1)	O (1)	112.5(2)	C (1)	O (4)	C (4M)	113.0(2)		
O (4)	C (1)	C (3)	120.2(2)	O (1)	C (1B)	O (1B)	123.5(2)		
O (4)	C (1)	C (2)	118.7(2)	O (1)	C (1B)	C (2B)	111.6(2)		
C (1)	C (2)	H (2)	111.2(2)	O (1B)	C (1B)	C (2B)	124.9(2)		
C (1)	C (2)	C (2M)	122.7(2)	C (1B)	C (2B)	C (3B)	121.9(2)		
C (1)	C (2)	C (3)	58.9(2)	C (1B)	C (2B)	C (7B)	118.5(2)		
H (2)	C (2)	C (2M)	115.1(3)	C (3B)	C (2B)	C (7B)	119.7(2)		
H (2)	C (2)	C (3)	115.8(2)	C (2B)	C (3B)	C (4B)	120.3(2)		
C (2M)	C (2)	C (3)	121.5(2)	C (3B)	C (4B)	C (5B)	119.8(2)		
C (1)	C (3)	C (2)	58.4(2)	C (4B)	C (5B)	C (6B)	120.1(2)		
C (1)	C (3)	H (3)	114.0(2)	C (5B)	C (6B)	C (7B)	120.5(2)		
C (1)	C (3)	C (3M)	122.2(2)	C (2B)	C (7B)	C (6B)	119.6(2)		
C (2)	C (3)	H (3)	114.6(2)						
O (4)	C (1)	C (2)	H (2)	-3.2(3)	H (2)	C (2)	C (1)	-100.2(2)	
C (3)	C (1)	C (2)	H (2)	108.1(2)	C (2M)	C (2)	C (1)	111.7(3)	
O (1)	C (1)	C (2)	H (2)	-147.1(2)	C (1)	C (2)	C (3)	H (3)	104.1(2)
O (4)	C (1)	C (2)	C (2M)	139.0(2)	H (2)	C (2)	C (3)	H (3)	3.9(3)
C (3)	C (1)	C (2)	C (2M)	-109.7(3)	C (2M)	C (2)	C (3)	H (3)	-144.2(2)
O (1)	C (1)	C (2)	C (2M)	-5.0(3)	C (1)	C (2)	C (3)	C (3M)	-110.7(2)
O (4)	C (1)	C (2)	C (3)	-111.3(2)	H (2)	C (2)	C (3)	C (3M)	149.1(2)
O (1)	C (1)	C (2)	C (3)	104.7(2)	C (2M)	C (2)	C (3)	C (3M)	1.0(3)
O (4)	C (1)	C (3)	C (2)	109.0(2)	C (1)	O (1)	C (1B)	O (1B)	-2.3(3)
O (1)	C (1)	C (3)	C (2)	-111.6(2)	C (1)	O (1)	C (1B)	C (2B)	-179.8(2)
O (4)	C (1)	C (3)	H (3)	3.9(3)	O (1)	C (1B)	C (2B)	C (3B)	11.1(3)
C (2)	C (1)	C (3)	H (3)	-105.1(2)	O (1B)	C (1B)	C (2B)	C (3B)	-168.5(2)
O (1)	C (1)	C (3)	H (3)	143.3(2)	O (1)	C (1B)	C (2B)	C (7B)	-169.9(2)
O (4)	C (1)	C (3)	C (3M)	-140.8(2)	O (1B)	C (1B)	C (2B)	C (7B)	10.5(4)
C (2)	C (1)	C (3)	C (3M)	110.3(3)	C (1B)	C (2B)	C (3B)	C (4B)	177.6(2)
O (1)	C (1)	C (3)	C (3M)	-1.3(4)	C (7B)	C (2B)	C (3B)	C (4B)	-1.4(4)
O (4)	C (1)	O (1)	C (1B)	-69.9(3)	C (1B)	C (2B)	C (7B)	C (6B)	-177.8(2)
C (2)	C (1)	O (1)	C (1B)	76.2(2)	C (3B)	C (2B)	C (7B)	C (6B)	1.3(4)
C (3)	C (1)	O (1)	C (1B)	147.6(2)	C (2B)	C (3B)	C (4B)	C (5B)	.1(3)
O (1)	C (1)	O (4)	C (4M)	-71.9(2)	C (3B)	C (4B)	C (5B)	C (6B)	1.3(4)
C (2)	C (1)	O (4)	C (4M)	141.9(2)	C (4B)	C (5B)	C (6B)	C (7B)	-1.3(5)
C (3)	C (1)	O (4)	C (4M)	68.5(3)	C (5B)	C (6B)	C (7B)	C (2B)	.1(4)

schreiben<sup>5</sup>; ihre hohe thermodynamische Stabilität erklärt, daß das protonierte Halbacetal ( $\text{MH}^+$ -Ion) im Massenspektrometer leicht zerfällt, sein Peak daher wenig intensiv ist. Sekundäre Bruchstücke werden aus dem Hydroxallylium-Ion **6** durch Abspaltung von Kohlenmonoxid oder Wasser und aus **7** durch Abspaltung von Alkohol gebildet. – Das Acetat und das Benzoat des Cyclopropanon-halbacetals (**5aa**, **5ba**) verhält sich im CI-MS ganz ähnlich; anstelle des Wassers wird Essigsäure bzw. Benzoesäure abgespalten.



<b>4</b>	<b>aα</b>	<b>bα</b>	<b>cα</b>	<b>d</b>
R   CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>				

Das Halbacetal **4a** reagiert mit Methanol in Gegenwart von Triethylamin zum 2-Methoxy-3-pantanen (**9**) als einzigem Produkt ab. Durch eine unmittelbare intramolekulare Umlagerung kann diese Reaktion wohl kaum erklärt werden, sondern wir müssen ein Gleichgewicht zwischen dem Halbacetal **4a** und dem Dimethylcyclopropanon (**8**) annehmen<sup>6</sup>. Da ein direkter nucleophiler Angriff von Methanol an den Kohlenstoffatomen C-2 und C-3 unwahrscheinlich und ohne Vorbild ist, schließen wir, daß das Oxallyl **10** (siehe unten) eine weitere Zwischenstufe ist, welche an den allylischen Termini angegriffen wird.



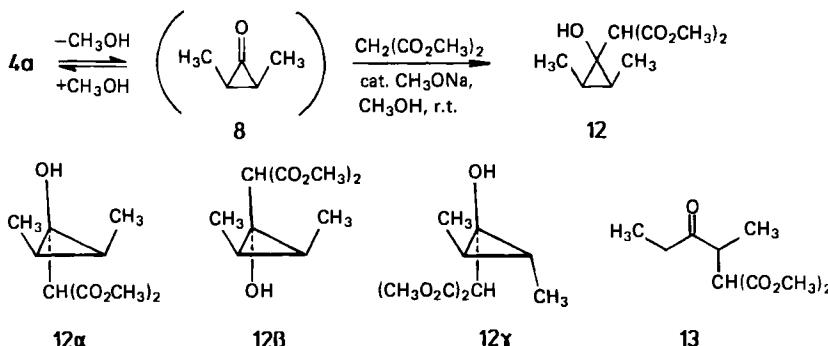
Daß das Halbacetal **4a** im Gleichgewicht mit 2,3-Dimethylcyclopropanon steht, konnten wir durch ein Abfangexperiment beweisen: Wenn man aus **2** erzeugtes **4a** in situ (Methanol) mit Malonsäure-dimethylester in Gegenwart einer katalytischen Menge Natriummethoxid reagieren läßt, erhält man das erwartete<sup>7</sup> „Aldoladdukt“ **12**. Auch diese Reaktion ist hochselektiv; im GC/CI-MS konnten neben dem Solvolyseprodukt **9** drei Produkte der Summenformel  $C_{10}H_{16}O_5$  im Verhältnis 1 : 98 : 1 nachgewiesen werden. Das Hauptprodukt zeigte nur 6  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen, so daß eines der spiegelsymmetrischen Cyclopropane (**12 $\alpha$**  oder **12 $\beta$** ) vorliegen muß. Da der Angriff des Malonsäure-ester-Anions von der weniger behinderten Seite des *cis*-2,3-Dimethylcyclopropanons bevorzugt sein sollte, ist für das „98%-Produkt“ – in Analogie zu **4a $\alpha$**  – die Struktur **12 $\alpha$**  zu fordern.

Die beiden Nebenprodukte konnten nicht isoliert werden. Das mit der kürzesten Retentionszeit muß ein Stereoisomeres von **12 $\alpha$**  sein (**12 $\beta$**  oder **12 $\gamma$** ), da die CI-Massenspektren sehr ähnlich sind. Das im GC zuletzt erscheinende Isomere zeigt jedoch ein anderes Fragmentierungsmuster, woraus wir die Struktur **13** ableiten.

Wie für Carbonsäure-methylester zu erwarten, ist die Abspaltung von Methanol aus dem relativ stabilen (100% Intensität)  $\text{MH}^+$ -Ion dominierender Zerfallsweg von **13**. Die Cyclopropane **12** zerfallen jedoch – in Analogie zu **4** – nach Protonierung am Estercarbonylsauerstoff unter Abspaltung von Malonsäure-dimethylester (vermutlich in der Enolform) zum 2-Hydroxyallyl-Kation **6** ( $m/z = 85, 100\%$ ).

Mit 2,2,2-Trifluorethanol/Natrium-2,2,2-trifluorethoxid wird aus dem Bromketon **2** das Bromid-Ion deutlich langsamer abgespalten als in Methanol oder Ethanol. Das entsprechende Trifluorethylhalbacetal **4d** konnte jedoch nur mittels GC/CI-MS durch das charakteristische Fragmentierungsmuster (s. o.) nachgewiesen werden, als man die Reaktion in einem frühen Stadium, in dem **2** noch nicht vollständig reagiert hatte, unterbrach. Nach ca. 14 h war die Reaktion

beendet; als einziges Produkt wurde das  $\alpha$ -Trifluorethoxyketon (**9**,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$  anstatt  $\text{CH}_3\text{O}$ ) identifiziert. Mit Triethylamin als Base dauerte die Solvolysse 44 Stunden.

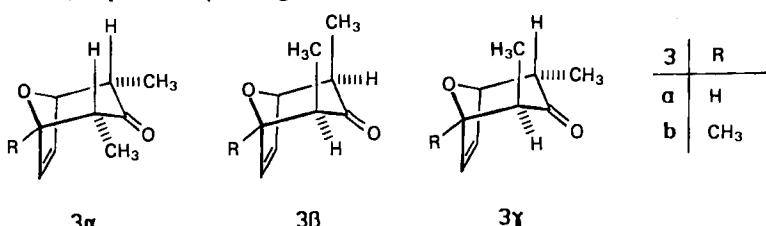


### Cycloadditionen mit 1,3-Dienen

Wie bereits oben erwähnt und in kurzer Form mitgeteilt<sup>2)</sup>, reagieren die  $\alpha$ -Halogenketone **1** oder **2** mit Furan in basischem Methanol zu 2,4-Dimethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]-oct-6-en-3-on (**3a**). Die Bildung des Bicyclus **3a** erfolgt bei Raumtemperatur sehr langsam. Verwendet man Natriummethoxid als Base, so bildet sich zwar das Halbacetal **4a** in rascher Reaktion, aber die Weiterreaktion zu **3a** dauert mehrere Tage. Mit Triethylamin als Base verläuft auch die Bildung von **4a** langsamer, so daß für die präparative Darstellung des Bicyclus **3a** eine etwas lange Reaktionszeit resultiert. Das Methoxyketon **9** tritt als Konkurrenzprodukt auf, doch wäre es wohl für präparative Zwecke nicht verloren, weil es wahrscheinlich in die  $\alpha$ -Halogenketone **1**, **2** zurückverwandelt werden könnte.

Tab. 5 zeigt qualitativ, daß die Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute nicht nur von der Base, sondern auch vom alkoholischen Solvens und der Natur des Halogens (Abgangsgruppe) beeinflußt wird. Besonders rasch und mit hoher Ausbeute wird **3a** in 2,2,2-Trifluorethanol gebildet<sup>8)</sup>. In dem saureren Medium Essigsäure/Furan/Natriumacetat lieferte jedoch **1** selbst nach 5 Monaten keine Spur **3a**.

Bei der Reaktion zu dem Bicyclus **3a** fällt die hohe Stereoselektivität auf: die Methylgruppen an C-2 und C-4 nehmen bevorzugt die *endo*-Position ein (Stereoisomeres **3aa**). In Methanol bilden sich laut Kapillar-GC die beiden Stereoisomeren **3aa** und **3ab** im Verhältnis (97...98):(3...2). Der Anteil des 2-*endo*-4-*exo*-Isomeren **3ay** liegt unter 1%, ist also unter Bedingungen kinetischer Kontrolle sehr gering. In Trifluorethanol/Triethylamin fanden wir eine etwas schlechtere Stereoselektivität: das Produktverhältnis von **3aa**, **3ab** und **3ay** betrug hier 94:5:1.



Tab. 5. Reaktion von 2-Halogen-3-pantanonen (**1**, **2**) mit Furan/Alkohol (1:1 v/v) in Gegenwart von Basen zu 2,4-Dimethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (**3a**) bei Raumtemperatur (ca. 20 °C)

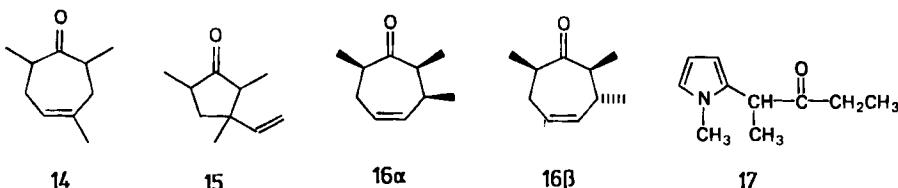
Halogen-keton	Alkohol	Base (Äquivalente)	Reaktions-zeit	Ausbeute an <b>3a</b>
<b>1</b>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> ONa (1)	13 d	59%
<b>1</b>	CH <sub>3</sub> OH	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (2)	77 d	65%
<b>1</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (2)	330 d	70%
<b>1</b>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (2)	738 d	56%
<b>1</b>	tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (2)	sehr langsam	a)
<b>1</b>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH <sup>8)</sup>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (2)	5 d	77% <sup>8)</sup>
<b>1</b>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH <sup>8)</sup>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ONa (1)	6 d	80% <sup>8)</sup>
<b>1</b>	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHONa (1)	101 d	70%
<b>1</b>	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (2)	69 d	60%
<b>2</b>	CH <sub>3</sub> OH	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (1)	7 d	40%
<b>2</b>	CH <sub>3</sub> OH	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (2)	3 d	52%
<b>2</b>	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> (1)	7 d	40%
<b>2</b>	CH <sub>3</sub> OH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1)	7 d	26%
<b>2</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (2)	17 d	82%
<b>2</b>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (2)	17 d	72%
<b>2</b>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH <sup>8)</sup>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ONa (1)	1 d	93% <sup>8)</sup>

a) Nach 135 d betrug laut GC das Verhältnis von **1**:**3a** ca. 84:16.

Cycloaddukte mit Isopren oder 2,3-Dimethyl-1,3-butadien wurden von *Noyori* und Mitarbeitern durch Reduktion von 2,4-Dibrom-3-pantanone mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in Gegenwart der 1,3-Diene erhalten<sup>9)</sup>. Wir fanden jedoch keine Cycloaddukte, als wir versuchten, diese Diene in Methanol mit **2** in Gegenwart von Basen umzusetzen.

2-Methylfuran hingegen ergab mit **2** in Gegenwart von Triethylamin mit 77% Ausbeute den Bicyclus **3b**, laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Gemisch der *endo*-*exo*-Stereoisomeren **3ba** und **3bb** im Verhältnis von ca. 92:8<sup>10)</sup>.

In Trifluorethanol können jedoch auch Isopren und *trans*-1,3-Pentadien mit **2** zur Reaktion gebracht werden. Nach *Noyori* et al. bildet sich aus Isopren das [4 + 3]-Cycloaddukt **14** und das [3 + 2]-Cycloaddukt **15** im Verhältnis ca. 81:19; Konfigurationen wurden nicht festgelegt<sup>9)</sup>. Die Reaktion mit **2** in Trifluorethanol/Triethylamin verläuft dagegen sehr selektiv, indem laut NMR nur *ein* Trimethylcycloheptenon **14** vorliegt. Mechanistische Betrachtungen (siehe unten) lassen das *cis*-2,7-Dimethylderivat erwarten. Im GC/CI-MS des Reaktionsgemisches konnte eine Spur einer zweiten, zu **14** isomeren Verbindung nachgewiesen werden, welche **15** oder ein *cis*/*trans*-Isomeres von **14** sein könnte.



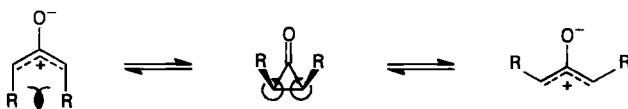
Etwas weniger selektiv war die Reaktion von **2** mit *trans*-1,3-Pentadien in Gegenwart von Natriumtrifluorethoxid. Mittels GC/CI-MS konnten sechs isomere Cycloaddukte im Verhältnis 2:1:1:4:62:30 (Reihenfolge nach steigender Retentionszeit an einer

SE-54-Kapillarsäule) nachgewiesen werden. Die beiden Hauptprodukte konnten lediglich als Gemisch chromatographisch abgetrennt und anhand ihrer Spektren als die an C-3 epimeren Trimethylcycloheptenone **16 $\alpha$**  und **16 $\beta$**  identifiziert werden. Die Nebenprodukte dürften stereoisomere Cycloheptenone oder Propenyl-dimethylcyclopropanone ([3 + 2]-Cycloaddukte) sein.

Durch Reduktion von 2,4-Dibrom-3-pentanon mit NaI/Cu in Gegenwart von *N*-Methylpyrrol in Acetonitril erhielten Hoffmann und Mitarbeiter 2,4,8-Trimethyl-8-azabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on, das zu **3 $\alpha$**  analoge [4 + 3]-Cycloaddukt mit Stickstoffbrücke<sup>11)</sup>. Noyori et al. fanden bei der Reduktion mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> ein Gemisch der 2- und 3-substituierten *N*-Methylpyrrole im Verhältnis von ca. 48:33<sup>9)</sup>. In Trifluorethanol/Triethylamin lieferte *N*-Methylpyrrol mit 2 ebenfalls kein Cycloaddukt, aber ausschließlich das  $\alpha$ -substituierte Pyrrol **17**, eine Reaktion, die auch bei der Dehydrobromierung von 2 mit AgBF<sub>4</sub>/NEt<sub>3</sub> beobachtet wurde<sup>12,13)</sup>.

## Diskussion

Unsere Versuche zeigen, daß bei der basischen Alkoholyse von 2-Halogen-3-pentanon *cis*-2,3-Dimethylcyclopropanon (**8**) und 1,3-Dimethylallylium-2-olat (**10**) als reaktive Zwischenstufen auftreten, welche durch [4 + 3]-Cycloaddition an 1,3-Diene abgefangen werden können. Turro und Mitarbeiter studierten in den sechziger Jahren die [4 + 3]-Cycloaddition von 2-Methyl-, 2,2-Dimethyl-, 2,2,3-Trimethyl- und 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropanon mit Furan und anderen 1,3-Dienen in aprotischen Solventien<sup>14,15)</sup>. Sie kamen zu dem Schluß, daß das Dien nicht unmittelbar mit den Cyclopropanonen reagiert, sondern mit den transienten valenztautomeren „Oxallylen“ in einer  $\pi$ 4s +  $\pi$ 2s-Cycloaddition zusammentritt<sup>14)</sup>. Interessant und experimentell neu ist unser Befund, daß aus dem Halbacetal des *cis*-2,3-Dimethylcyclopropanons (**4aa**) bevorzugt die *endo*-*endo*-substituierten Bicyclen **3 $\alpha$**  neben 2 – 3% *exo*-*exo*-Bicyclen **3 $\beta$**  entstehen. Das Ergebnis steht in Einklang mit der Voraussage von R. Hoffmann, daß die Valenzisomerisierung Cyclopropanon  $\rightleftharpoons$  Oxallyl disrotatorisch erfolgt und sich das Oxallyl in einer konzertierten Reaktion an ein 1,3-Dien 1,4-addieren sollte<sup>16)</sup>. Danach sollte aus *cis*-2,3-Dimethylcyclopropanon ein W-konfiguriertes oder U-konfiguriertes dimethylsubstituiertes Oxallyl hervorgehen; letzteres dürfte jedoch weniger leicht gebildet werden, da im Übergangszustand eine abstoßende Wechselwirkung der beiden Methylgruppen auftritt.



Das auch thermodynamisch stabile<sup>17)</sup> W-konfigurierte Oxallyl kann nun über den kompakten oder gedehnten Übergangszustand<sup>18)</sup> an ein 1,3-Dien cycloaddiert werden: mit Furan führt der erstere zu **3 $\alpha$ a**, der letztere zu **3 $\alpha$ b**. Wie in vielen anderen Fällen<sup>18)</sup> ist auch hier der kompakte Übergangszustand bevorzugt<sup>19)</sup>. Offensichtlich können in Methanol nur die elektronenreichen Diene Furan und 2-Methylfuran mit dem Solvens, das zu **9** reagiert<sup>20)</sup>, in Konkurrenz treten. In dem schwächer nucleophilen Trifluoretha-

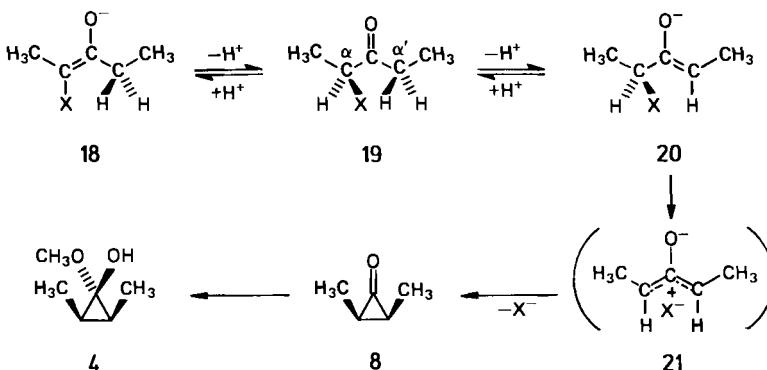
nol können auch normale 1,3-Diene cycloaddiert werden, allerdings mit schlechteren Ausbeuten als Furan.

Die Beschreibung des Oxallyls als „nacktes“ Zwitterion (**10**) ist wahrscheinlich eine starke Vereinfachung. Es ist anzunehmen, daß in protonischen Solventien, vor allem in dem relativ sauren Trifluorethanol ( $pK_a = 12 - 13^{21}$ ), eine Wasserstoffbrücken-Bindung zum Oxallylsauerstoff vorliegt, womit eine enge Beziehung zu dem „echten“ 2-Hydroxyallylum-Ion (**6**) besteht. Die Beschleunigung der Cycloaddition in Trifluorethanol könnte damit erklärt werden, doch sollte man auch berücksichtigen, daß das Gleichgewicht zwischen dem Dimethylcyclopropanon und seinem Halbacetal im Falle des Trifluorethans weiter auf der Ketonsseite liegen und sich rascher einstellen dürfte als in Methanol, da der Trifluoroxyrest in **4d** eine bessere Abgangsgruppe ist als der Methoxyrest in **4a**.

Mit der Beschreibung durch die Struktur **6** wäre die Tatsache vereinbar, daß die Umlagerung von **4a** zu **9** in Methanol durch Säuren beschleunigt wird. In Essigsäure reagiert **4a** in 90 min ausschließlich zu 2-Acetoxy-3-pentanon ab. Auch die Reaktion von **4a** mit Furan scheint durch Zusatz von Trichloressigsäure oder *p*-Toluolsulfinsäure beschleunigt zu werden, doch treten bei höheren Konzentrationen Zersetzungsscheinungen (Dunkelfärbung) auf. Aus diesen qualitativen Beobachtungen möchten wir jedoch keine weiteren Schlußfolgerungen ziehen, sondern der Einfachheit halber die in *Gegenwart von Basen* entstehende reaktive Spezies als Oxallyl **10** betrachten.

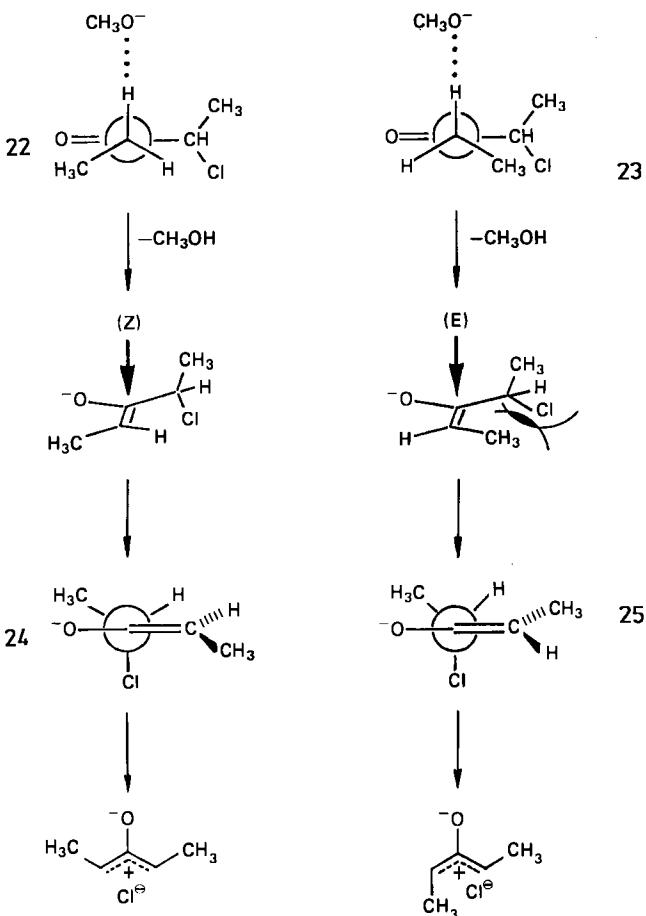
Es bleibt noch die Frage zu beantworten, warum 2-Halogen-3-pentanone mit so hoher Selektivität zum *cis*-2,3-Dimethylcyclopropanon cyclisieren, welches offensichtlich durch Angriff des Methanols von der weniger behinderten „*trans*-Seite“ bevorzugt **4ac** ergibt.

3-Pentanon und seine 2-Halogen-Derivate bevorzugen als stabilste Konformation eine W-Anordnung des Kohlenstoffgerüsts, wobei beide Methylgruppen (C-1 und C-5) eine zum Carbonylsauerstoff ekliptische, d. h. synperiplanare Partialkonformation einnehmen (**19**).<sup>22</sup> Das Halogenatom besetzt die antiklinale (ac) Position. In dieser W-Konformation ist die Lage des  $\alpha'$ -H für die Deprotonierung stereoelektronisch günstig, da die zu lösende C–H- $\sigma$ -Bindung ohne größere Umorientierung in die  $\pi$ -Bindung des Enolats **20** übergehen kann, welche damit die Z-Konfiguration erhält.



Allerdings ist nach dem Curtin-Hammett-Prinzip für die Reaktivität nicht die stabilste Konformation der Edukte entscheidend, sondern der Energieunterschied der ver-

schiedenen möglichen Übergangszustände. Diese haben hier mehr oder weniger Enolat-Charakter. Die Betrachtung von Modellen (22, 23) zeigt jedoch, daß in dem Übergangszustand des zur *E*-Konfiguration führenden Konformeren (23) eine sterische Hinderung zwischen dem 5-Methyl und dem Wasserstoffatom (oder den Substituenten) an C-2 zu erwarten ist ( $A^{1,3}$ -strain) und sich das *E*-Enolat daher weniger leicht bilden wird als im Falle von 22, das zum *Z*-Enolat führt.



Für die Weiterreaktion nach  $S_N1$  zum Dimethylcyclopropanon sollte ein Torsionswinkel von ca.  $90^\circ$  zwischen den C – O- und C – Halogen- $\sigma$ -Bindungen des Halogenenolats 20 optimal sein. Die ac-Partialkonformation in 19 kommt diesem Zustand sehr nahe. Nach der Deprotonierung zum *Z*-Enolat bedarf es nur noch einer geringfügigen Torsion um die C-2/C-3-Bindung, um das Halogenatom in die zum Abgang günstige Position (24) zu bringen. Insgesamt läuft also die Reaktion der 2-Halogen-3-pentanone mit nur kleinen Strukturänderungen ab, möglicherweise nach dem least motion principle<sup>23)</sup>.

Die Tatsache, daß die 2-Halogen-3-pentanone mit Methanol oder Furan nicht unmittelbar zum Methoxyketon **9** bzw. den Bicyclen **3**, sondern zuerst zum Cyclopropanon-(halbacetal) reagieren, könnte als Beweis für einen S<sub>N</sub>2-Ringschluß des Halogenolats **20** gewertet werden. Erfolgt der Ringschluß rascher als Rotation um die C-2/C-3- und C-3/C-4-Bindungen, so wäre die bevorzugte Bildung des *cis*-2,3-Dimethylcyclopropanons erklärt. Der S<sub>N</sub>2-Ringschluß zum Cyclopropanon ist jedoch stereoelektronisch nicht sehr günstig, da dabei eine Torsion um die C=C-Doppelbindung des Enolats erfolgen muß. *Burr* und *Dewar* haben daher postuliert, daß Halogenolate eher zu Oxallylen ionisieren sollten<sup>24)</sup>. Durch kinetische Untersuchung der Methanolysen von  $\alpha$ -Chloralkylbenzylketonen versuchten *Bordwell* und Mitarbeiter einen Beweis zu erbringen<sup>25)</sup>.

Da jedoch die 2-Halogen-3-pentanone mit Methanol oder Furan in Gegenwart von Natriummethoxid nicht unmittelbar zu **9** bzw. **3** reagieren, muß das Oxallyl sehr viel rascher zum Cyclopropanon cyclisieren als es durch externe Reaktionspartner abgefangen wird. Wir postulieren, daß das aus **20** gebildete Oxallyl nicht frei auftritt, sondern in Kontakt mit dem abgehenden Halogenid-Ion als Allylium-Ionenpaar (**21**) vorliegt<sup>26)</sup>. Eine Disrotation des aus *Z*-**20** hervorgehenden W-konfigurierten Oxallyls führt dann zum *cis*-Dimethylcyclopropanon.

Die Frage, ob das Halogenenolat **20** nach intramolekularer S<sub>N</sub>2-Reaktion oder nach S<sub>N</sub>1 via Oxallyl weiterreagiert, wird sich nicht leicht eindeutig beantworten lassen. Eine kinetische Bestimmung des Abgangsgruppen-Verhältnisses  $k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}}$ , der Solvens- und Salzeffekte kann weiterführen. Letztere geben sich in präparativen Untersuchungen schon zu erkennen<sup>27)</sup>. Auch die hohe Reaktivität der 2-Halogencyclopentanone steht mit einer S<sub>N</sub>1-Reaktion in Einklang<sup>2,28)</sup>.

Diese Untersuchung wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und teilweise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* durch Sachbeihilfen gefördert, wofür wir danken. Für die Aufnahme von Gaschromatogrammen, Spektren und Analysen danken wir den Damen und Herren der analytischen Labors. Besonderer Dank gilt Herrn *Keller* für die erstmalige Anfertigung von GC/MS-Analysen und Herrn Prof. *Richter* (Ciba-Geigy, Basel) für Diskussionen dazu. Herrn *R. Utz* danken wir für einige orientierende Versuche.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian T 60, Bruker WP 80, Bruker HX 90E, Bruker CXP 300. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker HX 90E und CXP 300 – stets Tetramethylsilan als innerer Standard. IR-Spektren: Perkin Elmer 457. – Gaschromatographie mit gepackten Säulen: Gerät 5710 A der Firma Hewlett Packard, Flammenionisationsdetektor, OV 101 oder 210 (5%) auf Gaschrom Q, effektive Säulenlänge 2.3 m, Stickstoff als Trägergas; Strömungsgeschwindigkeit 30 ml/min; Gaschromatographie mit Kapillarsäulen: Gerät Carlo-Erba Fractovap GI mit Flammenionisationsdetektor und Integrator, 20-m-Glas-Kapillarsäule, belegt mit SE-52 oder SE 54. – GC/MS-Analysen: Nach *Blum* und *Richter*<sup>29)</sup> modifiziertes Finnigan GC/MS-System, bestehend aus einem Carlo-Erba Fractovap 2151 AC-Spezial Gaschromatograph der Firma Brechbüller AG, Urdorf/Schweiz, mit Doppelsplitter und septumfreier Direkteinspritzung nach *Grob*<sup>30)</sup>, direkt gekoppelt mit einem Finnigan 4023-Massenspektrometer mit Incos-Datensystem 2300. Die Massenspektren wurden durch chemische Ionisation (CI) mit Methan oder Isobutan als Reaktandgas erzeugt. Der Reaktandgas-Druck betrug im allgemeinen 0.2–0.3 Torr, die Temperatur der Ionenquelle 200–220 °C. Schmelzpunkte: Silikonöl-Bad, Gerät Büchi 510, unkorrigiert. Kugelrohr-Destillation: Kugelrohrofen-Gerät GKR-50 der Firma Büchi Laboratoriumstechnik

AG, Flawil/Schweiz. Chemikalien: Methanol wurde durch Kochen mit Magnesiumspänen getrocknet, destilliert und über 3 Å-Molekularsieb aufbewahrt. Ethanol und 2-Propanol wurden mit Calcium entwärstet. 2,2,2-Trifluoroethanol war in „puriss.-Qualität“ (> 99.5%) im Handel erhältlich (Fluka) und wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Triethylamin wurde durch Kochen mit Calciumhydrid getrocknet und unmittelbar vor Gebrauch abdestilliert. Furan und 2-Methylfuran (Merck) wurden mit 5proz. wäßriger Kalilauge geschüttelt, über festem KOH getrocknet und vor Gebrauch abdestilliert.

**2-Chlor-3-pantanone (1)** wurde durch Chlorierung von 3-Pantanone (Merck) mit Sulfurylchlorid nach dem Verfahren von *Wyman* und *Kaufman*<sup>31)</sup> hergestellt. Um die Mehrfach-Chlorierung des 3-Pantanons zu unterdrücken, wurde die zehnfach-molare Menge 3-Pantanone vorgelegt; nach der Reaktion mit dem Sulfurylchlorid wurde das überschüssige 3-Pantanone durch Rektifikation in einer Vigreux-Kolonne als Vorlauf abgetrennt. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.90$  (C-5), 20.29 (C-1), 31.66 (C-4), 58.37 (C-2), 206.13 (C-3). – CI-MS ( $\text{CH}_4$ , 100 eV):  $m/z = 123$  (28%,  $\text{MH}^+$  von  $\text{C}_5\text{H}_9^{37}\text{ClO}$ ), 121 (100%,  $\text{MH}^+$  von  $\text{C}_5\text{H}_9^{35}\text{ClO}$ ), 87 (58%), 85 (42%,  $\text{MH}^+ - \text{HCl}$ ), 69 (37%).

**2-Brom-3-pantanone (2)** wurde nach Lit.<sup>32)</sup> oder Lit.<sup>33)</sup> hergestellt. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.19$  (C-5), 20.16 (C-1), 31.98 (C-4), 47.30 (C-2), 205.04 (C-3).

*Methanolyse von 2-Chlor-3-pantanone (1) oder 2-Brom-3-pantanone (2) in Gegenwart von Triethylamin: 2-Methoxy-3-pantanone (9)*

a) Eine Mischung von 1.21 g (10 mmol) **1** oder 1.65 g (10 mmol) **2**, 20 ml Methanol und 2.02 g (20 mmol) Triethylamin wurde 60 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Das Lösungsmittel wurde über eine 20-cm-Spaltrohrkolonne bis zu 90 °C Badtemp. abdestilliert. Die zurückbleibende gelbe Flüssigkeit wurde mit 10 ml spektralreinem Tetrachlorkohlenstoff versetzt, wobei Triethylamin-hydrochlorid ausfiel. Man ließ das Gemisch im Kühlschrank über Nacht weiter kristallisieren und filtrierte. Das Filtrat enthielt laut GC und  $^1\text{H-NMR}$ <sup>22)</sup> als einzige Komponente (mit einem Anteil von > 1% FID) 2-Methoxy-3-pantanone (**9**). Der Tetrachlorkohlenstoff wurde über die 20-cm-Spaltrohrkolonne abdestilliert; die Masse des Rückstandes (1.185 g) entsprach einer praktisch quantitativen Ausbeute an **9**. – CI-MS ( $\text{CH}_4$ , 100 eV):  $m/z = 117$  (100%,  $\text{MH}^+$  von  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ ), 99 (6%,  $\text{MH}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ), 85 (83%,  $\text{MH}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$ ).

**2,4-Dinitrophenylhydrazone:** Schmp. 127 – 130 °C (aus Ethanol).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_5$  (296.3) Ber. C 48.65 H 5.44 N 18.91 Gef. C 48.73 H 5.51 N 18.94

b) Man bereitete eine Lösung von 165 mg (1 mmol) **2** und 0.2 g (2 mmol) Triethylamin in 2 ml Methanol und ließ das Gemisch verschlossen stehen. Von Zeit zu Zeit wurden einige Tropfen entnommen, mit Diethylether verdünnt und vom ausgefallenen Triethylamin-hydrochlorid abfiltriert. Das Filtrat wurde durch Kapillar-GC (20 m SE 52-Säule, 10 min isotherm bei 50 °C, dann Temperaturprogramm mit 10 °C/min bis 250 °C) und GC/MS untersucht. Neben dem Peak des Eduktes **2** ( $t_{\text{R}} = 24$  min) und 2-Methoxy-3-pantanons **9** ( $t_{\text{R}} = 21$  min) trat ein weiterer Peak bei  $t_{\text{R}} = 22$  min auf, dessen Intensität im Laufe der Zeit abnahm. Nach 21 Tagen war nur noch **9** nachzuweisen.

Die Komponente bei  $t_{\text{R}} = 22$  min zeigte im CI-MS (Reaktandgas  $\text{CH}_4$ ) die für **4aa** (siehe unten) charakteristischen Peaks.

*Umsetzung von 2-Chlor-3-pantanone (1) oder 2-Brom-3-pantanone (2) mit Natriummethoxid in Methanol: 1-Methoxy-c-2,c-3-dimethyl-r-1-cyclopropanol (4aa)*

a) Eine Lösung von Natriummethoxid in Methanol (10 ml,  $c = 1$  mol/l) wurde in ca. 2 min bei Raumtemp. zu 1.21 g (10 mmol) **1** getropft. Nach 10 – 15 min Reaktionszeit zeigte die Lösung neutrale Reaktion (Tüpfeln auf pH-Papier); Natriumchlorid schied sich ab. Man goß das Reak-

tionsgemisch in 100 ml Eiswasser und schüttelte fünfmal mit je 20 ml Dichlormethan aus. Der Extrakt wurde zweimal je 1 h mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde bei 46–60 °C/0.1 Torr in eine auf –5° bis –10 °C gekühlte Vorlage umkondensiert. Ausb. 732 mg (63%) farbloses **4aa**, welches im Tiefkühlschrank kristallin erstarrte. Schmp. ca. 3–5 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.9–1.2 (m, 8H), 3.40 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.76 (s, 1H, OH). Die Intensität des Singulette bei 3.76 nimmt nach Schütteln mit D<sub>2</sub>O ab. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.61 (2-CH<sub>3</sub> und 3-CH<sub>3</sub>), 20.58 (C-2 und C-3), 52.85 (OCH<sub>3</sub>), 89.20 (C-1). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3380 (scharf) und 3580 (breit) (OH), 2960, 2940, 1715, 1635 cm<sup>-1</sup>.

CI-MS (CH<sub>4</sub>, 90 eV): *m/z* = 117 (14%, MH<sup>+</sup> von C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>), 99 (45%, MH<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O), 85 (100%, MH<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH), 67 (23%, MH<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O – CH<sub>3</sub>OH).

b) Zu 12.4 g (75 mmol) **2** ließ man bei 5–10 °C während 30 min 75 ml einer Lösung von Natriummethoxid in Methanol (*c* = 1 mol/l) tropfen. Man ließ noch 5 min bei Raumtemp. röhren, goß 30 ml Eiswasser zu und schüttelte viermal mit Dichlormethan aus (100 ml, 3 × 50 ml). Die vereinigten Dichlormethan-Phasen wurden zweimal je 1 h mit Magnesiumsulfat getrocknet und wie bei a) beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 7.98 g (92%). Die spektroskopischen Daten stimmten mit den unter a) angegebenen überein.

c) Zu einer Natriummethoxid-Lösung aus 0.23 g (10 mmol) Natrium und 10 ml Methanol fügte man 1.33 g (11 mmol) **1** und ließ 24 h bei Raumtemp. röhren. Das ausgefallene Natriumchlorid wurde abfiltriert; das Filtrat wurde durch Kapillar-GC (20 m SE-52-Säule, 25 °C isotherm) und GC/CI-MS untersucht. Neben dem überschüssigen Edukt **1** (*t*<sub>R</sub> = 6.9 min) wurden 2-Methylbutansäure-methylester<sup>34)</sup> (**11**, *t*<sub>R</sub> = 5.2 min), 2-Methoxy-3-pentanon (**9**, *t*<sub>R</sub> = 7.3 min) und das Halbacetal **4aa** (*t*<sub>R</sub> = 11.6 min) identifiziert; die Flächen (% FID) von **11**, **9** und **4aa** standen im Verhältnis 9:50:41.

2-Methylbutansäure-methylester, zum Vergleich nach Lit.<sup>34)</sup> synthetisiert, zeigte folgende spektroskopische Daten: CI-MS (CH<sub>4</sub>, 100 eV): *m/z* = 117 (100%, MH<sup>+</sup> von C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>), 85 (13%, MH<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.90 (m mit Habitus eines t, *J* = 7 Hz, 4H), 1.15 (d, *J* = 7 Hz, 2-CH<sub>3</sub>), 1.52 (m, diastereotope 3-H), 2.40 (m mit Habitus eines Sextetts, 2-H).

*Umsetzung von 2-Brom-3-pentanon (2) mit Natriummethoxid in Ethanol: 1-Ethoxy-c-2,c-3-dimethyl-r-1-cyclopropanol (4ba):* Aus 3.30 g (20 mmol) **2** und 20 ml einer Lösung von Natriumethoxid in Ethanol (*c* = 1 mol/l) analog voranstehender Verbindung **4a**. Ausb. 1.81 g (70%), farbloses viskoses Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.9–1.16 (m, 8H), 1.19 (t, *J* = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.46 (s, OH), 3.79 (q, *J* = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.55 (2-CH<sub>3</sub> und 3-CH<sub>3</sub>), 15.51 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.68 (C-2 und C-3), 61.39 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 88.33 (C-1). – CI-MS (CH<sub>4</sub>, 100 eV): *m/z* = 131 (9%, MH<sup>+</sup> von C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>), 113 (45%, MH<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O), 103 (13%), 85 (100%, MH<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), 73 (8%), 69 (8%), 67 (11%, MH<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

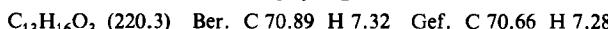
*Umsetzung von 2-Brom-3-pentanon (2) mit Natrium-2-propoxid in 2-Propanol: 1-Isopropoxy-c-2,c-3-dimethyl-r-1-cyclopropanol (4ca):* Aus 3.30 g (20 mmol) **2** und 100 ml einer Lösung von Natrium-2-propoxid (*c* = 0.2 mol/l) in 2-Propanol, analog **4a**. Ausb. 774 mg (27%), farbloses, viskoses Öl. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.58 (2-CH<sub>3</sub> und 3-CH<sub>3</sub>), 20.68 (C-2 und C-3), 23.73 (OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 69.42 (OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 87.59 (C-1). – CI-MS (CH<sub>4</sub>, 100 eV): *m/z* = 145 (1%, MH<sup>+</sup> von C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>), 127 (41%, MH<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O), 103 (26%), 102 (11%), 101 (19%), 85 (100%, MH<sup>+</sup> – (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH), 67 (6%, MH<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O – (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH).

*1-Methoxy-c-2,c-3-dimethyl-r-1-cyclopropylacetat (5aa):* Zu einer Lösung von 4.43 g (38 mmol) **4a** in 150 ml absol. Dichlormethan fügte man 26.3 g (0.33 mol) absol. Pyridin, ließ 17.8 g (0.23 mol) frisch destilliertes Acetylchlorid zutropfen und ließ das Gemisch über Nacht bei

Raumtemp. röhren. Man goß in 100 ml Wasser, schüttelte zweimal mit je 50 ml Dichlormethan aus, extrahierte die vereinigten Dichlormethan-Extrakte mit 200 ml verd. Salzsäure und wusch anschließend mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutral. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde im Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Die bei 60–65 °C/11 Torr siedende, laut GC jedoch nicht reine Acetat-Fraktion (2.71 g), wurde mit Petrolether/Ethylacetat (9:1) an 80 g Kieselgel chromatographiert, wobei 60 Fraktionen à 12 ml gesammelt wurden. Die laut GC reines **5aa** enthaltenden Fraktionen 35 bis 52 wurden eingeengt und im Kugelrohr bei 55–65 °C/11 Torr destilliert. Ausb. 1.22 g (20%) farbloses Öl. –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.90\text{--}0.96$  (m, 6H), 1.19–1.35 (m, 2H), 2.12 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ), 3.37 (s,  $\text{CH}_3\text{O}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.22$  (2- $\text{CH}_3$  und 3- $\text{CH}_3$ ), 19.97 (C-2 und C-3), 20.90 ( $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ), 54.42 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 91.73 (C-1), 170.01 ( $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ). – IR (Film): 3010, 2930 (C–H), 1760 ( $\text{CH}_3\text{CO}_2-$ ), 1370, 1230, 1160, 1010  $\text{cm}^{-1}$ . – CI-MS (Isobutan, 35 eV):  $m/z = 159$  (2%,  $\text{MH}^+$ ); 127 (1%,  $\text{MH}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$ ); 99 (100%,  $\text{MH}^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ).



**1-Methoxy-*c*-2,2-dimethyl-*r*-1-cyclopropylbenzoat (5ba):** Man löste 2.09 g (18 mmol) **4a** und 2.63 g (33 mmol) absolut. Pyridin in 20 ml absolut. Dichlormethan und ließ unter Eiskühlung 3.51 g (25 mmol) frisch destilliertes Benzoylchlorid zutropfen. Man ließ über Nacht bei Raumtemp. röhren, goß in 100 ml Wasser und schüttelte viermal mit je 50 ml Dichlormethan aus. Die vereinigten Dichlormethan-Phasen wurden mit verd. Salzsäure extrahiert und mit ca. 60 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie 50 ml Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde im Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand im Kugelrohr bei 100–130 °C/0.03 Torr destilliert. Zur Abtrennung von Benzoësäureanhydrid, welches als Nebenprodukt gebildet wurde, chromatographierte man das Destillat (1.19 g) mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) an 80 g Kieselgel; man sammelte 120 Fraktionen à 8 ml. Die Fraktionen 70–109 enthielten reines Benzoat **5b**. Ausb. nach Kugelrohrdestillation bei 110–130 °C/0.03 Torr 406 mg (10%) einer farblosen Substanz, die bei Raumtemp. erstarrte. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte außer den Signalen von **5ba** (siehe unten) Singulets bei  $\delta = 3.67$  und 3.69, die den Methoxylprotonen der Stereoisomeren **5bβ** und **5bγ** zugeordnet werden können. Das Integral dieser Singulets verhielt sich zur Fläche des Methoxyl-Peaks von **5ba** bei  $\delta = 3.44$  ungefähr wie 6:94. Die Substanz wurde aus Hexan umkristallisiert. Schmp. 58–60 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.99$  bis 1.06 (m, 2- $\text{CH}_3$  und 3- $\text{CH}_3$ ), 1.25 bis 1.51 (m, 2-H und 3-H), 3.44 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 7.34 bis 7.69 (m, 3 m- + p-H von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8.05 bis 8.15 (m, 2 o-H von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.22$  (2- $\text{CH}_3$  und 3- $\text{CH}_3$ ), 20.29 (C-2 und C-3), 54.62 ( $\text{OCH}_3$ ), 92.21 (C-1), 128.46, 129.69, 129.75 und 133.22 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 165.33 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2$ ). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2930 (CH), 1740 (Ester-carbonyl), 1600, 1450, 1245, 1160, 1080, 710  $\text{cm}^{-1}$ . – CI-MS ( $\text{CH}_4$ , 90 eV):  $m/z = 189$  (9%,  $\text{MH}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$ ), 105 (39%), 99 (100%,  $\text{MH}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ ), 67 (8%). Das  $\text{MH}^+$ -Ion konnte nicht beobachtet werden. – CI-MS (Isobutan, 35 eV):  $m/z = 221$  (6%,  $\text{MH}^+$ ), 189 (1%,  $\text{MH}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$ ), 105 (12%), 99 (100%,  $\text{MH}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ ).



### Kristallstrukturbestimmung und -verfeinerung von **5ba**<sup>35)</sup>

Zur Kristallzüchtung wurden 75 mg **5ba** in 0.75 ml Hexan gelöst und in einem mit Plastik-Schnappdeckel verschlossenen Gläschen 3–4 Wochen aufbewahrt; während dieser Zeit verdampfte das Lösungsmittel sehr langsam. Einer der entstandenen Kristalle (mit rhomboedrischem Habitus) wurde ausgelesen und für alle röntgenographischen Messungen benutzt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 8$ . Die mit Hilfe der kleinsten

Fehlerquadrate bestimmten Zellparameter sind  $a = 2252.0(3)$  pm,  $b = 965.3(1)$  pm,  $c = 1178.8(1)$  pm,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 105.91(1)^\circ$  (basiert auf 45 automatisch zentrierten  $2\Theta$ -Werten im Winkelbereich  $26.25 \leq 2\Theta \leq 38.91^\circ$ ).

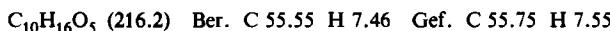
Der Intensitätsdatensatz wurde mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer vom Typ Syntex P1 aufgenommen. Die Messung erfolgte mit Hilfe der  $\omega$ -Scan-Technik mit einer Meßbreite von  $0.75^\circ$  und einer Meßgeschwindigkeit von  $2.0$  bis  $24.0^\circ \text{ min}^{-1}$  ( $2\Theta_{\max} = 55^\circ$ , Mo-K $\alpha$ , monochrom.). Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisationseffekte, jedoch nicht für Absorption korrigiert. Von den gemessenen 5673 unabhängigen Reflexen lagen 2780 über der Beobachtungsgrenze ( $I \geq 3\sigma(I)$ ).

Das Strukturmodell wurde mit Direkten Methoden<sup>36)</sup> erhalten. Es wurde durch Differenz-Fourier Synthese entwickelt und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate<sup>37)</sup> verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit Hilfe der Differenz-Fourier-Methode gefunden und zur Berechnung der Strukturfaktoren verwendet (nur die  $U_{iso}$  waren verfeinert für H-Atome). 4308 Reflexe wurden zur Verfeinerung von 321 Parametern herangezogen und ergaben  $R = 0.049$  und  $R_w = 0.067$ .

**Umsetzung von 1-Methoxy-c-2,c-3-dimethyl-r-1-cyclopropanol (4aa) mit Malonsäure-dimethylester: (1-Hydroxy-2,3-dimethylcyclopropyl)malonsäure-dimethylester (12):** Zu einer Lösung von  $8.25$  g (50 mmol) 2 in 50 ml trockenem Methanol ließ man 50 ml methanolische Natriummethoxid-Lösung ( $c = 1$  mol/l) tropfen. Man ließ noch 5 min röhren und ließ darauf 6.60 g (50 mmol) dest. Malonsäure-dimethylester in 40 ml Methanol langsam zutropfen (50 min); das Reaktionsgemisch wurde durch Zugabe einiger Tropfen Natriummethoxid-Lösung schwach basisch gehalten (Universalindikatorpapier, pH 8–9). Man ließ die klare gelbliche Lösung sieben Tage stehen; GC-Kontrolle zeigte, daß der Produktpeak relativ zum Peak des Malonsäure-dimethylesters nicht mehr zunahm. Die GC-Analyse des Gemisches (20 m SE 54-Kapillarsäule,  $50$ – $250^\circ\text{C}$ ,  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) zeigte neben Malonsäure-dimethylester und 2-Methoxy-3-pentanon (9) drei Produktheads bei  $t_R = 14.6$ ,  $15.3$  und  $16.1$  min im Flächenverhältnis 1:98:1 (s.u.). Nach Abdestillieren des Methanols im Rotationsverdampfer versetzte man den ölichen Rückstand mit Eiswasser. Man schüttelte sechsmal mit je 100 ml Diethylether aus, wusch die vereinigten Etherextrakte zweimal mit je 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung und trocknete mit Magnesiumsulfat. Nach Einengen der Lösung wurde in einer 20-cm-Vigreux-Kolonne im Feinvakuum destilliert. Ausb. 3.69 g (34%) farbloses Öl vom Sdp.  $61$ – $62^\circ\text{C}/0.05$  Torr.

Das Kapillar-GC zeigte praktisch denselben relativen Anteil der drei isomeren Produkte, für die das CI-MS die Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O_5$  ( $M = 216$ ) wahrscheinlich machte ( $MH^+$ -Peak mit  $m/z = 217$ ). CI-MS (Isobutan, 0.35 Torr, 70 eV): Komponente mit  $t_R = 14.6$  min ( $12\beta$ ?):  $m/z = 217$  (20%,  $MH^+$ ), 199 (3%,  $MH^+ - H_2O$ ), 159 (6%), 133 (41%), 101 (8%), 85 (100%,  $MH^+ - CH_2(CO_2CH_3)_2$ ). Komponente mit  $t_R = 15.3$  min ( $12\alpha$ ?):  $m/z = 217$  (16%,  $MH^+$ ), 199 (1%,  $MH^+ - H_2O$ ), 159 (4%), 133 (59%), 101 (6%), 85 (100%,  $MH^+ - CH_2(CO_2CH_3)_2$ ). Komponente mit  $t_R = 16.1$  min (13):  $m/z = 217$  (100%,  $MH^+$ ), 185 (37%,  $MH^+ - CH_3OH$ ), 161 (6%), 101 (2%), 85 (5%).

$^1\text{H-NMR}$  von 12a (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.83$ – $0.88$  (m, 2H, 2-H + 3-H),  $0.96$ – $1.03$  (m, 6H, 2-CH $_3$  + 3-CH $_3$ ), 2.95 (s,  $CH(CO_2CH_3)_2$ ), 3.32 (bs, 1H, OH), 3.79 (s, 6H, OCH $_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.70$  (2-CH $_3$  + 3-CH $_3$ ), 19.09 (C-2 + C-3), 52.52 (CH $_3$ O), 57.52 (C-1), 60.20 ( $-CH(CO_2CH_3)_2$ ), 169.39 (CO $_2$ CH $_3$ ). Die Zuordnungen wurden durch DEPT-Technik gesichert. – IR (Film): 3500 (OH), 1740  $\text{cm}^{-1}$  (CO $_2$ CH $_3$ ).



**Umsetzung von 2-Brom-3-pentanon (2) mit 2,2,2-Trifluorethanol: 2-(2,2,2-Trifluorethoxy)-3-pentanon (9d, CF $_3$ CH $_2$ O anstatt CH $_3$ O)**

a) **Mit Natrium-2,2,2-trifluorethoxid als Base:** Man versetzte 165 mg (1 mmol) 2 mit 1 ml einer Lösung von Natrium-2,2,2-trifluorethoxid in 2,2,2-Trifluorethanol ( $c = 1$  mol/l) und ließ das

Gemisch bei Raumtemp. stehen. Die Reaktion wurde durch GC und GC/CI-MS verfolgt. Nach 45 min zeigte das GC (20 m SE-54 Kapillarsäule, 50°C – 200°C, 5°C/min) neben Edukt **2** ( $t_R = 5.9$  min, 24%) zwei neue Peaks bei 4.6 (65%) und 6.0 min (11%), die laut GC/CI-MS dem Keton **9d** (s.u.) und dem Cyclopropanonhalbacetal **4d** zugeordnet werden konnten. Nach 26 h waren die Peaks bei  $t_R = 5.9$  und 6.0 min verschwunden und nur noch der Peak von **9d** vorhanden. – CI-MS von **4d** (Isobutan, 80 eV):  $m/z = 167$  (0.3%,  $\text{MH}^+ - \text{H}_2\text{O}$  von  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_2$ ), 85 (100%,  $\text{MH}^+ - \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ).

b) *Mit Triethylamin als Base:* Eine Lösung von 3.30 g (20 mmol) **2** in 20 ml 2,2,2-Trifluorethanol wurde unter leichter Kühlung mit 4.05 g (40 mmol) Triethylamin versetzt. Nach 44 h wurde das Reaktionsgemisch in 50 ml Wasser gegossen. Man schüttelte fünfmal mit je 20 ml Diethylether aus und trocknete die vereinigten organischen Extrakte mit Magnesiumsulfat. Durch Destillation über eine 25-cm-Vigreux-Kolonne wurde der Ether abgetrennt; bei 70 – 85°C destillierte eine Mischung aus Trifluorethanol und Triethylamin über. Das Trifluorethoxyketon **9d** destillierte bei 147°C. Ausb. 1.25 g (34%) einer farblosen Flüssigkeit. –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.06$  (t,  $J = 7.2$  Hz, 5-H), 1.38 (d,  $J = 6.9$  Hz, 1-H), 2.58 (q,  $J = 7$  Hz, 4-H), 3.89 (m,  $\text{OCH}_2\text{CF}_3$ ), 4.05 (br q,  $J = 6.9$  Hz, 2-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.28$  (C-5), 17.03 (C-1), 30.87 (C-4), 67.33 (q,  $^3J_{\text{CF}} = 34.6$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CF}_3$ ), 82.64 (C-2), 124.11 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 278.9$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CF}_3$ ), 210.79 (C-3). – IR (Film): 2980, 2940, 1720 (C=O), 1290, 1170  $\text{cm}^{-1}$  (C–F). – CI-MS (Isobutan, 80 eV):  $m/z = 185$  (100%,  $\text{MH}^+$ ). – CI-MS ( $\text{CH}_4$ , 85 eV):  $m/z = 185$  (85%,  $\text{MH}^+$ ), 165 (20%,  $\text{MH}^+ - \text{HF}$ ), 127 (26%), 123 (33%), 109 (10%), 101 (7%), 87 (17%), 85 (100%,  $\text{MH}^+ - \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ).



*Umsetzung von 1 oder 2 mit Furan in Gegenwart verschiedener Alkohole und Basen (Tab. 5, Seite 1668):* Eine Lösung von 10 mmol 1 oder 2 in 10 ml Furan und 10 ml des in Tab. 5 genannten Alkohols wurde mit der dort angegebenen Base versetzt. Man ließ das Gemisch bei Raumtemp. gut verschlossen stehen; im Falle des Kaliumcarbonats wurde magnetisch gerührt. Die Reaktion wurde durch GC verfolgt. Nach Ablauf der in Tab. 5 angegebenen Zeit goß man in 100 ml Wasser und schüttelte die wäßrige Phase fünfmal mit je 40 ml Diethylether aus. Die vereinigten Etherextrakte wurden mit Magnesiumsulfat über Nacht getrocknet. Man engte im Rotationsverdampfer ein und destillierte den Rückstand im Kugelrohr bei 100 – 140°C/11 – 12 Torr. Die Ausbeuten an **3a** sind in Tab. 5 angegeben.

*Umsetzung von 2-Chlor-3-pentanon (1) mit Furan/Methanol: 2,4-Dimethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (3a)*

a) *Mit Natriummethoxid als Base, Reaktionszeit 48 Stunden:* Zu einer Mischung aus 1.33 g (11 mmol) 1, 5 ml absol. Methanol und 10 ml absol. Furan tropfte man bei 0°C langsam eine frisch bereitete Natriummethoxid-Lösung (aus 0.23 g (10 mmol) Natrium und 5 ml Methanol); nach dem Zutropfen ließ man auf Raumtemp. erwärmen und 48 h rühren. Man filtrierte vom ausgefallenen Natriumchlorid ab und untersuchte das Filtrat durch Kapillar-GC und GC/MS. Das GC (20 m SE-52-Kapillarsäule, isotherm bei 25°C) zeigte bei  $t_R = 5.0$  min das Signal von 2-Methylbutansäure-methylester; durch Koinjektion von authentischer Substanz<sup>34</sup>) wurde die Zuordnung gesichert. Weitere Peaks:  $t_R = 6.5$  min (1), 6.8 min (9), 10.4 min (4a), 38.8 min (exo-2, exo-4-Dimethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on, 3a $\beta$ ), 39.3 min (endo-2,endo-4-Dimethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on, 3a $\alpha$ ) im Flächenverhältnis 0.1 : 0.3 : 1 : 0.2 : 7.6. Das Filtrat wurde im Rotationsverdampfer eingeeengt. Man löste den Rückstand in Ether, filtrierte von dem nachgefallenen Natriumchlorid ab und destillierte nach dem Verdampfen des Ethers im Kugelrohr bei 130 – 140°C/12 Torr. Das gelbliche Öl (897 mg) enthielt laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum<sup>38</sup>) ca. 95% **3a $\alpha$**  neben Spuren des Isomeren **3a $\beta$**  und 2-Methoxy-3-pentanon (9). Ausb. an **3a** also ca. 53% d. Th.

b) *Mit Natriummethoxid als Base, Reaktionszeit 13 Tage:* Zu 1.21 g (10 mmol) **1** gab man 10 ml Furan sowie 10 ml einer Lösung von Natriummethoxid in Methanol ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ), verschloß das Kölбchen dicht und ließ bei Raumtemp. 13 d stehen. Schon nach 6 min reagierte das Reaktionsgemisch neutral (Bildung von **4a**). Man filtrierte vom ausgefallenen Natriumchlorid ab, engte das Filtrat im Rotationsverdampfer ein und destillierte im Kugelrohr bei 100–130°C/11 Torr. Ausb. 0.90 g (59%) **3a**, welches im Kühlschrank kristallisierte und laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum<sup>38)</sup> aus praktisch reinem **3aa** bestand.

c) *Mit Triethylamin als Base:* Eine Mischung von 1.21 g (10 mmol) **1**, 10 ml absol. Methanol, 10 ml absol. Furan und 2.02 g (20 mmol) absol. Triethylamin wurde 60 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Das Lösungsmittel wurde bis 90°C Badtemp. abdestilliert. Zur Abtrennung des Triethylamin-hydrochlorids wurde die zurückbleibende Flüssigkeit mit 10 ml spektralreinem Tetrachlormethan versetzt und über Nacht im Kühlschrank gehalten. Man filtrierte vom Triethylamin-hydrochlorid ab und untersuchte das Filtrat durch Kapillar-GC (20 m SE-52, 10 min isotherm bei 25°C, dann 2°C/min) und GC/MS: Eine Spur **1** wurde bei  $t_R = 4.1 \text{ min}$  angezeigt;  $t_R = 4.2 \text{ min}$  (9), 26.2 min (**3aβ**), 26.8 min (**3ay**), 27.8 min (**3aa**); Flächenverhältnis der Peaks 0.1:1:0.2:0.02:8.9. Das abfiltrierte Triethylamin-hydrochlorid wurde mit trockenem Ether gewaschen. Man vereinigte die Waschflüssigkeit und das  $\text{CCl}_4$ -Filtrat, engte im Rotationsverdampfer ein und verdünnte den Rückstand mit 10 ml Ether, worauf weiteres Triethylamin-hydrochlorid ausfiel. Man filtrierte und destillierte das Filtrat im Kugelrohr bei 30°C/0.001 Torr. Ausb. 599 mg (39%) **3a**, welches laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum<sup>38)</sup> aus praktisch reinem **3aa** bestand.

d) *Mit Triethylamin als Base, Reaktionszeit 77 Tage:* Eine Mischung aus 1.21 g (10 mmol) **1**, 10 ml Furan, 10 ml Methanol und 2.04 g (20 mmol) Triethylamin wurde 77 d in einem dicht verschlossenen Kölбchen aufbewahrt. Man goß das Gemisch in 100 ml Wasser und schüttelte die wäßrige Phase fünfmal mit je 40 ml Diethylether aus. Die vereinigten Etherextrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen des getrockneten Extraks im Rotationsverdampfer wurde im Kugelrohr bei 100–130°C/11 Torr destilliert. Ausb. 983 mg (65%) **3a**.

*Umsetzung von 2-Brom-3-pentanon (2) mit Furan/Methanol/Triethylamin: endo-2,endo-4-Dimethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (3aa):* Zu einer magnetisch gerührten Mischung aus 100 ml Furan, 100 ml Methanol und 33.0 g (0.20 mol) **2** ließ man 40.4 g (0.4 mol) Triethylamin tropfen. Man ließ bei Raumtemp. 3 d röhren, destillierte die leichtflüchtigen Bestandteile im Rotationsverdampfer ab und digerierte den Rückstand fünfmal mit je 100 ml Diethylether. Die vereinigten Etherextrakte wurden im Rotationsverdampfer eingeengt; der Rückstand (16.5 g) wurde in 10 ml Petrolether (40–60°C) aufgenommen und auf 4°C abgekühlt. Nach 24 h wurden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und mit gekühltem Petrolether gewaschen. Ausb. 15.6 g (52%) NMR-reines **3aa**. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) von **3aa**:  $\delta = 10.08$  (2- $\text{CH}_3$  und 4- $\text{CH}_3$ ), 50.38 (C-2 und C-4), 82.74 (C-1 und C-5), 133.51 (C-6 und C-7), 208.83 (C-3). – Cl-MS ( $\text{CH}_4$ , 100 eV):  $m/z = 153$  (14%,  $\text{MH}^+$ ), 125 (5%), 113 (17%), 107 (11%), 97 (15%), 85 (100%,  $\text{MH}^+$  – Furan = Ion 6). Die drei Stereoisomeren **3aa**, **3aβ** und **3ay** zeigen dieselben Peaks in praktisch gleicher Intensität.

*1,endo-2,endo-4-Trimethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (3ba) und 1,exo-2,exo-4-Trimethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (3bβ):* Zu einer Mischung aus 100 ml 2-Methylfuran, 100 ml Methanol und 16.5 g (0.10 mol) **2** ließ man bei Raumtemp. 20.2 g (0.20 mol) Triethylamin tropfen und ließ 4 d röhren. Die leichtflüchtigen Bestandteile wurden im Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wurde fünfmal mit je 50 ml Diethylether digeriert. Die vereinigten Etherextrakte wurden filtriert, im Rotationsverdampfer eingeengt und im Wasserstrahlpumpen-Vakuum destilliert. Ausb. 12.8 g (77%) einer bei 23–25°C erstarrenden Flüssigkeit vom Sdp. 96°C/13 Torr, laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Mischung von **3ba** und **3bβ** im Verhältnis 92:8. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.97$  (d,  $J = 7 \text{ Hz}$ ) und 1.00 (d,  $J = 7 \text{ Hz}$ ) (endo-2- $\text{CH}_3$  und

*endo*-4-CH<sub>3</sub> von **3ba**), 1.22 (d, *J* = 7 Hz) und 1.42 (d, *J* = 7 Hz) (*exo*-2-CH<sub>3</sub> und *exo*-4-CH<sub>3</sub> von **3bβ**), 1.50 (s, 1-CH<sub>3</sub>), 2.54 (q, *J* = 7 Hz, 2-H), 2.74 (dq, *J* = 7 Hz, *J* = 5 Hz, 4-H), 4.63 (bs, 5-H von **3bβ**), 4.85 (dd, *J* = 5 Hz, *J* = 1 – 2 Hz, 5-H von **3ba**).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (166.2) Ber. C 72.27 H 8.49 Gef. C 72.00 H 8.61

*Umsetzung von 2 mit Isopren:* 2,4,7-Trimethyl-4-cyclohepten-1-on (**14**): Man mischte 1.65 g (10 mmol) **2**, 10 ml dest. Isopren (Fluka), 2.04 g (20 mmol) Triethylamin und 10 ml 2,2,2-Trifluorethanol und ließ über Nacht bei Raumtemp. stehen. Das Gemisch wurde in 50 ml Wasser gegossen und fünfmal mit je 20 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherextrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das GC/CI-MS des Extraktes (20 m SE-54-Kapillarsäule, 50 – 250 °C, 5 °C/min) zeigte eine Hauptkomponente (*t*<sub>R</sub> = 9.6 min, 96%) und ein Nebenprodukt (*t*<sub>R</sub> = 7.5, 4%) an; beide erzeugten ein MH<sup>+</sup>-Ion bei *m/z* = 153, entsprechend der Summenformel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O. Man engte im Rotationsverdampfer ein und destillierte den Rückstand im Kugelrohr bei 110 – 120 °C/11 Torr. Ausb. 774 mg (45%) eines farblosen Öls. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmten mit den in Lit.<sup>9)</sup> für **14** angegebenen weitgehend überein: <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.075 und 1.083 (2 d mit jeweils *J* = 6.6 Hz, 6H, 2-CH<sub>3</sub> und 7-CH<sub>3</sub>), 1.73 (d, *J* = 1.3 Hz, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 1.85 – 3.05 (m, 6H, 2-H, 3-H, 6-H und 7-H), 5.50 (mc, 1H, 5-H). – <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.98 und 16.22 (2-CH<sub>3</sub>, 7-CH<sub>3</sub>), 26.41 (4-CH<sub>3</sub>), 32.46 und 38.56 (C-3, C-6), 44.73 und 46.19 (C-2, C-7), 122.58 (C-5), 136.90 (C-4), 215.50 (C-1). – IR (Film): 2970, 2930, 2870 (CH), 1705 (C=O), 1450, 1380, 1125, 910, 735 cm<sup>-1</sup>. – CI-MS (CH<sub>4</sub>, 60 eV): *m/z* = 153 (100%, MH<sup>+</sup> von C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O), 135 (85%, MH<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O), 125 (10%, MH<sup>+</sup> – CO), 109 (69%), 95 (44%), 83 (15%), 81 (9%), 73 (34%), 69 (30%).

*Umsetzung von 2 mit trans-1,3-Pentadien:* 2,3,7-Trimethyl-4-cyclohepten-1-on (**16**): Aus 1.65 g (10 mmol) **2**, 7.3 ml (72 mmol) *trans*-1,3-Pentadien (Fluka) und 10 ml einer Lösung von Natrium-2,2,2-trifluorethoxid in 2,2,2-Trifluorethanol (*c* = 1 mol/l), analog voranstehender Reaktion. Das Kugelrohrdestillat (70 – 120 °C/11 Torr) bestand laut GC (20 m SE-54 Kapillarsäule, 50 – 250 °C, 5 °C/min) aus sechs Komponenten bei *t*<sub>R</sub> = 10.1, 10.2, 10.8, 11.0, 11.2 und 11.6 min im Verhältnis 2:1:1:4:62:30, die im CI-MS das MH<sup>+</sup>-Ion von C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O bei *m/z* = 153 zeigten. Die letzten zwei Komponenten wurden durch Mitteldruckchromatographie an Lichroprep Si 60 mit Petrolether/Ethylacetat (10:1) abgetrennt. Die Hauptfraktion bestand laut GC und <sup>1</sup>H-NMR aus einem Gemisch zweier Stereoisomerer (**16a** bzw. **16β**) im Verhältnis 68:32, welches nicht weiter getrennt werden konnte. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Signale des „68%-Isomeren“: δ = 1.09 (d, *J* = 6.7 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.11 (d, *J* = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.13 (d, *J* = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.90 – 2.0 (m, 6-CH<sub>2</sub>), 2.64 (mc, 3-H), 2.8 – 2.9 (m, 7-H), 2.95 (dq mit 6.6 und 9.8 Hz, 2-H), 5.5 – 5.6 (m, 4-H, 5-H). Signale des „32%-Isomeren“: δ = 0.96 (d, *J* = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.07 (d, *J* = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.11 (d, *J* = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.9 – 2.0 (m, 6-CH<sub>2</sub>), 2.46 (mc, 3-H), 2.77 (mc, 7-H), 3.07 (mc, 2-H), 5.61 – 5.75 (m, 4-H und 5-H). – <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Signale des „68%-Isomeren“: δ = 14.89, 15.35, 20.11 (2-CH<sub>3</sub>, 3-CH<sub>3</sub>, 7-CH<sub>3</sub>), 30.07 (C-6), 39.53 (C-3), 48.23 und 49.02 (C-2, C-7), 126.05 (C-5), 136.80 (C-4), 215.51 (C-1). Signale des „32%-Isomeren“: δ = 12.02, 16.21 und 17.08 (2-CH<sub>3</sub>, 3-CH<sub>3</sub>, 7-CH<sub>3</sub>), 33.56 und 34.25 (C-3, C-6), 44.06 (C-7), 50.95 (C-2), 126.88 (C-5), 134.88 (C-4), 215.64 (C-1). – CI-MS des „68%-Isomeren“ (CH<sub>4</sub>, 85 eV): *m/z* = 153 (97%, MH<sup>+</sup> von C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O), 137 (13%), 135 (100%, MH<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O), 125 (9%, MH<sup>+</sup> – CO), 113 (8%), 110 (13%), 109 (70%), 95 (47%), 85 (36%), 83 (34%), 81 (13%), 73 (17%), 69 (56%). CI-MS des „32%-Isomeren“ (CH<sub>4</sub>, 85 eV): *m/z* = 153 (94%, MH<sup>+</sup> von C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O), 137 (12%), 135 (100%, MH<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O), 125 (9%, MH<sup>+</sup> – CO), 133 (7%), 110 (12%), 109 (68%), 95 (46%), 85 (38%), 83 (36%), 81 (14%), 73 (14%), 69 (58%).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O (152.2) Ber. C 78.90 H 10.59 Gef. C 78.74 H 10.64

*Umsetzung von 2 mit N-Methylpyrrol:* 2-(1-Methyl-2-pyrrolyl)-3-pentanon (**17**)

a) Aus 120 mg (1 mmol) **2**, 410 mg (5.0 mmol) *N*-Methylpyrrol (Aldrich), 200 mg (2.0 mmol) Triethylamin und 1 ml Trifluorethanol analog Verbindung **14** (s.o.). Der Rückstand des Ether-

extraktes wurde im Kugelrohr bei  $130 - 140^\circ\text{C}/11$  Torr destilliert. Ausb. 92 mg (56%) eines farblosen Öls, dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem in Lit.<sup>9)</sup> angegebenen und dem der nach Verfahren b) dargestellten Substanz<sup>39)</sup> übereinstimmte.

b) Eine Lösung von 1.06 g (10 mmol) Lithiumperchlorat und 1.4 ml (10 mmol) Triethylamin in 10 ml absol. Diethylether wurde mit 2.03 g (25 mmol) *N*-Methylpyrrol versetzt. Unter magnetischem Rühren ließ man eine Lösung von 825 mg (5 mmol) 2 in 3 ml Diethylether zutropfen (ca. 15 min). Man ließ 3 h bei Raumtemp. röhren, goß in 100 ml Wasser, schüttelte fünfmal mit je 25 ml Diethylether aus, wusch die vereinigten Etherextrakte mit 40 ml gesättigter NaCl-Lösung und trocknete mit Magnesiumsulfat. Man engte im Rotationsverdampfer ein und destillierte den dunkelroten, ölichen Rückstand im Kugelrohr bei  $90 - 100^\circ\text{C}/0.6$  Torr. Ausb. 602 mg (73%) eines farblosen Öls. –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.97$  (*t*,  $J = 7$  Hz, 5-H), 2.14 (*d*,  $J = 7$  Hz, 1-H), 2.1 – 2.5 (*m*, 4-H), 3.52 (*s*,  $\text{N} - \text{CH}_3$ ), 3.76 (*q*,  $J = 7$  Hz, 2-H), 5.9 – 6.2 (*m*, 3-H und 4-H am Pyrrolring), 6.58 (*mc*, Habitus eines *t*, 5-H am Pyrrolring).

*Umsetzung von 1-Methoxy-2,3-dimethylcyclopropanol (4a) mit Essigsäure: 2-Acetoxy-3-pentanon:* Zu 1.16 g (10 mmol) 4a gab man 10 ml trockene Essigsäure und untersuchte die Mischung mittels GC. Nach 90 min Stehenlassen bei Raumtemp. war im GC kein 4a mehr nachzuweisen. Das Reaktionsgemisch wurde vorsichtig in 170 ml gesättigte wäßrige Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben, die anschließend fünfmal mit je 50 ml Diethylether ausgeschüttelt wurde. Die vereinigten Etherextrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wurde im Kugelrohr bei  $70 - 90^\circ\text{C}/11$  Torr destilliert. Durch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde er als 2-Acetoxy-3-pentanon<sup>40)</sup> identifiziert. Ausb. 714 mg (50%). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.08$  (*t*,  $J = 7$  Hz, 5-H), 1.40 (*d*,  $J = 7$  Hz, 1-H), 2.15 (*s*,  $\text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3$ ), 2.20 bis 2.70 (*m*, 4-H), 5.15 (*q*,  $J = 7$  Hz, 2-H).

#### CAS-Registry-Nummern

1: 17042-21-6 / 2: 815-52-1 / 3 $\alpha$ : 37081-58-6 / 3 $\beta$ : 76943-69-6 / 3 $\beta$ : 100351-18-6 / 4 $\alpha$ : 100429-91-2 / 4 $\beta$ : 100351-10-8 / 4 $\alpha$ : 100351-11-9 / 4 $\beta$ : 100351-13-1 / 5 $\alpha$ : 100351-15-3 / 5 $\beta$ : 100351-16-4 / 8: 100351-14-2 / 9: 17042-18-1 / 9 (DNP-Hydrazon): 100351-21-1 / 9 $\beta$ : 100351-12-0 / 11: 868-57-5 / 12 $\alpha$ : 100429-92-3 / 12 $\beta$ : 100351-17-5 / 13: 37069-22-0 / 14: 31333-80-9 / 16 $\alpha$ : 100351-19-7 / 16 $\beta$ : 100351-20-0 / 17: 42768-82-1 /  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ : 108-59-8 / (*E*)- $\text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{CHCH}_3$ : 2004-70-8 /  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OAc})\text{COCH}_2\text{CH}_3$ : 2983-05-3 / Furan: 110-00-9 / Isopren: 78-79-5 / 2-Methylfuran: 534-22-5 / 3-Pentanon: 96-22-0 / *N*-Methylpyrrol: 96-54-8.

<sup>1)</sup> Aus der Diplomarbeit und der beabsichtigten Dissertation *E. Gehrlach*, ergänzt durch Versuche von *E. Martin* (Diplomarbeit, 1985) und *W. Gottstein* (1979). Vorgetragen auf dem 4th European Symposium on Organic Chemistry, ESOC IV, in Aix-en-Provence am 5. 9. 1985 (Abstracts of Papers, Referat OB-18). Ein Teil dieser Untersuchungen wurde erstmals auf der Chemie-Dozententagung in Kaiserslautern am 26. 3. 1982 vorgestellt: Vortragsreferat A 42, S. 98, Verlag Chemie, Weinheim 1982.

<sup>2)</sup> B. Föhlisch, W. Gottstein, R. Kaiser und I. Wanner, Tetrahedron Lett. **1980**, 3005.

<sup>3)</sup> J. Mann und A. A. Usmani, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 1119, berichteten über die Bildung von Oxallylen aus  $\alpha$ -Bromketonen, u. a. 2, Silbertetrafluoroborat und Triethylamin in Acetonitril und ihre Cycloaddition an Furan.

<sup>4)</sup> W. J. M. van Tilborg, R. Plomp, R. de Ruiter und C. J. Smit, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **99**, 206 (1980), berichteten über die Bildung eines 2,3-Dimethylcyclopropanon-methylhalbacetals bei der elektrolytischen Reduktion von 2,4-Dibrom-3-pentanon in Methanol. Die von den Autoren mitgeteilten  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten lassen jedoch keine Rückschlüsse auf die Struktur zu; Elementaranalysen oder Massenspektren wurden nicht angegeben.

<sup>5)</sup> 2-Hydroxyallylium-Ionen wurden in Lösung als Zwischenstufen postuliert: <sup>5a)</sup> G. A. Olah und M. Calin, J. Am. Chem. Soc. **90**, 938 (1968). – <sup>5b)</sup> Th. J. de Boer, Angew. Chem. **84**, 303 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 321 (1972). – <sup>5c)</sup> B. H. Bakker, H. J. van Rameddonk, H. Steinberg und Th. J. de Boer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **94**, 64 (1975).

- 6) Gleichgewichte des Cyclopropanons mit Alkoholen liegen weit auf der Seite der Halbacetale; die Alkoholabspaltung zum Cyclopropanon scheint relativ langsam zu sein: <sup>6a)</sup> *H. H. Wasserman und D. C. Clagett*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 5368 (1966). – <sup>6b)</sup> *H. H. Wasserman, G. M. Clark und P. C. Turley*, Top. Curr. Chem. **47**, 73 (1974). – <sup>6c)</sup> *J. F. Pazos, J. G. Pacifici, G. O. Pierson, D. B. Sclove und F. D. Greene*, J. Org. Chem. **39**, 1990 (1974).
- 7) Analoge Addukte von 2,2-Dimethyl- und 2,2,3-Trimethylcyclopropanon mit Malonsäure-diethylester wurden in aprotischen Solventien erhalten: *T. Sakai, T. Katayama und A. Takeda*, J. Org. Chem. **46**, 2924 (1981).
- 8) *B. Föhlisch, E. Gehrlach und R. Herter*, Angew. Chem. **94**, 144 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 137 (1982).
- 9) *H. Takaya, S. Makino, Y. Hayakawa und R. Noyori*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1765 (1978).
- 10) Der Bicyclus **3ba** wurde inzwischen als Edukt für eine Naturstoffsynthese verwendet: *S. Rabe*, Diplomarbeit, Univ. Hannover 1982, zitiert in *H. M. R. Hoffmann*, Angew. Chem. **96**, 29 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 1 (1984).
- 11) *G. Fierz, R. Chidsey und H. M. R. Hoffmann*, Angew. Chem. **86**, 444 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 410 (1974).
- 12) *A. P. Cowling, J. Mann und A. A. Usmani*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I **1981**, 2116.
- 13) Eine mögliche Erklärung siehe *H. M. R. Hoffmann*, Angew. Chem. **96**, 29 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 1 (1984).
- 14) *N. J. Turro*, Acc. Chem. Res. **2**, 25 (1969).
- 15) *N. J. Turro und R. B. Gagosian*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2036 (1970).
- 16) *R. Hoffmann*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1475 (1968); siehe dazu auch *Y. Osamura, W. T. Bordern und K. Morokuma*, J. Am. Chem. Soc. **106**, 5112 (1984), und die dort zitierten Arbeiten anderer Autoren.
- 17) Vgl. dazu die Untersuchungen über das 1,3-Dimethylallylrium-Kation: <sup>17a)</sup> *P. v. R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders und J. C. Rosenfeld*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5174 (1969). – <sup>17b)</sup> *H. Mayr, W. Förner und P. v. R. Schleyer*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6032 (1979).
- 18) <sup>18a)</sup> *H. M. R. Hoffmann*, Angew. Chem. **85**, 877 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 819 (1973). – <sup>18b)</sup> *H. M. R. Hoffmann*, Angew. Chem. **96**, 29 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 1 (1984).
- 19) Beachte, daß mit metallkomplexierten Oxallylen auch *exo-endo*-konfigurierte Bicyclen (**3γ**) entstehen<sup>18)</sup>.
- 20) Die erwartete Favorskii-Spaltung des Cyclopropanon-halbacetals tritt ganz in den Hintergrund, wenn man – wie in dieser Arbeit praktiziert – einen Überschuß an Natriummethoxid vermeidet oder die schwächere Base Triethylamin verwendet. Offenbar ist sie langsamer als die retro-elektronenreiche Öffnung der C-2/C-3-Bindung des dimethylsubstituierten Cyclopropanons. – Beim 1-Chlor-3-methyl-2-butanon ist jedoch die Favorskii-Umlagerung eine Konkurrenzreaktion: *B. Föhlisch et al.*, Manuskript in Vorbereitung.
- 21) <sup>21a)</sup> *C. W. Roberts, E. T. McBee und C. E. Hathaway*, J. Org. Chem. **21**, 1369 (1956). – <sup>21b)</sup> *P. Ballinger und F. A. Long*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1050 (1959). – <sup>21c)</sup> *B. L. Dyatkin, E. P. Mochalina und I. L. Knunyants*, Tetrahedron **21**, 2991 (1965).
- 22) *T. E. Gough, W. S. Lin und R. G. Woolford*, Can. J. Chem. **45**, 2529 (1967).
- 23) <sup>23a)</sup> *J. Hine*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 5525 (1966). – <sup>23b)</sup> *O. S. Tee*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 7144 (1969). – <sup>23c)</sup> *O. S. Tee und K. Yates*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3074 (1972).
- 24) *J. G. Burr und M. J. S. Dewar*, J. Chem. Soc. **1954**, 1201.
- 25) <sup>25a)</sup> *F. G. Bordwell und R. G. Scamehorn*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6751 (1968). – <sup>25b)</sup> *F. G. Bordwell und M. W. Carlson*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3370 (1970). – <sup>25c)</sup> *F. G. Bordwell und M. W. Carlson*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3377 (1970).
- 26) Vergleiche damit die Solvolysse von „ $\alpha,\gamma$ -Dimethylallylchlorid“: *R. A. Sneen und W. A. Bradley*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6975 (1972).
- 27) *R. Herter und B. Föhlisch*, Synthesis **1982**, 976.
- 28) *R. Joachimi*, Univ. Stuttgart, Dissertation in Vorbereitung.
- 29) *W. Blum und W. Richter*, J. Chromatogr. **132**, 249 (1977).
- 30) *K. Grob*, J. Chromatogr. **151**, 311 (1978).
- 31) *D. P. Wyman und P. R. Kaufman*, J. Org. Chem. **29**, 1956 (1964).
- 32) *J. Colonge und J. Grenet*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1954**, 1304.
- 33) *R. Belcher, W. Hoyle und T. S. West*, J. Chem. Soc. **1958**, 2743.
- 34) Dargestellt aus 2-Methylbutansäure (*H. Gilman und R. H. Kirby*, Org. Synth. Coll. Vol. 1, S. 361) durch extraktive Veresterung mit  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nach dem Verfahren von *R. O. Clinton und S. C. Laskowski*, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3135 (1948).

- <sup>35)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51575, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>36)</sup> *P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain und J.-P. Declercq*, "MULTAN 80, A Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data", University of York, England 1980.
- <sup>37)</sup> *J. M. Stewart, P. A. Machin, C. W. Dickinson, H. L. Ammon, H. Flack und H. Heck*, "X-Ray Version of 1976", Technical Report TR-446, University of Maryland Computer Center, College Park, Maryland, U.S.A., 1976.
- <sup>38)</sup> *H. M. R. Hoffmann, K. Clemens und R. Smithers*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3940 (1972).
- <sup>39)</sup> *R. Herter*, unveröffentlichter Versuch, Univ. Stuttgart 1981; siehe dazu auch Lit.<sup>27)</sup>.
- <sup>40)</sup> <sup>a)</sup> *S. Uemura, T. Nakano und K. Ichikawa*, Nippon Kagaku Zasshi **88**, 1111 (1967) [Chem. Abstr. **69**, 43582h (1967)]. — <sup>b)</sup> *T. Shono, M. Okawa und I. Nishiguchi*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6144 (1975). — <sup>c)</sup> *G. S. Reddy und M. V. Bhatt*, Synthesis **1981**, 223.

[248/85]