

Erzeugung und [4+3]-Cycloaddition von Oxallyl-Zwischenstufen aus 2-Brom-3-pentanon und Pentachloraceton in 2,2,3,3-Tetrafluor-1-propanol

Baldur Föhlisch*, Eberhard Gehrlach und Barbara Geywitz¹⁾

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

Eingegangen am 28. April 1987

2-Brom-3-pentanon (**1**) reagiert in 2,2,3,3-Tetrafluor-1-propanol/Natrium-2,2,3,3-tetrafluorpropoxid mit Cyclopentadien, Spiro-[2.4]hepta-4,6-dien, Furan, 2,5-Dimethylfuran und ω -funktionalisierten 2-Alkylfuranen in hohen Ausbeuten zu den [4+3]-Cycloaddukten der Oxallyl-Zwischenstufe **3**. Die anderen untersuchten 1,3-Diene ergaben niedrige Ausbeuten der entsprechenden [4+3]-Cycloaddukte. Mit 4-Methyl-1,3-pentadien und 2-Methoxy-1,3-butadien wurden [3+2]-Cycloaddukte beobachtet. Das aus 1,1,1,3,3-Pentachlor-2-propanon (**25**) erzeugte Tetrachlorallylium-2-olat geht mit Furan und den substituierten Furanen **22–24** in mäßigen Ausbeuten [4+3]-Cycloadditionen zu **26–28** ein. Diese Cycloaddukte wurden mittels Zn/Cu-Paar entchloriert. Die intramolekulare Claisen-Kondensation des bicyclischen Oxoesters **30** liefert das enolisierte tricyclische 1,3-Diketon **34**, welches stereoselektiv an der angularen Position zu **35** methyliert werden kann.

Für die Erzeugung und Cycloaddition von Cyclopropanon-Oxallyl-Zwischenstufen aus α -Halogen- oder α -(Mesyloxy)ketonen und Basen hat sich – neben Lithiumperchlorat/Diethylether²⁾ – 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) als bestes Reaktionsmedium erwiesen^{3,4)}. TFE ist relativ teuer. In jüngster Zeit wurde jedoch 2,2,3,3-Tetrafluor-1-propanol (TFP) preisgünstiger in größeren Mengen verfügbar⁵⁾. Dieser Alkohol ($pK_a = 12.74^{6)}$ ist fast gleich acide wie TFE ($pK_a = 12.37^{6)}, 12.8^{7)}$ und sollte daher eine ähnliche Nucleophilie und Ionisierungskraft besitzen.

Wir beschreiben im folgenden einige [4+3]-Cycloadditionen in diesem Solvens. Die Substrate zur Erzeugung der Cyclopropanone bzw. Oxallyle waren 2-Brom-3-pentanon (**1**) und – als Syntheseäquivalent für das unsubstituierte Oxallyl – Pentachlor-2-propanon (**25**). Als Base verwendeten wir eine Lösung von Natrium-2,2,3,3-tetrafluorpropoxid (NaTFP) in TFP ($c = 1$ mol/l). Mit dem Halogenketon **1** hatten wir in Methanol und TFE einen hohen Anteil von

Generation and [4+3] Cycloaddition of Oxallyl Intermediates from 2-Bromo-3-pentanone and Pentachloroacetone in 2,2,3,3-Tetrafluoro-1-propanol

2-Bromo-3-pentanone (**1**) reacts with cyclopentadiene, spiro[2.4]hepta-4,6-diene, furan, 2,5-dimethylfuran, and ω -functionalized 2-alkylfurans in 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol/sodium 2,2,3,3-tetrafluoropropoxide to form the [4+3] cycloadducts of the oxallyl intermediate **3** in high yields. The other 1,3-dienes investigated gave low yields of the corresponding [4+3] cycloadducts. With 4-methyl-1,3-pentadiene and 2-methoxy-1,3-butadiene, [3+2] cycloadducts are observed. Tetrachloroallylium-2-olate, generated from 1,1,1,3,3-pentachloro-2-propanone (**25**) undergoes [4+3] cycloadditions to **26–28** with furan and the substituted furans **22–24** in moderate yields. These cycloadducts were dechlorinated by the Zn/Cu couple. The intramolecular Claisen condensation of the bicyclic oxoester **30** affords the enolized tricyclic 1,3-diketone **34** which can be methylated stereoselectively at the angular position to give **35**.

W-konfigurierten Oxallylen **3** gefunden, die mit geeigneten 1,3-Dienen in hoher Stereoselektivität reagieren⁴⁾.

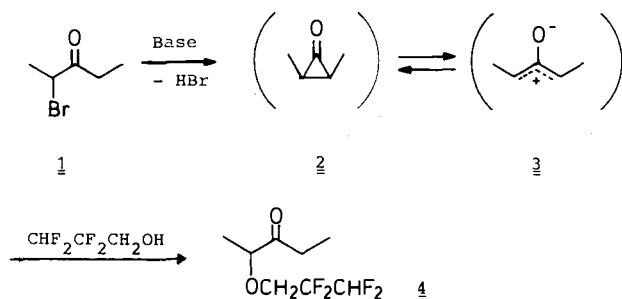
Acyclische 1,3-Diene

Acyclische 1,3-Diene wie Isopren oder *trans*-1,3-Pentadien reagieren mit **1** in TFE nur in mäßigen Ausbeuten zu Cycloaddukten⁴⁾. Dies ist auch in TFP der Fall, wie die Umsetzung von *trans*, *trans*-2,4-Hexadien und 4-Methyl-1,3-pentadien zeigen. In diesen Fällen dominiert das Solvolysprodukt, 2-(2,2,3,3-Tetrafluorpropoxy)-3-pentanon (**4**).

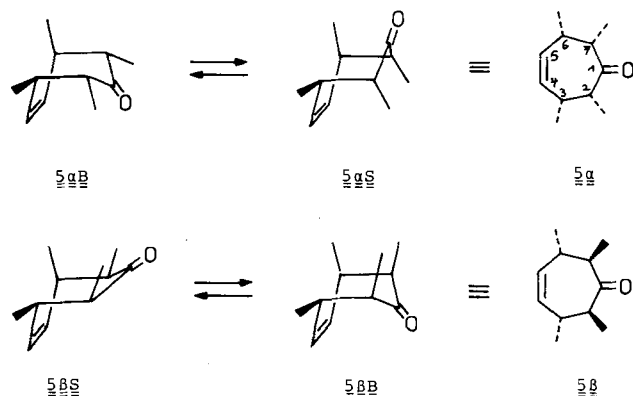
Aus der Reaktion von *trans*, *trans*-2,4-Hexadien mit **1** konnten wir ein Gemisch zweier isomerer Cycloaddukte isolieren. Die relativ niederfrequente Carbonylbande im IR-Spektrum bei 1700 cm^{-1} schließt durch [3+2]-Cycloaddition erwartete Alkenylcyclopentanone (vgl. Verbindung **7**) aus und spricht für Tetramethylcycloheptenone (**5**⁸⁾, eine Schlußfolgerung, die auch durch die Carbonylresonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta = 215.8$ und 216.6 unterstützt wird⁹⁾.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten zwölf Signale auf, was mit den beiden spiegelsymmetrischen Tetramethylcycloheptenonen **5** α und **5** β , die jeweils sechs C-Signale zeigen müssen, in Einklang steht.

Diese beiden Stereoisomeren sind nach dem Mechanismus der konzertierten $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Cycloaddition des W-konfigurierten Oxallyls **3** an das 1,3-Dien-System über den kompakten bzw. gedehnten Übergangszustand zu erwarten. Während der kompakte Übergangszustand über die Boot-



konformation **5aB** zum „all-cis“-Tetramethylcyclohepton (**5a**) führt, geht aus dem gedehnten Übergangszustand via Sessel-Konformation **5bS** *r*-2,2,3,6,6,7-Tetramethyl-4-cyclohepton-1-on (**5b**) hervor.



Nach Dreiding-Modellen sind Boot- und Sesselkonformere des 4-Cyclohepton-1-ons am „Carbonylende“ (C-1/C-2/C-7) sehr flexibel und dürften sich auch in der Enthalpie (ΔH) nur wenig unterscheiden. Maßgebend für die relative Stabilität der Konformere dürfte die abstoßende Wechselwirkung der Methylgruppen sein. Geht man davon aus, daß die Methylgruppen an C-3 und C-6 in beiden Stereoisomeren äquatoriale Positionen einnehmen – die diaxiale Anordnung läßt am Modell sehr starke sterische Spannung erkennen – so kann man für das „all-cis“-Isomer einen Torsionswinkel zwischen den Wasserstoffen 2-H/3-H bzw. 6-H/7-H von 20–60°, für das „trans-Isomer“ einen Winkel zwischen 145 und 180° abschätzen.

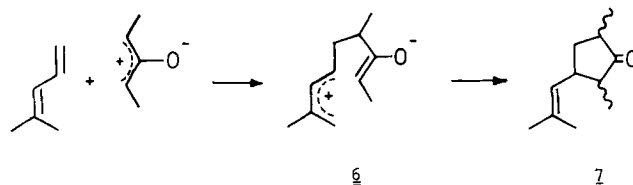
Die beiden Stereoisomeren konnten nicht getrennt werden. Im 300-MHz- ^1H -NMR-Spektrum des Gemischs können jedoch die Kopplungskonstanten $J_{2,3} = J_{6,7}$ der beiden Stereoisomeren ermittelt werden. Für das „58%-Produkt“ erhält man $J = 9.4$ Hz, für das „42%-Produkt“ $J = 3.6$ Hz. Dem ersten Isomeren ordnen wir daher die „trans-Struktur“ **5b**, dem zweiten die „all-cis-Struktur“ **5a** zu.

Das stereoisomere *cis-trans*-2,4-Hexadien lieferte nach der Reaktion mit **1** unter denselben Bedingungen kein Cycloaddukt. Offenbar ist bei diesem Dien die zur Cycloaddition notwendige *s-cis*-Konformation noch weniger populiert als beim *trans-trans*-Isomeren, so daß die konkurrierende Bildung von **4** völlig die Oberhand gewinnt.

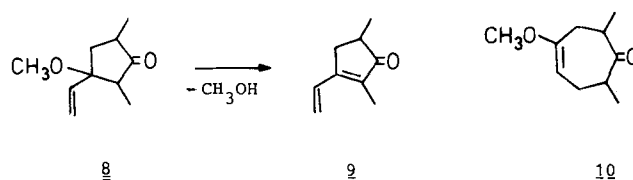
In Einklang mit dieser Vorstellung isoliert man nach der Reaktion des terminal doppelt methylsubstituierten 1,3-Diens 4-Methyl-1,3-pentadien ebenfalls kein [4+3]-Cycloaddukt, sondern in mäßiger Ausbeute ein Gemisch dreier stereoisomerer Cyclopentanone **7**. Die Bildung des Cyclopentanonrings wird bewiesen durch die hochfrequente Carbonylbande im IR-Spektrum bei 1735 cm^{-1} und die ^{13}C -NMR-Resonanz des Carbonylkohlenstoffatoms bei $\delta = 222$; im CI-MS zeigen alle drei Isomeren dasselbe Zerfallsmuster mit nur geringen Unterschieden in der Häufigkeit der Fragment-Ionen.

Nach den Regeln der Orbitalsymmetrie¹⁰ kann die [3+2]-Cycloaddition des Oxallyls **3** an ein 1,3-Dien nicht konzertiert sein. Die stereounselektive Reaktion zu **7** unterstreicht dies und weist auf einen Zweistufen-Mechanismus

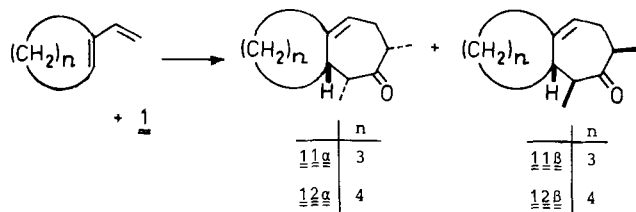
hin; durch die doppelte Methylsubstitution an einem Dien-terminus wird die positive Ladung im Intermediat **6** stabilisiert.



Auch das elektronenreiche 2-Methoxy-1,3-butadien reagiert in einer [3+2]-Cycloaddition: Wir konnten das Vinylcyclopentenon **9** isolieren, das offensichtlich durch Eliminierung von Methanol aus dem Primärprodukt **8** entsteht. Im GC/CI-MS ließ sich noch eine weitere Komponente mit der Molekülmasse von **8** (oder **10**) nachweisen; sie zersetzte sich jedoch bei der Chromatographie.



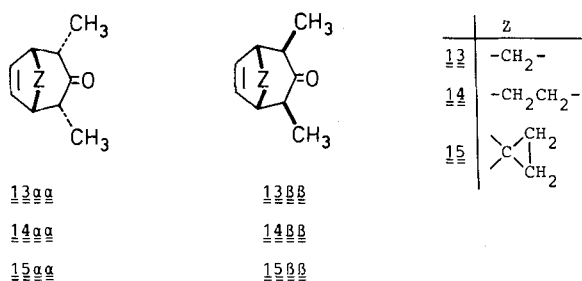
Im Hinblick auf später beabsichtigte Synthesen von bicyclischen Terpenen untersuchten wir auch die Reaktion von 1-Vinyl-1-cyclopenten und -1-cyclohexen mit **1**. Mit beiden Substraten entstanden, neben **4**, zwei isomere Cycloaddukte im Verhältnis ca. 85:15. Die Isomeren konnten zwar nicht getrennt werden, doch zeigen die NMR- und IR-Spektren des Gemischs die Bildung zweier [4+3]-Cycloaddukte an. Bei einer konzertierten Cycloaddition des W-Oxallyls **3** erwartet man die Epimeren **11a/11b** bzw. **12a/12b**. Dreiding-Modelle lassen den gedehnten Übergangszustand, der zu den β -Isomeren führt, sterisch günstiger erscheinen, so daß wir dem Hauptprodukt die Formel **11b** bzw. **12b** zuordnen.



Cyclische 1,3-Diene

Durch Reduktion von 2,4-Dibrom-3-pentanon mit Zink-Kupfer-Paar oder Nonacarbonyldiäsen in Gegenwart von Cyclopentadien oder 1,3-Cyclohexadien sind die [4+3]-Cycloaddukte **13** bzw. **14** dargestellt worden^{8,11,12}. Die Autoren beobachteten nur die beiden Stereoisomeren mit jeweils *endo/endo* oder *exo/exo*-ständigen Methylgruppen, die aus dem kompakten bzw. gedehnten Übergangszustand

über ein W-konfiguriertes, metallkomplexiertes Oxallyl hervorgehen. Wir wollen sie in Anlehnung an Hoffmann¹³⁾ als $\alpha\alpha$ - bzw. $\beta\beta$ -Isomere bezeichnen.



Das aus **1** mit NaTFP in TFP erzeugte Cyclopropanon-Oxallyl-Intermediat wird in diesem Solvens ebenfalls an die beiden Diene cycloaddiert. Die Cycloaddition des Cyclopentadiens konkurriert mit der Solvolysen zu **4** besser als die des Cyclohexadiens, die Ausbeute an **13** (71%) ist wesentlich höher als die an **14** (18%).

Wie bereits von Hoffmann¹¹⁾ gezeigt wurde, sind im ¹H-NMR-Spektrum die Resonanzen der Methylgruppen des *exo,exo*-Isomeren **13ββ** ($\delta = 1.21$, CDCl₃) gegenüber denen von **13αα** ($\delta = 1.00$, CDCl₃) zu tiefer Feldstärke verschoben, was zum Beweis der Konfiguration dienen kann. Der Effekt zeigt sich noch deutlicher im ¹³C-NMR-Spektrum ($\delta = 18.89$ vs. 14.14); auch die ¹³C-Resonanz des Carbonylkohlenstoffs (C-3) von **13ββ** ($\delta = 218.27$) tritt bei tieferer Feldstärke auf als bei **13αα** ($\delta = 212.81$).

In TFP beobachteten wir etwas andere *exo,endo*-Selektivitäten als bei der reduktiven Erzeugung des „Dimethyloxallyls“ **3** in aprotischen Solventien (Tab. 1). Da eine Abhängigkeit des *exo,endo*-Verhältnisses vom Liganden am Oxallylsauerstoff postuliert wurde¹³⁾, haben wir als Basen außer NaTFP auch LiTFP und Triethylamin verwendet; die *exo,endo*-Selektivität änderte sich jedoch nicht signifikant, was dafür spricht, daß im fluorierten Alkohol die Metallkoordination keine wesentliche Rolle spielt.

Tab. 1. Stereoisomeren-Verhältnis bei [4 + 3]-Cycloadditionen von Cyclopentadien mit nach verschiedenen Methoden erzeugten Oxallylen **3**

Oxallyl-Präcursor	Reagens/Solvens	Verhältnis			Literatur
		13αα	13ββ	13αβ	
2-Brom-3-pentanone (1)	NaTFP/TFP	65	35	< 1	diese Arbeit
2-Brom-3-pentanone (1)	LiTFP/TFP	62	38	< 1	diese Arbeit
2-Brom-3-pentanone (1)	NEt ₃ /TFP	68	32	< 1	diese Arbeit
2-Chlor-3-pentanone	NEt ₃ /LiClO ₄ /Et ₂ O	65	34	1	a)
2,4-Dibrom-3-pentanone	Zn-Cu/DME ^{b)}	63	37	< 1	11)
2,4-Dibrom-3-pentanone	Fe ₂ (CO) ₉ /C ₆ H ₆	47	53	-	8)
2,4-Dibrom-3-pentanone	NaI-Cu/CH ₃ CN	86	14	-	c)

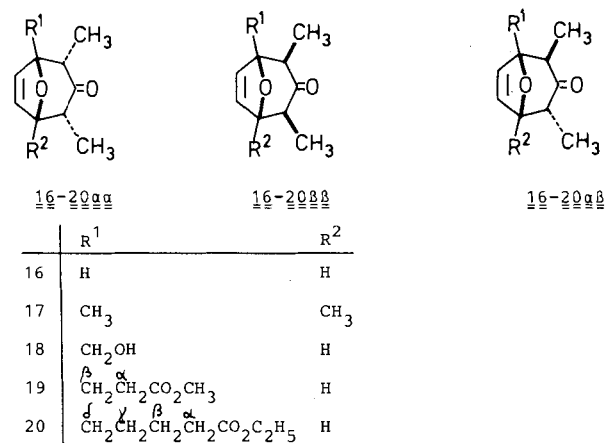
a) B. Föhlisch, unveröffentlicht. — b) DME = 1,2-Dimethoxyethan. — c) D. I. Rawson, B. K. Carpenter, H. M. R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 1786.

Um durch sterische Behinderung des gedehnten Übergangszustandes das mit Cyclopentadien und Cyclohexadien auftretende *exo,exo*-Isomer zu unterdrücken, ließen wir das an C-5 doppelt substituierte 1,3-Cyclopentadien Spiro-[2.4]hepta-4,6-dien mit **1** reagieren. In der Tat konnte für das mit 74% Ausbeute entstehende Cycloaddukt die Struktur **15αα** abgeleitet werden: Die chemischen Verschiebungen der Methylgruppen im ¹³C- und ¹H-NMR-Spektrum sowie das ¹³C-Signal der Carbonylgruppe haben fast denselben Wert wie bei **13αα** und lassen daher keinen Zweifel an der Struktur **15αα**. Eine zweite im GC mit 4% Anteil nachweisbare Komponente zeigt im GC/CI-MS ein sehr ähnliches Fragmentierungsmuster und könnte daher das Isomer **15ββ** sein.

Nachdem das Cycloaddukt **14** aus 1,3-Cyclohexadien nur mit 18% Ausbeute entstanden war, war es nicht überraschend, daß das sperrige 1-Isopropyl-4-methyl-1,3-cyclohexadien (α -Terpinen) mit **1** keinerlei Cycloaddukt ergab.

Furane

Furan wurde wohl am häufigsten als Dienkomponente bei [4 + 3]-Cycloadditionen eingesetzt¹³⁾. Seine hohe Reaktivität zeigte sich auch im System TFP/NaTFP, wo wir mit **1** in 78proz. Ausbeute das Gemisch der Cycloaddukte **16αα** und **16ββ** im Verhältnis 92:7 isolieren konnten. Mittels GC konnte der Anteil des *endo,exo*-Isomeren **16αβ** zu ca. 1% bestimmt werden. Das *endo,exo*-Verhältnis ist damit dem in Trifluorethanol beobachteten (94:5:1)⁴⁾ sehr ähnlich. Die etwas geringere Ausbeute ist auf Destillationsverluste zurückzuführen: TFP siedet höher als TFE, reißt daher das flüchtige **16** leicht mit.



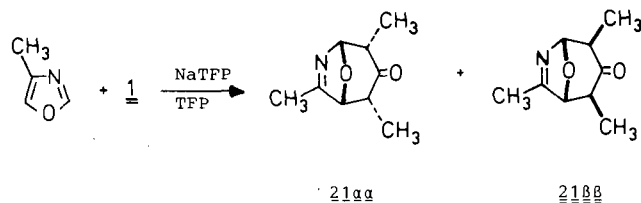
2,5-Dimethylfuran reagierte mit 87% Ausbeute überwiegend zum bereits bekannten¹¹⁾ [4 + 3]-Cycloaddukt **17αα**; im GC war ein Isomeres (13% Anteil) zu erkennen, welches im GC/CI-MS praktisch dasselbe Fragmentierungsmuster zeigte und daher das Epimere **17ββ** sein dürfte.

Aus Furfural konnte kein definiertes Produkt erhalten werden. Offenbar ist dieses akzeptorsubstituierte Furan zu elektronenarm, um mit der Solvolysen zu **4** konkurrieren zu können. Andere Konkurrenzreaktionen mit der Aldehydgruppe sind ebenfalls denkbar. Dagegen reagiert Furfuryl-

alkohol mit **1** in guter Ausbeute zu den *endo/exo*-Stereoisomeren **18 $\alpha\alpha$** und **18 $\beta\beta$** (ca. 90:10), ohne daß die OH-Gruppe geschützt werden muß.

2-Furanpropansäure-methylester (**22**) und 2-Furanpentansäure-ethylester (**24**) liefern ebenfalls mit ca. 70% Ausbeute 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-one, welche an einem Brückenkopf die ω -funktionalisierte Alkylkette tragen (**19**, **20**). Das *endo/exo*-Verhältnis (82:18 bzw. 79:21) ist etwas kleiner als beim unsubstituierten Furan.

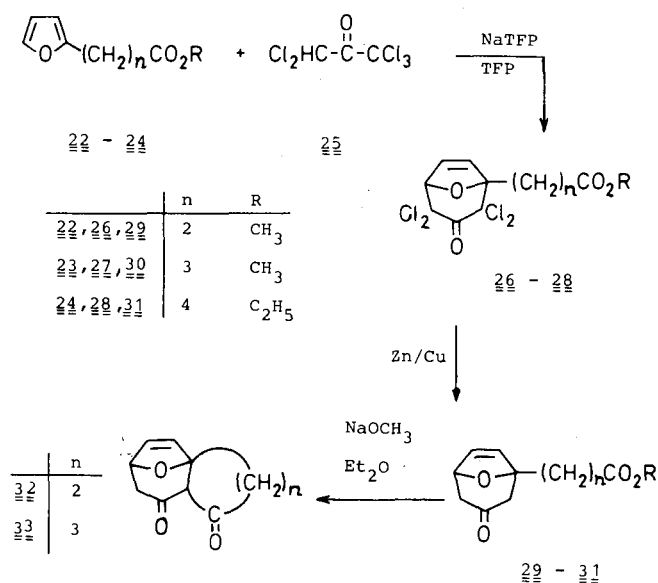
Als elektronenärmeres „Azafuran“ wurde noch 4-Methyloxazol⁽⁴⁾ mit **1** umgesetzt; wie erwartet war die Ausbeute an Bicyclus **21** gering.



Reaktionen mit 1,1,1,3,3-Pentachlor-2-propanon (**25**)

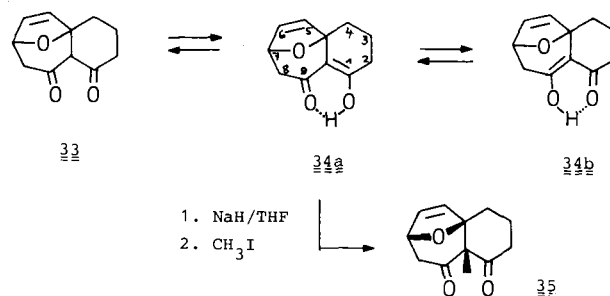
Aus 1,1,3,3-Tetrachlor- sowie 1,1,1,3,3-Pentachlor-2-propanon (**25**) konnten durch Dehydrochlorierung Trichlor- und Tetrachlor-allylium-2-olate bzw. deren Cyclopropanon-Valenztautomere erzeugt und an Furan cycloaddiert werden^{2,3,15}. Die chlorierten [4+3]-Cycloaddukte lassen sich mit Zn/Cu-Paar zu den 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-onen enthalogenieren. Wir fanden, daß die Enthalogenierung auch mit Zinkstaub allein gelingt (siehe Exp. Teil); nach Mann¹⁶ wird die Reaktion am besten unter Ultraschall-Einwirkung durchgeführt.

Die Reaktion von **25** mit Furan in TFP/NaTFP liefert 2,2,4,4-Tetrachlor-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on in praktisch derselben Ausbeute (50%) wie in Trifluorethanol/Triethylamin³ oder Lithiumperchlorat/Diethylether/Triethylamin^{2a}). Für größere Ansätze dürfte daher das billigere Lithiumperchlorat-Verfahren vorzuziehen sein (siehe Exp. Teil).



Wir setzten auch die ω -Furylalkancarbonsäureester **22–24** mit **25** in TFP/NaTFP um und enthalogenierten die anfallenden rohen Tetrachlorbicyclen **26–28** direkt zu den 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-onen **29–31**. Die Ausbeuten sind jedoch schlechter als mit dem unsubstituierten Furan. Die bicyclischen Ketoester **29** und **30** wurden als Modell-Edukte für geplante Terpensynthesen hergestellt; denn wir hofften, daß sie sich mit Natriummethoxid in Diethylether zu den tricyclischen 1,3-Diketonen **32** bzw. **33** cyclisieren lassen würden. Dies gelang jedoch nur mit **30**; der Aufbau des Hydroazulengerüsts aus **29** konnte so nicht erreicht werden. Das 1,3-Diketon **33** liegt in CDCl₃ praktisch ausschließlich als Enol mit intramolekularer H-Brücke vor; in den NMR-Spektren (siehe Exp. Teil) treten keine Signale weiterer Tautomerer auf. Zwischen den beiden möglichen Strukturen **34a** und **34b** läßt sich aufgrund der Spektren keine eindeutige Entscheidung treffen.

Das Enol **34** wurde in Tetrahydrofuran mit Natriumhydrid deprotoniert und mit Methyljodid umgesetzt. Nach den NMR-Spektren erfolgt die Methylierung am angularen Kohlenstoffatom. Enolate von 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-onen werden bevorzugt von der *exo*-Seite her alkyliert¹⁸. Wenn sich diese Befunde auf den Tricyclus **34** übertragen lassen, sollte das isolierte Produkt die Struktur **35** haben.



Der Hoechst Aktiengesellschaft gilt unser Dank für eine Spende von Tetrafluorpropanol. Für die Aufnahme von Gaschromatogrammen, Spektren und Analysen danken wir den Damen und Herren der analytischen Labors.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian T 60, Bruker WP 80, Bruker HX 90E, Bruker CXP 300. — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HX 90E und CXP 300 — stets Tetramethylsilan als interner Standard. — IR-Spektren: Perkin Elmer 457. — Gaschromatographie: Gerät Carlo-Erba Fractovap GI mit Flammenionisationsdetektor und Integrator, 20-m-Glas-Kapillarsäule belegt mit SE-54, Stickstoff als Trägergas. Wenn nichts anderes angegeben, wurde mit einem Temperaturprogramm von 50–250°C und 5°C/min gearbeitet. — GC/MS-Analysen: Nach Blum und Richter¹⁹ modifiziertes Finnigan GC/MS-System, bestehend aus einem Carlo-Erba Fractovap 2151 AC-Spezial Gaschromatograph der Firma Brechbühler AG, Urdorf/Schweiz, mit Doppelsplitter und septumfreier Direkteinspritzung nach Grob²⁰, direkt gekoppelt mit einem Finnigan 4023-Massenspektrometer mit Inco-Datensystem 2300. Die Massenspektren wurden durch chemische Ionisation (CI) mit Methan 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. — Kugel-

rohr-Destillation: Kugelrohrföhen-Gerät GKR-50 der Firma Büchi Laboratoriumstechnik AG, Flawil/Schweiz.

Chemikalien: 2-Brom-3-pentanon (**1**) wurde nach Lit.²¹⁾ oder Lit.²²⁾ synthetisiert. 1,1,1,3,3-Pentachlor-2-propanon (**25**) (Fluka, Aldrich) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. 2,2,3,3-Tetrafluor-1-propanol (Hoechst AG⁹⁾) wurde ebenfalls direkt verwendet. Durch Auflösen von Natrium unter Schutzgas wurde eine Lösung von Natrium-2,2,3,3-tetrafluorpropoxid in 2,2,3,3-Tetrafluor-1-propanol ($c = 1$ mol/l) hergestellt. **Vorsicht:** Zu rasches Eintragen und lokale Erhitzung können selbst unter Schutzgas zur Verkohlung unter Feuererscheinungen führen. Die 1,3-Diene wurden gekauft oder nach den angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert.

Reaktion von 1,3-Dienen mit α -Halogenketonen (1**, **25**) in 2,2,3,3-Tetrafluor-1-propanol/Natrium-2,2,3,3-tetrafluorpropoxid (TFP/NaTFP), allgemeine Vorschrift:** Zu einem Gemisch des 1,3-Diens und des α -Halogenketons (10 mmol) ließ man bei Raumtemp. 10 ml einer TFP/NaTFP-Lösung ($c = 1$ mol/l) tropfen. Man ließ rühren, bis das Gemisch neutral reagierte (Tüpfeln auf angefeuchtetem pH-Papier) und gab dann 20 ml Diethylether zu, worauf das restliche Natriumhalogenid ausfiel. Man filtrierte und engte im Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde im Kugelrohr destilliert oder/und chromatographiert.

r-2,c-3,c-6,c-7- und r-2,t-3,t-6,c-7-Tetramethyl-4-cyclohepten-1-on (5 α** + **5 β**); 2-(2,2,3,3-Tetrafluorpropoxy)-3-pentanone (**4**):** Aus 1.65 g (10 mmol) **1** und 1.68 g (20 mmol) *trans,trans*-2,4-Hexadien (Fluka) durch Reaktion über Nacht. Das Rohprodukt wurde im Kugelrohr bei 100–140°C/11 Torr destilliert. Das GC zeigte drei Hauptprodukte mit $t_R = 5.3$, 12.1 und 13.2 min im Flächenverhältnis 58:24:18 an, die durch das GC/CI-MS als **4**, **5 α** und **5 β** identifiziert wurden. Das Gemisch wurde an 80 g Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (10:1) chromatographiert; man sammelte 90 Fraktionen à 10 ml. Die Fraktionen 19–31 enthielten die Stereoisomeren **5 α** und **5 β** im Verhältnis 42:58 und lieferten nach Kugelrohrdestillation 250 mg (15%) farbloses Öl. Die Kugelrohrdestillation der Fraktionen 44–79 ergab 494 mg (23%) **4**, eine farblose Flüssigkeit.

Verbindung **4:** ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.07$ (t, $J = 7.3$ Hz, 5-H), 1.36 (d, $J = 6.9$ Hz, 1-H), 2.54 (dq, $J = 7.3$; 1.4 Hz, 4-H); AB-System der $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_2$ -Protonen, zentriert bei $\delta = 3.86$ mit $\delta_A = 3.89$ und $\delta_B = 3.82$, $J_{AB} = 12.4$ Hz, Linien triplettiert mit $^3J_{HF} = 1.6$ Hz; 3.98 (q, $J = 6.9$ Hz, 2-H), 5.97 (tt, $^2J_{HF} = 52.2$; $^3J_{HF} = 4.9$ Hz, CF₂CF₂H). – ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.22$ (C-5), 17.05 (C-1), 30.89 (C-4), 66.85 (t, $^2J_{CF} = 28.7$ Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_2$), 82.52 (C-2), 109.26 (t, $^2J_{CF} = 34.1$ Hz, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$), 210.95 (C-3); das tt von CH₂CF₂CF₂H ist nicht erkennbar. – IR (Film): 2980 cm⁻¹, 1720 (C=O), 1110 (C–F). – CI-MS (CH₄, 70 eV): m/z (%) = 217 (41, MH⁺); 197 (4, MH⁺ – HF); 159 (15); 155 (8); 133 (7); 113 (6); 85 (100, MH⁺ – CF₂HCF₂CH₂OH).

C₈H₁₂F₄O₂ (216.2) Ber. C 44.45 H 5.59
Gef. C 44.74 H 5.68

Verbindung **5 α :** ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.94$ (d, $J = 7.2$ Hz, 3-CH₃ und 6-CH₃); 1.05 (d, $J = 6.9$ Hz, 2-CH₃ und 7-CH₃), 2.89 (m, 3-, 6-H), 3.06 (dq, $J = 6.9$; 3.6 Hz, 2-, 7-H), 5.37 (d, $J = 1.8$ Hz, 4-, 5-H). – ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): $\delta = 12.15$ (2-CH₃ und 7-CH₃), 17.62 (3-CH₃ und 6-CH₃), 35.22 (C-3, -6), 49.35 (C-2, -7), 132.84 (C-4, -5), 215.82 (C-1). – CI-MS (CH₄, 70 eV): m/z (%) = 167 (47, MH⁺ von C₁₁H₁₈O); 149 (100, MH⁺ – H₂O), 137 (4), 123 (16), 113 (9), 109 (34), 95 (8), 85 (31), 83 (15); 69 (11).

Verbindung **5 β :** ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.11$ (d, $J = 6.8$ Hz, 2-CH₃ und 7-CH₃), 1.14 (d, $J = 7.0$ Hz, 3-CH₃ und 6-CH₃),

2.05 (m, 3-, 6-H), 2.42 (dq, $J = 9.4$ und 6.8 Hz, 2-, 7-H), 5.50 (d, $J = 1.8$ Hz, 4-, 5-H). – ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): $\delta = 15.26$ (2-CH₃ und 7-CH₃), 20.77 (3-CH₃ und 6-CH₃), 37.07 (C-3, -6), 53.25 (C-2, -7), 135.65 (C-4, -5), 216.60 (C-1). – CI-MS (CH₄, 70 eV): m/z (%) = 167 (59, MH⁺), 149 (100, MH⁺ – H₂O), 137 (6), 123 (20), 113 (6), 109 (48), 95 (12), 85 (26), 83 (18), 69 (11).

C₁₁H₁₈O Ber. 166.1358 Gef. 166.1358 (MS)

2,5-Dimethyl-3-(2-methyl-1-propenyl)cyclopentanone (7**):** Aus 1.65 g (10 mmol) **1** und 3.67 g (39 mmol) 4-Methyl-1,3-pentadien (Fluka). Das Kugelrohrdestillat (100–140°C/11 Torr) zeigte im GC neben dem Peak von **4** (49%) drei Peaks bei $t_R = 16.6$, 16.8 und 17.6 min im Flächenverhältnis 18:3:30, welche im GC/CI-MS bei $m/z = 167$ den für **7** erwarteten MH⁺-Peak erzeugten. Das Gemisch wurde an 80 g Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (10:1) chromatographiert; man sammelte 60 Fraktionen à 10 ml. Die Fraktionen 23–32 enthielten die Diastereomeren **7**, die jedoch nicht getrennt werden konnten. Durch Kugelrohrdestillation bei 100–120°C/11 Torr wurden 401 mg (24%) **7** als farbloses Öl isoliert. – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.03$ (d, $J = 7.0$ Hz, 5-CH₃), 1.13 (d, $J = 6.8$ Hz, 2-CH₃), 1.11 bis 1.18 (m, 4-H), 1.67 und 1.74 [d, $J = 1.3$ Hz, $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 2.12 bis 2.24 (m, 2-, 5-H), 2.38 bis 2.51 (m, 3-H), 4.99 (d mit Feinaufspaltung, $J = 9.2$; 1.3 Hz, (CH₃)₂C=CH–). – ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃): $\delta = 12.65$ (2-CH₃), 14.80 (5-CH₃), 18.27 und 25.85 [$=\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 37.44 (C-4), 42.22 (C-5), 43.70 (C-2), 50.70 (C-3), 127.28 [$\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 133.51 [$=\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 222.35 (C-1); von den anderen Isomeren sind nur schwache Signale erkennbar. – IR (Film): 2960 cm⁻¹, 2930, 2870, 1735 (C=O), 1450, 1375. – CI-MS (CH₄, 70 eV): Die drei im GC/MS gefundenen Cycloaddukte **7** zeigen dasselbe Zerfallsmuster mit geringen Änderungen in den prozentualen Häufigkeit der Ionen: m/z (%) = 167 (100, MH⁺ von C₁₁H₁₈O), 149 (41–59, MH⁺ – H₂O), 123 (7–12), 111 (26–34), 109 (15–28), 97 (12–26), 85 (10–27), 83 (12–23), 69 (10–13).

C₁₁H₁₈O Ber. 166.1358 Gef. 166.1357 (MS)

2,5-Dimethyl-3-vinyl-2-cyclopenten-1-on (9**):** Aus 1.65 g (10 mmol) **1** und 1.68 g (20 mmol) 2-Methoxybutadien²³⁾ durch Reaktion über Nacht. Das Rohprodukt wurde mit Petrolether/Ethylacetat (4:1) über 20 g Kieselgel filtriert. Das GC des Filtrats zeigte drei Hauptprodukte mit $t_R = 5.0$, 9.9 und 14.0 min im Flächenverhältnis 16:48:36 an, die durch das GC/CI-MS als **4**, **9** und eine Substanz mit $m/z = 169$ identifiziert wurden. Das Gemisch (1.79 g) wurde einer Mitteldruckchromatographie an Lichroprep Si 60 mit Petrolether/Ethylacetat (4:1) unterworfen; man sammelte 80 Fraktionen à 10 ml. In den Fraktionen 31–34 war die Substanz mit $m/z = 169$ enthalten, vermutlich Verbindung **8** oder **10**; wegen der raschen Zersetzung konnte die Struktur nicht ermittelt werden. Die Fraktionen 39–43 enthielten **9** und lieferten nach Kugelrohrdestillation bei 35–40°C/0.001 Torr 0.53 g (39%) farblose Flüssigkeit, von der jedoch keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden konnte. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.17$ (d, $J = 7$ Hz, 5-CH₃), 1.80 (t, $J \approx 1$ Hz, 2-CH₃), 1.9–3.0 (m, 4-, 5-H), ABX-Spektrum der Vinylprotonen: AB-Teil von 5.40 bis 5.97, X-Teil von 6.75 bis 7.30. – CI-MS (CH₄, 70 eV): m/z (%) = 137 (MH⁺ von C₉H₁₂O, 100), 109 (3). – IR (Film): 1690 cm⁻¹ (konj. C=O), 1630, 1585 (C=C).

2,3,3a,4,6,7-Hexahydro-4,6-dimethyl-5(1H)-azulenon (11 α** + **β**):** Aus 1.65 g (10 mmol) **1** und 2.82 g (30 mmol) 1-Vinyl-1-cyclopenten²⁴⁾. Das nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl (2.26 g) zeigte im GC neben dem Peak von **4** (23%) zwei weitere Peaks bei $t_R = 17.9$ und 18.8 min im Flächenverhältnis 66:11, welche im GC/CI-MS bei $m/z = 179$ den für **11** erwarteten MH⁺-Peak erzeugten. Das Gemisch wurde an 80 g Kieselgel mit

Petrolether/Ethylacetat (10:1) chromatographiert; man sammelte 50 Fraktionen à 10 ml. Die Fraktionen 20–37 enthielten die Stereoisomeren **11α** + **β**, die jedoch nicht getrennt wurden. Durch Kugelrohrdestillation bei 90–105°C/0.1 Torr wurden 583 mg (33%) eines farblosen Öls gewonnen. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.01–1.09 (m, CH₃-Signale), 1.25–2.60 (mehrere m, Protonen des Gerüsts), 3.35 (mc), 5.48 (mc, 8-H von **11β**), 5.78 (mc, 8-H von **11α**); das Flächenverhältnis der Signale bei 5.48 und 5.78 betrug ca. 14:3. — ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): **11β**: δ = 13.96 und 16.50 (4-CH₃ und 6-CH₃), 25.08 (C-2), 34.06, 34.95 und 35.42 (C-1, -3, -7), 46.12 und 47.67 (C-6, -3a), 51.61 (C-4), 119.99 (C-8), 148.62 (C-8a), 216.66 (C-5). Schwächere Signale bei δ = 12.06 und 16.23 (4-CH₃ und 6-CH₃), 31.07, 35.32, 35.74, 41.19, 42.66, 49.62, 117.99 (C-8) und 143.95 (C-8a) lassen sich dem Isomeren **11α** zuordnen. — IR (Film): 2970 cm⁻¹, 2940, 2870, 2840, 1700 (C=O). — CI-MS (CH₄, 70 eV): **11α**: *m/z* (%) = 179 (92, MH⁺), 161 (100, MH⁺ – H₂O), 151 (6, MH⁺ – CO), 149 (6), 135 (16), 121 (37), 113 (8), 111 (11), 109 (15), 105 (11), 95 (68), 93 (15), 85 (31), 83 (31), 73 (11), 67 (13). — **11β**: *m/z* (%) = 179 (91, MH⁺), 161 (100, MH⁺ – H₂O), 151 (7, MH⁺ – CO), 149 (8), 135 (16), 121 (35), 113 (11), 111 (11), 109 (15), 105 (11), 95 (68), 85 (32), 81 (30), 73 (17), 67 (12).

C₁₂H₁₈O (178.3) Ber. C 80.85 H 10.18
Gef. C 81.00 H 10.18

1,2,3,4,4a,5,7,8-Octahydro-5,7-dimethyl-6H-benzocyclohepten-6-on (12α + β): Aus 1.65 g (10 mmol) **1** und 3.25 g (30 mmol) 1-Vinyl-1-cyclohexen^{24,25}. Das nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl zeigte im GC neben dem Peak von Vinylcyclohexen und **4** (41%) zwei Peaks bei *t_R* = 20.6 und 21.2 min im Flächenverhältnis 49:10, welche im GC/CI-MS bei *m/z* = 193 den für **12** erwarteten MH⁺-Peak erzeugten. Durch Kugelrohrdestillation bei 80°C/0.5 Torr wurde eine Fraktion abgetrennt, die im wesentlichen **4** enthielt. Bei 130–150°C/0.5 Torr destillierte ein Öl über, das laut GC überwiegend **12α** + **β** enthielt. Es wurde an 20 g Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (10:1) chromatographiert; man sammelte 20 Fraktionen à 9 ml. Die Fraktionen 5–9 enthielten 250 mg (13%) **12α** + **β**. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.0–2.2 (linienreiche m), 2.62 (mc), 3.06 (mc), 3.28 (dd, *J* = 10.6 und 6.4 Hz), 5.27–5.50 (m). — ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃): **12β**: δ = 14.64 (5-CH₃ und 7-CH₃), 27.00, 28.03, 29.41 und 33.10 (C-1, -2, -3, -4), 39.08 (C-8), 45.37 (C-4a), 48.74 und 49.70 (C-5, -7), 117.61 (C-9), 145.13 (C-9a), 215.96 (C-6). Schwächere Signale bei δ = 13.32, 15.99 (5-CH₃, 7-CH₃), 28.45, 29.22, 44.47, 47.30, 117.20 (C-9), 144.23 (C-9a) und 216.22 (C-6) lassen sich dem Isomeren **12α** zuordnen. — IR (Film): 2970 cm⁻¹, 2940, 2870, 2840, 2860, 1710 (C=O). — CI-MS (CH₄, 70 eV): **12α**: *m/z* (%) = 193 (65, MH⁺), 175 (62, MH⁺ – H₂O), 163 (6), 149 (12), 135 (100), 121 (6), 119 (7), 111 (27), 109 (22), 107 (13), 95 (42), 85 (16), 81 (20), 73 (6), 67 (20). — **12β**: *m/z* (%) = 193 (59, MH⁺), 175 (57, MH⁺ – H₂O), 163 (8), 149 (11), 135 (100), 123 (7), 121 (6), 119 (6), 111 (21), 109 (19), 95 (37), 85 (16), 81 (16), 73 (7), 67 (9).

C₁₃H₂₀O Ber. 192.1514 Gef. 192.1515 (MS)

endo-2,endo-4- und exo-2,exo-4-Dimethylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (13αα + 13ββ): Aus 1.65 g (10 mmol) **1** und 10 ml frisch destilliertem Cyclopentadien in einer Reaktionszeit von 20 h. Durch Kugelrohrdestillation bei 100–120°C/11 Torr isolierte man 1.07 g (71%) eines Öls, das laut Kapillar-GC aus den Komponenten **13ββ** (*t_R* = 9.2 min, 35%) und **13αα** (*t_R* = 9.8 min, 65%) bestand und durch sein ¹H-NMR-Spektrum¹¹), welches das Isomerenverhältnis bestätigte, identifiziert wurde. — ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): **13αα**: δ = 14.14 (2-CH₃ und 4-CH₃), 44.05 (C-8), 46.49 (C-1, -5), 50.33 (C-2, -4), 135.53 (C-6, -7), 212.81 (C-3). **13ββ**: δ = 18.89 (2-CH₃ und 4-CH₃), 31.25 (C-8), 44.50 (C-1, -5), 48.82 (C-2, -4), 136.85 (C-6, -7), 218.27 (C-3).

endo-2,endo-4- und exo-2,exo-4-Dimethylbicyclo[3.2.2]non-6-en-3-on (14αα + 14ββ): Aus 1.65 g (10 mmol) **1** und 5 ml 1,3-Cyclohexadien in einer Reaktionszeit von 20 h. Durch Kugelrohrdestillation bei 125–140°C/11 Torr isolierte man — nach einer Vorfraktion bei 40–110°C — 1.28 g eines Öls, das jedoch nicht rein war. Es wurde an 80 g Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (10:1) chromatographiert; man sammelte 60 Fraktionen à 20 ml. Die Fraktionen 17–19 enthielten ein Gemisch von **14αα** + **14ββ**, welches bei 120–130°C/11 Torr im Kugelrohr destilliert wurde. Ausb. 298 mg (18%) eines Öls, das laut Kapillar-GC und GC/CI-MS aus den Komponenten **14ββ** (*t_R* = 15.8 min, 42%) und **14αα** (*t_R* = 16.3 min, 58%) bestand, und durch die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren¹²), welche das Isomerenverhältnis bestätigten, identifiziert wurden. Die Fraktionen 22–32 enthielten 291 mg (14%) **4** (nach Kugelrohrdestillation bei 110–120°C/11 Torr).

CI-MS (CH₄, 80 eV): **14αα**: *m/z* (%) = 165 (34, MH⁺), 147 (79, MH⁺ – H₂O), 137 (12, MH⁺ – CO), 113 (13), 107 (100), 95 (7), 85 (17), 81 (8), 79 (7), 69 (5). **14ββ**: *m/z* (%) = 165 (28, MH⁺), 147 (49, MH⁺ – H₂O), 137 (9, MH⁺ – CO), 125 (3), 121 (3), 113 (11), 107 (100), 95 (6), 85 (20), 81 (6), 79 (7).

endo-2,endo-4-Dimethylspiro[bicyclo[3.2.1]oct-6-en-8,1'-cyclopropan]-3-on (15αα): Aus 1.65 g (10 mmol) **1** und 1.84 g (20 mmol) Spiro[2.4]hepta-4,6-dien²⁶) in einer Reaktionszeit von 20 h. Durch Kugelrohrdestillation bei 90–110°C/11 Torr isolierte man 1.47 g eines Öls, welches mit 150 ml Diethylether über 20 g Kieselgel filtriert wurde. Erneute Kugelrohrdestillation des Eluats bei 115–120°C/12 Torr ergab 1.31 g (74%) eines Öls, das laut Kapillar-GC aus zwei Komponenten mit *t_R* = 11.7 (**15αα**) und *t_R* = 11.8 min (**15ββ**) im Flächenverhältnis 96:4 bestand, welche im GC/CI-MS den für **15** erwarteten MH⁺-Peak bei *m/z* = 177 zeigten.

Verbindung 15αα: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.68 (mc, AA'BB'-System, 2', 3'-H), 1.02 (d, *J* = 7.0 Hz, 2-CH₃ und 4-CH₃), 2.03 (Signale mit Triplett-Charakter, Linienseparation 1.3 Hz, 1-, 5-H) 2.59 (dq, *J* = 7.0; 2.9 Hz, 2-, 4-H), 6.21 (dd, *J* = 1.6; 1.2 Hz, 6-, 7-H). — ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 7.91 (t) und 13.58 (t) (C-2', C-3'), 13.69 (q, 2-CH₃ und 4-CH₃), 37.33 (s, C-8), 49.72 (d, C-1, -5), 53.10 (d, C-2, -4), 136.28 (d, C-6, -7), 212.68 (s, C-3). — IR (Film): 2960 cm⁻¹, 2920, 2860, 1700 (C=O), 1450, 1370, 1130. — CI-MS (CH₄, 85 eV): **15αα**: *m/z* (%) = 177 (72, MH⁺), 159 (56, MH⁺ – H₂O), 149 (20, MH⁺ – CO), 135 (16), 133 (23), 121 (47), 120 (18), 119 (100), 113 (16), 107 (18), 105 (78), 99 (5), 93 (24), 91 (62), 85 (74), 83 (8), 81 (7), 79 (7), 69 (11). **15ββ**: *m/z* (%) = 177 (53, MH⁺), 159 (55, MH⁺ – H₂O), 149 (16, MH⁺ – CO), 145 (12), 133 (22), 127 (12), 124 (25), 121 (36), 120 (34), 119 (100), 117 (23), 113 (11), 107 (13), 105 (94), 97 (8), 93 (15), 92 (33), 91 (60), 85 (49), 79 (6), 73 (7), 71 (13), 67 (16).

C₁₂H₁₆O (176.3) Ber. C 81.77 H 9.15
Gef. C 82.00 H 9.35

2,4-Dimethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (16, Stereoisomere αα, ββ, αβ): Zu einer Mischung aus 13.2 g (80 mmol) **1** und 80 ml absol. Furan ließ man unter Rühren und Eiskühlung innerhalb 15 min 80 ml einer Lösung von NaTFP in TFP (*c* = 1 mol/l) tropfen. Man ließ über Nacht bei Raumtemp. rühren und dekantierte vom ausgefallenen Natriumbromid, welches dreimal mit je 30 ml Dichlormethan gewaschen wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Rotationsverdampfer eingeeengt und im Makrokugelrohr bei 90–110°C/11 Torr destilliert. Erneute Destillation bei 105–115°C/11 Torr ergab 9.46 g (78%) eines Öls, das laut Kapillar GC aus den drei Komponenten **16ββ**, **16αβ** und **16αα** mit *t_R* = 11.8, 11.9 und 12.2 min im Flächenverhältnis 7:1:92 bestand und im Kühlschranks erstarrte. Das ¹H-NMR-Spektrum stimmte mit dem einer früher hergestellten Substanz⁹ überein.

1,2,4,5-Tetramethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (17, Stereoisomere 17 $\alpha\alpha$ + 17 $\beta\beta$): Aus 1.65 g (10 mmol) **1** und 10 ml 2,5-Dimethylfuran (Aldrich) in einer Reaktionszeit von 3 h. Das Kugelrohrdestillat (110–140°C/11 Torr; 1.57 g (87%)) zeigte im Kapillar-GC zwei Peaks mit t_R = 9.5 und 9.7 min im Flächenverhältnis 87:13, welche im GC/CI-MS den für **17** erwarteten MH^+ -Peak bei m/z = 181 erzeugten. Das Öl erstarrte allmählich bei Raumtemp. und wurde aus Petrolether umkristallisiert. Die Kristalle vom Schmp. 77–79°C bestanden laut GC aus **17 $\alpha\alpha$** und **17 $\beta\beta$** im Verhältnis 93:7. Das ¹H-NMR- und IR-Spektrum stimmten mit den in Lit.⁸⁾ für **17 $\alpha\alpha$** angegebenen Daten überein. — ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): **17 $\alpha\alpha$** δ = 10.28 (2-CH₃ und 4-CH₃), 21.99 (1-CH₃ und 5-CH₃), 54.89 (C-2, -4), 87.49 (C-1, -5), 136.20 (C-6, -7), 209.34 (C-3). Schwache Signale bei δ = 14.41 (2-CH₃ und 4-CH₃), 20.02 (1-CH₃ und 5-CH₃), 52.28 (C-2, -4), 85.14 (C-1, -5), 137.42 (C-6, -7) lassen sich dem Stereoisomeren **17 $\beta\beta$** zuordnen. — CI-MS(CH₄, 85 eV): **17 $\alpha\alpha$** : m/z (%) = 181 (98, MH^+ von C₁₁H₁₆O₂), 163 (16, MH^+ – H₂O), 137 (8), 135 (9), 125 (21), 113 (24), 109 (9), 97 (6), 85 (100). **17 $\beta\beta$** : m/z (%) = 181 (78, MH^+ von C₁₁H₁₆O₂), 163 (5, MH^+ – H₂O), 137 (5), 135 (12), 125 (12), 123 (12), 113 (28), 109 (10), 97 (6), 85 (100).

1-(Hydroxymethyl)-endo-2,endo-4-dimethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (18 $\alpha\alpha$) (und exo,exo-Stereoisomer 18 $\beta\beta$): Aus 1.65 g (10 mmol) **1** und 0.98 g (10 mmol) frisch destilliertem Furfurylalkohol in einer Reaktionszeit von 6 h. Bei der Destillation im Kugelrohr ging nach einem Vorlauf bei 70°C/0.02 Torr das Produkt bei 130–150°C/0.02 Torr über (1.38 g, 76%). Es zeigte im Kapillar-GC zwei Peaks bei t_R = 32.6 und 33.2 min im Flächenverhältnis 90:10, welche im GC/CI-MS das für **18** erwartete MH^+ -Ion bei m/z = 183 erzeugten. Die Substanz kristallisierte nach Abkühlen auf Raumtemperatur. Eine Analysenprobe wurde aus Wasser umkristallisiert und zeigte den Schmp. 93–94°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): **18 $\alpha\alpha$** : δ = 0.98 und 1.00 (jeweils d, J = 7.1 Hz, 2-CH₃ und 4-CH₃), 2.42 bis 2.61 (m, OH), 2.78 (dq, J = 7.1 und 4.9 Hz, 2-, 4-H), 3.87 (s, CH₂OH), 4.90 (dd, J = 4.9; 1.7 Hz, 5-H), AB-System der Protonen 6- und 7-H, zentriert bei δ = 6.27 mit δ_A = 6.14 (7-H) und δ_B = 6.34 (6-H), J_{AB} = 6.1 Hz; die Linien des B-Teiles sind verdoppelt mit J = 1.7 Hz. Schwächere Signale bei δ = 1.22 und 1.34 (jeweils d, J = 7.5 Hz, 2-CH₃ und 4-CH₃) 4.60 (s, CH₂OH) und 4.72 (bs, 5-H) lassen sich dem Stereoisomeren **18 $\beta\beta$** zuordnen. — ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): **18 $\alpha\alpha$** : δ = 9.46 und 10.35 (2-CH₃ und 4-CH₃), 49.82 (C-4), 50.99 (C-2), 63.64 (CH₂OH), 82.96 (C-5), 91.20 (C-1), 133.60 und 134.81 (C-6, -7), 208.72 (C-3). Dem Stereoisomeren **18 $\beta\beta$** können folgende schwache Signale zugeordnet werden: δ = 14.31 und 17.51 (2-CH₃ und 4-CH₃), 49.43 (C-4), 50.81 (C-2), 62.62 (CH₂OH), 82.85 (C-5), 88.25 (C-1), 134.64 und 135.19 (C-6, -7); C-3 war nicht erkennbar. — IR (KBr): 3470 cm⁻¹ (br, OH), 3090, 2980, 2940, 2880, 1705 (C=O). — CI-MS (CH₄, 60 eV): **18 $\alpha\alpha$** : m/z (%) = 183 (9, MH^+), 165 (22, MH^+ – H₂O), 137 (9, MH^+ – H₂O – CO), 127 (6), 119 (8), 113 (18), 109 (100), 95 (6), 85 (75), 81 (48), 57 (7). **18 $\beta\beta$** : m/z (%) = 183 (6), 165 (25), 153 (5), 137 (9), 125 (5), 119 (11), 113 (21), 109 (100), 95 (7), 85 (88), 81 (61), 67 (5), 57 (7).

C₁₀H₁₄O₃ (182.2) Ber. C 65.92 H 7.74
Gef. C 65.71 H 7.66

2,4-Dimethyl-3-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-1-propansäuremethylester (19, Stereoisomere 19 $\alpha\alpha$ + 19 $\beta\beta$): Aus 1.65 g (10 mmol) **1** und 3.04 g (20 mmol) 2-Furanpropansäuremethylester (**22**) durch Reaktion über Nacht. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand (5.70 g) an 80 g Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (4:1) chromatographiert. Überschüssiger 2-Furanpropansäuremethylester (R_f = 0.45) konnte so von **19** (R_f = 0.21) abgetrennt werden. Nach Kugelrohrdestillation bei 130–140°C/

0.09 Torr erhielt man 1.70 g (71%) eines farblosen Öls, welches laut ¹H-NMR aus **19 $\alpha\alpha$** und **19 $\beta\beta$** im Verhältnis 82:18 bestand (Integration der Signale von 5-H). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.96 und 1.01 (jeweils d, J = 7.0 Hz, 2-CH₃ und 4-CH₃ von **19 $\alpha\alpha$**), 1.25 und 1.32 (jeweils d, J = 7.5 Hz, 2-CH₃ und 4-CH₃ von **19 $\beta\beta$**), 1.88 bis 2.79 (mehrere m, 2-, 4-H und CH₂-Gruppen der Kette), 3.68 (s, CO₂CH₃), 4.65 (bs, 5-H **$\beta\beta$**), 4.83 (dd, J = 4.7; 1.7 Hz, 5-H **$\alpha\alpha$**), AB-Spektrum der Protonen 6- und 7-H von **19 $\beta\beta$** , zentriert bei δ = 6.10 mit δ_A = 5.98 (7-H) und δ_B = 6.21 (6-H), J_{AB} = 6.2 Hz; die Linien des B-Teils sind aufgespalten; AB-Spektrum der Protonen 6- und 7-H von **19 $\alpha\alpha$** , zentriert bei δ = 6.16 mit δ_A = 6.06 (7-H) und δ_B = 6.26 (6-H), J_{AB} = 6.0 Hz; die Linien des B-Teils sind aufgespalten. — ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): **19 $\alpha\alpha$** : δ = 9.63 und 10.32 (2-CH₃ und 4-CH₃), 28.47 (C- β), 29.10 (C- α), 49.67 (CO₂CH₃), 51.60 (C-4), 54.45 (C-2), 82.62 (C-5), 89.61 (C-1), 134.21 und 134.89 (C-6, -7), 173.90 (CO₂CH₃), 208.72 (C-3). **19 $\beta\beta$** : δ = 14.40 und 17.40 (2-CH₃ und 4-CH₃), 27.42 (C- β), 28.68 (C- α), 49.67 (CO₂CH₃), 49.15 (C-4), 52.97 (C-2), 82.62 (C-5), 86.91 (C-1), 134.70 und 135.35 (C-6, -7), 173.90 (CO₂CH₃), 213.81 (C-3). — IR (CH₂Cl₂): 2960 cm⁻¹, 2950, 2870, 1730 (CO₂CH₃), 1710 (C=O).

C₁₃H₁₈O₄ Ber. 238.1205 Gef. 238.1203 (MS)

2,4-Dimethyl-3-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-1-pentansäureethylester (20, Stereoisomere 20 $\alpha\alpha$ + 20 $\beta\beta$): Zu einer Mischung aus 8.25 g (50 mmol) **1** und 19.63 g (100 mmol) 2-Furanpentansäureethylester²⁷⁾ ließ man unter Rühren und Eiskühlung 50 ml einer Lösung von NaTFP in TFP (c = 1 mol/l) tropfen. Man ließ über Nacht bei Raumtemp. rühren. Dann wurden 400 ml Diethylether zugegeben, worauf restliches Natriumbromid ausfiel. Nach Abfiltrieren wurde im Rotationsverdampfer eingengt. Bei der Destillation im Makrokugelrohr ging nach einem Vorlauf bei 60°C/0.02 Torr (2-Furanpentansäureethylester) das Produkt **20** bei 135–150°C/0.02 Torr (9.77 g, 70%) als farbloses Öl über. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum konnte das Isomerenverhältnis von **20 $\alpha\alpha$** :**20 $\beta\beta$** zu 79:21 ermittelt werden. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.95 und 0.98 (jeweils d, J = 7.1 Hz, 2-CH₃ und 4-CH₃ von **20 $\alpha\alpha$**), 1.25 (t, J = 7.1 Hz, CO₂CH₂CH₃), 1.22 und 1.32 (jeweils d, J = 7.5 Hz, 2-CH₃ und 4-CH₃ von **20 $\beta\beta$**), 1.34 bis 1.90 (mehrere m, CH₂CH₂CH₂CH₂CO₂C₂H₅, 2-, 4-H **$\beta\beta$**), 2.32 (t, J = 7.4 Hz, CH₂CO₂C₂H₅), 2.57 (q, J = 7.1 Hz, 2-H **$\alpha\alpha$**), 2.74 (dq, J = 7.1; 4.7 Hz, 4-H **$\alpha\alpha$**), 4.12 (q, J = 7.1 Hz, CO₂CH₂CH₃), 4.64 (d, J = 1.6 Hz, 5-H **$\beta\beta$**), 4.82 (dd, J = 4.7; 1.7 Hz, 5-H **$\alpha\alpha$**), AB-Spektrum von 6- und 7-H von **20 $\beta\beta$** , zentriert bei δ = 6.12 mit δ_A = 6.04 (7-H) und δ_B = 6.19 (6-H), J_{AB} = 5.4 Hz; die Linien des B-Teiles sind verdoppelt mit J = 1.7 Hz; AB-Spektrum von 6- und 7-H von **20 $\alpha\alpha$** , zentriert bei δ = 6.15 mit δ_A = 6.07 (7-H) und δ_B = 6.23 (6-H), J_{AB} = 6.0 Hz; die Linien des B-Teiles sind verdoppelt mit J = 1.7 Hz. — ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): **20 $\alpha\alpha$** : δ = 9.72 und 10.35 (2-CH₃ und 4-CH₃), 14.28 (CO₂CH₂CH₃), 23.14 (C- γ), 25.31 (C- β), 33.82 (C- δ), 34.33 (C- α), 49.78 (C-4), 54.09 (C-2), 60.19 (CO₂CH₂CH₃), 82.62 (C-5), 90.32 (C-1), 133.3 und 135.91 (C-6 und C-7), 173.45 (CO₂CH₂CH₃), 209.2 (C-3). **20 $\beta\beta$** : δ = 14.28 (CO₂CH₂CH₃), 14.37 und 17.44 (2-CH₃ und 4-CH₃), 23.55 (C- γ), 25.39 (C- β), 32.39 (C- δ), 34.24 (C- α), 49.27 (C-4), 52.84 (C-2), 60.19 (CO₂CH₂CH₃), 82.44 (C-5), 87.52 (C-1), 133.8 und 135.95 (C-6, 7), 173.45 (CO₂CH₂CH₃), 214.23 (C-3). — IR (Film): 2970 cm⁻¹, 2930, 2860, 1725 (CO₂C₂H₅), 1705 (C=O).

C₁₆H₂₄O₄ Ber. 280.1674 Gef. 280.1673 (MS)

endo-2,endo-4,7-Trimethyl-8-oxa-6-azabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (21 $\alpha\alpha$): Aus 1.65 g (10 mmol) **1** und 1.66 g (20 mmol) 4-Methyloxazol (Janssen) in einer Reaktionszeit von 19 h. Das Rohprodukt (3 g) zeigte im Kapillar-GC zwei Peaks mit t_R = 5.0 min (**4**) und 13.27 min im Flächenverhältnis 57:43. Das Gemisch wurde an 100 g neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe 3) mit Petrolether/

Ethylacetat (4:1) chromatographiert; man sammelte 40 Fraktionen à 10 ml. Die Fraktionen 5–7 enthielten 0.26 g (12%) **4**. Die Fraktionen 18–33 ergaben 0.22 g (13%) **21α**, das bei 100–120°C/0.02 Torr im Kugelrohr destilliert wurde. Das Destillat erstarrte im Kühlschrank und wurde aus Pentan/Diethylether (10:1) umkristallisiert. Schmp. 30–31°C. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.11 und 1.13 (jeweils d, *J* = 6.7 Hz, 2-CH₃ und 4-CH₃), 2.14 (d, *J* = 0.7 Hz, 7-CH₃), 2.73–2.87 (m, 2-, 4-H), 4.7 (d, *J* = 4.8 Hz, 5-H), 5.80 (dd, *J* = 3.6 und 0.7 Hz, 1-H). — ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 9.59 und 10.06 (2-CH₃ und 4-CH₃), 49.49 und 49.98 (C-2, -4), 84.46 (C-1), 101.28 (C-5), 176.25 (C-7), 206.87 (C-3).

C₉H₁₃NO₂ (167.2) Ber. C 64.65 H 7.84 N 8.38

Gef. C 64.59 H 7.86 N 8.47

2,2,4,4-Tetrachlor-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on

a) Zu einer Mischung aus 23.03 g (0.10 mol) 1,1,1,3,3-Pentachlor-2-propanon (**25**) (Aldrich, techn. Qualität) und 64 ml (1.0 mol) absol. Furan ließ man unter Eiskühlung und Rühren 50 ml einer Lösung von Natrium-2,2,3,3-tetrafluorpropoxid in 2,2,3,3-Tetrafluor-1-propanol (*c* = 2 mol/l) in 30 min tropfen. Das Eisbad wurde entfernt, und die dunkle Lösung weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtrierte das ausgefallene Natriumchlorid ab und engte im Rotationsverdampfer ein. Der teilkristalline Rückstand wurde in 30 ml Diethylether und 5 ml Hexan in der Wärme gelöst. Beim Erkalten kristallisierte ein Teil des Cycloadduktes aus, welches abfiltriert wurde. Das dunkle Filtrat wurde über 100 g Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III) filtriert; zum Nacheluieren nahm man 150 ml *tert*-Butylmethylether. Der teilkristalline braune Rückstand der eingengten Eluate wurde zusammen mit dem ersten Kristallat bei 80°C/0.001 Torr sublimiert. Man erhielt 13.1 g (50%) farblose Kristalle mit Schmp. 87–88°C (Lit.³¹ 88–89°C). Das ¹H-NMR-Spektrum stimmte mit dem früher beschriebenen³¹ überein. — ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 82.62 (C-1, -5), 87.98 (C-2, -4), 134.06 (C-6, -7), 184.53 (C-3).

b)²⁸ In einem mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler (Calciumchlorid-Trockenrohr) versehenen 4-l-Dreihalskolben löste man 89.8 g (0.84 mol) trockenes Lithiumperchlorat in 500 ml trockenem Diethylether und ließ dann rasch 85.4 g (0.84 mol) trockenes Triethylamin sowie 300 ml trockenes Furan zutropfen. Unter kräftigem Rühren ließ man eine Lösung von 97.2 g (0.42 mol) 1,1,1,3,3-Pentachlor-2-propanon in 100 ml Diethylether und 130 ml Furan so zutropfen, daß die sich allmählich dunkel färbende Reaktionsmischung leicht siedete. Nach beendetem Zutropfen (ca. 30 min) ließ man noch 2.5 h nachrühren. Das tief dunkle Reaktionsgemisch wurde unter Rühren mit 2 l Wasser versetzt und der besseren Handhabung wegen in zwei Hälften geteilt. Beide Hälften wurden 10mal mit je 200 ml Diethylether extrahiert (200-ml-Markierung am Scheidetrichter anbringen, da die Phasengrenze schwer zu erkennen ist). Die vereinigten Etherextrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether und das überschüssige Furan wurden über eine Vigreux-Kolonne im Wasserbad abdestilliert; das restliche Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer bei Raumtemp. entfernt. Der kristallisierende dunkelbraune Rückstand wurde dreimal aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 40.5 g braunstichige Kristalle vom Schmp. 88–89°C. Die vereinigten Mutterlaugen wurden zur Trockne eingengt und bei 120–130°C/0.01 Torr im Makrokugelrohr destilliert. Das bräunliche Destillat wurde aus Methanol umkristallisiert; Ausb. 5.5 g braunstichige Kristalle vom Schmp. 88–89°C. Gesamtausb. 46.0 g (42%). Die Substanz kann trotz Braunfärbung zur Enthalgengierung eingesetzt werden.

8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on²⁸

In einem mit KPG-Rührer und Rückflußkühler versehenen 1-l-Dreihalskolben wurden 700 ml Methanol, das zuvor mit Ammoniumchlorid gesättigt wurde, vorgelegt; man fügte 47.5 g (0.18 mol)

2,2,4,4-Tetrachlor-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on unter Rühren zu, wobei etwas Ammoniumchlorid ausfiel. In kleinen Portionen rührte man 191.4 g (2.9 mmol) Zinkpulver ein. Die einsetzende exotherme Reaktion muß durch gelegentliche Kühlung mit Eiswasser gebremst werden. Nachdem alles Zink zugegeben war, wurde 30 h unter Rückfluß gekocht. Das abgekühlte Gemisch wurde filtriert und der Rückstand mit Methanol gewaschen. Das Filtrat wurde mit einer Lösung von 120 g des Natriumsalzes der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) in 1.5 l Wasser gerührt. Es wurde filtriert und achtmal mit je 250 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Der kristalline Rückstand (21.2 g, 97%) kann für viele Umsetzungen ohne weitere Reinigung verwendet werden. Reinigung durch Sublimation siehe Lit.¹⁵.

2-Furanpropansäure-methylester (**22**): Eine Lösung von 46.6 g (0.31 mol) Furylacrylsäure-methylester²⁹ in 335 ml Methanol und 21 ml 25proz. wäßriger Ammoniaklösung wurde in einer Schüttelente in Gegenwart von 2.34 g 10proz. Palladium/Aktivkohle (Fluka) mit Wasserstoff bei Raumtemp. hydriert. Nach Aufnahme von 8700 ml Wasserstoff (1.5 h) wurde die Hydrierung abgebrochen. Man filtrierte vom Katalysator ab und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Der Rückstand wurde in 200 ml Wasser aufgenommen und die Lösung viermal mit je 100 ml Diethylether extrahiert; die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml gesättigter wäßriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das GC/MS (20 m SE-54 Kapillarsäule 50–250°C, 5°C/min) zeigte neben dem Peak des nichthydrierten Furylacrylsäure-methylesters (16%, *t_R* = 12.1 min, MH⁺ bei *m/z* = 153) zwei Hauptprodukte bei *t_R* = 9.1 und 11.6 min im Verhältnis 64:20 an. Die erste Komponente erwies sich als **22** (*m/z* = 155), die zweite als Tetrahydrofuranpropansäure-methylester, der im CI-MS Ionen bei *m/z* (%) = 159 (MH⁺ von C₈H₁₄O₃, 3), 141 (7) und 127 (100) erzeugte. Der Etherextrakt wurde im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand in einer 50-cm-Spaltrohrkolonne i. Vak. rektifiziert. Als erste Fraktion erhielt man 24.8 g (52%) **22**, eine farblose Flüssigkeit mit Sdp. 81–83°C/11 Torr (Lit.³⁰ 89°C/15 Torr). Die weiteren Komponenten waren in den höher siedenden Fraktionen angereichert. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.4–3.2 (m, 4H, α- und β-H), 3.67 (s, 3H, CO₂CH₃), ABX-Spektrum der Furanprotonen bei δ = 6.05 (mc, 1H, 3-H), 6.27 (mc, 1H, 4-H), 7.32 (mc, 1H, 5-H). — CI-MS (CH₄, 130 eV): *m/z* (%) = 155 (30, MH⁺ von C₈H₁₀O₃), 123 (93, MH⁺ – CH₃OH), 109 (20), 95 (12), 94 (10), 81 (100).

C₈H₁₀O₃ (154.2) Ber. C 62.33 H 6.54

Gef. C 62.18 H 6.59

2-Furanbutansäure-methylester (**23**): Zu einer Lösung von 23.4 g (0.15 mol) 2-Furanbutansäure³¹ in 20 ml Methanol und 50 ml Tetrachlormethan ließ man unter Rühren 1.7 ml Acetylchlorid tropfen und erhitze 4 h unter Rückfluß. Man engte im Rotationsverdampfer ein und destillierte den Rückstand über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne. Ausb. 21.5 g (85%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 95–97°C/11 Torr (Lit.³² Sdp. 39–42°C/0.01 Torr). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.8–2.9 (m, 6H, α-, β-, γ-H), 3.67 (s, 3H, CO₂CH₃), ABX-Spektrum der Furanprotonen bei δ = 6.03 (mc, 1H, 3-H), 6.27 (mc, 1H, 4-H), 7.32 (mc, 1H, 5-H).

C₉H₁₂O₃ (168.2) Ber. C 64.27 H 7.19

Gef. C 64.53 H 7.28

2,2,4,4-Tetrachlor-3-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-1-butan-säure-methylester (**27**): Aus 2.31 g (10 mmol) **25** und 3.36 g (20 mmol) **23** in einer Reaktionszeit von 4 h. Das Rohgemisch (4.60 g) wurde an 80 g Kieselgel mit Petroether/Ethylacetat (4:1)

chromatographiert. Überschüssiges **23** ($R_f = 0.42$) konnte so von **27** ($R_f = 0.20$) abgetrennt werden. Ausb. 1.30 g (36%) **27**, ein weißer Feststoff. Eine Analysenprobe wurde aus Chloroform umkristallisiert. Schmp. 103–104°C. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.45\text{--}2.65$ (m, CH_2 der Seitenkette), 3.69 (s, CO_2CH_3), 5.24 (d, $J = 2\text{ Hz}$, 5-H), 6.51 (mc, 6-, 7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.68$ (C- β), 28.28 (C- γ), 33.61 (C- α), 51.61 (CO_2CH_3), 82.30 (C-4), 82.65 (C-2), 87.86 (C-5), 94.43 (C-1), 133.83 und 136.73 (C-6, -7), 173.32 (CO_2CH_3), 184.87 (C-3). — IR (CH_2Cl_2): 1755 cm^{-1} (CO_2CH_3), 1725 (C=O).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{O}_4$ (362.0) Ber. C 39.81 H 3.34 Cl 39.18
Gef. C 40.01 H 3.49 Cl 39.05

3-Oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-1-propansäure-methylester (29): Aus 6.91 g (30 mmol) **25** und 9.25 g (60 mmol) 2-Furanpropansäure-methylester (**22**) erhielt man in 4 h 2,2,4,4-Tetrachlor-3-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-1-propansäure-methylester (**26**) im Gemisch mit überschüssigem **22**. Das rohe Gemisch (15.52 g) wurde in 60 ml mit Ammoniumchlorid gesättigtem Methanol aufgenommen. Es wurde mit 2.38 g (24 mmol) Kupfer(I)-chlorid versetzt und mit 15.68 g (240 mmol) Zinkpulver enthalogeniert (exotherme Reaktion). Man ließ über Nacht rühren, filtrierte und engte das Filtrat im Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde mit 60 ml konz. Salzsäure/ H_2O (1:10) aufgenommen und die Lösung viermal mit je 80 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten ätherischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohgemisch (10.65 g) an 80 g Kieselgel chromatographiert. Mit Petrolether/Ethylacetat (4:1) wurde überschüssiges **22** (6.19 g) abgetrennt. Anschließende Elution mit Petrolether/Ethylacetat (2:1) lieferte nach Kugelrohrdestillation bei 130°C/0.05 Torr 2.17 g (34%) **29** als farbloses Öl. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.12$ (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 2H, CH_2), 2.26–2.55 (m, 4H), 2.69 (dd, $^2J_{4,4} = 16.2$ und $J_{\text{exo-4,5}} = 5.2\text{ Hz}$, exo-4-H), 3.68 (s, CO_2CH_3), 5.05 (d, mit verbreiterten Linien, $J_{\text{exo-4,5}} = 5.2\text{ Hz}$, 5-H), 6.00 (d, $J_{6,7} = 5.9\text{ Hz}$, 7-H), 6.22 (dd, $J_{6,7} = 5.9$; $J_{5,6} = 1.7\text{ Hz}$, 6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.60$ (C- β), 30.96 (C- α), 45.36 (C-4), 51.31 (C-2), 51.66 (CO_2CH_3), 77.60 (C-5), 85.57 (C-1), 134.55 und 134.45 (C-6, C-7), 173.68 (CO_2CH_3), 205.41 (C-3). — IR (CCl_4): 1735 cm^{-1} (CO_2CH_3), 1715 (C=O).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (210.2) Ber. C 62.85 H 6.71
Gef. C 62.57 H 6.64

3-Oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-1-butansäure-methylester (30): Aus 6.91 g (30 mmol) **25** und 10.09 g (60 mmol) 2-Furanbutansäure-methylester (**23**) in einer Reaktionszeit von 4 h. Das Rohprodukt (15.57 g), bestehend aus 2,2,4,4-Tetrachlor-3-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-1-butansäure-methylester (**27**) und **23**, wurde ohne Trennung wie bei **29** enthalogeniert. Nach Chromatographie des Rohgemisches (10.44 g) und Kugelrohrdestillation bei 110°C/0.01 Torr erhielt man 2.13 g (32%) **30** als farbloses Öl. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.6\text{--}3.0$ (mehrere m, CH_2 der Seitenkette, 2-H, 4-H), 3.36 (s, CO_2CH_3), 5.12 (mc, 5-H), AB-Spektrum von 6-, 7-H, zentriert bei $\delta = 6.18$ mit $\delta_A = 6.11$ (7-H) und $\delta_B = 6.26$ (6-H), $J_{AB} = 6\text{ Hz}$; die Linien des B-Teils sind verdoppelt mit $J = 2\text{ Hz}$. — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.46$ (C- β), 33.94 (C- γ), 35.48 (C- α), 45.43 (C-4), 51.28 (C-2), 51.50 (CO_2CH_3), 77.48 (C-5), 86.08 (C-1), 133.69 und 134.95 (C-6, -7), 173.64 (CO_2CH_3), 205.78 (C-3). — IR (CCl_4): 1735 cm^{-1} (CO_2CH_3), 1715 (C=O).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19
Gef. C 64.24 H 7.11

3-Oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-1-pentansäure-ethylester (31): Aus 2.30 g (10 mmol) **25** und 3.93 g (20 mmol) 2-Furanpentansäure-ethylester²⁷⁾ (**24**) erhielt man in 2 h 2,2,4,4-Tetrachlor-3-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-1-pentansäure-ethylester (**28**) neben

überschüssigem 2-Furanpentansäure-ethylester. Das Rohprodukt (5.53 g) wurde mit 5.23 g (80 mmol) Zinkpulver und 0.79 g (8 mmol) Kupfer(I)-chlorid in 20 ml gesättigter ethanolischer Ammoniumchloridlösung reduziert (exotherme Reaktion). Nach Aufarbeitung wie bei **29** wurde das Rohgemisch (3.70 g) an 80 g Kieselgel chromatographiert. Mit Petrolether/Ethylacetat (4:1) wurde überschüssiger 2-Furanpentansäure-ethylester abgetrennt. Elution mit Petrolether/Ethylacetat (1:1) lieferte nach Kugelrohrdestillation bei 130°C/0.02 Torr 0.72 g (30%) **31** als farbloses Öl. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.30$ (t, $J = 7\text{ Hz}$, 3H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.4–3.0 (mehrere m, 12H, CH_2 der Seitenkette, 2-, 4-H), 4.18 (q, $J = 7\text{ Hz}$, 2H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 5.09 (mc, 1H, 5-H), AB-Spektrum von 6-, 7-H, zentriert bei $\delta = 6.15$ mit $\delta_A = 6.08$ (7-H) und $\delta_B = 6.24$ (6-H), $J_{AB} = 6\text{ Hz}$; die Linien des B-Teils sind verdoppelt mit $J = 2\text{ Hz}$. — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.26$ ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.14 (C- γ), 25.21 (C- β), 34.20 (C- δ), 36.00 (C- α), 45.49 (C-4), 51.29 (C-2), 60.21 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 77.45 (C-5), 86.12 (C-1), 133.49 und 135.17 (C-6, -7), 173.42 (CO_2), 205.87 (C-3). — IR (CCl_4): 1725 cm^{-1} (CO_2R), 1715 (C=O).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (252.3) Ber. C 66.65 H 7.99
Gef. C 66.58 H 8.04

3,4,7,8-Tetrahydro-1-hydroxy-4a,7-epoxy-4aH-benzocyclohepten-9(2H)-on (34): In einem ausgeheizten 50-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und aufgesetztem Blasenähler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr wurden unter Argon 0.63 g (11.6 mmol) Natriummethoxid (frisch hergestellt und im Feinvakuum bei 110°C getrocknet) in 20 ml trockenem Diethylether suspendiert. Man ließ eine Lösung von 1.89 g (8.4 mmol) **30** in 3 ml trockenem Diethylether innerhalb 1 h unter magnetischem Rühren zutropfen. Die Reaktionslösung färbte sich rosa, und es bildete sich ein Niederschlag. Man erhitzte noch 1 h unter Rückfluß (40°C), wobei sich die Lösung dunkelviolett färbte, und ließ über Nacht unter Argon bei Raumtemp. weiterführen. Das Reaktionsgemisch wurde in eine Lösung von 16 g Kaliumdihydrogenphosphat³³⁾ in 60 ml Wasser gegossen. Die Etherphase wurde abgetrennt und die Wasserphase viermal mit je 40 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 40 ml gesättigter wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer blieben 1.44 g festes Produkt zurück, das durch Sublimation bei 65–70°C/0.001 Torr gereinigt wurde. Ausb. 1.02 g (64%) weiße Kristalle mit Schmp. 112–113°C. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.65\text{--}2.60$ (m, 7H, 2-, 4-H, endo-8-H), 2.87 (dd, $J = 6$; 18Hz, exo-8-H), 5.02 (dd, $J = 2$; 6Hz, 1H, 7-H), 6.13 (dd, $J = 2$; 6Hz, 1H, 6-H), 6.38 (d, $J = 6\text{ Hz}$, 1H, 5-H), 14.65 (bs, 1H, Enol-OH). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.72$ bis 2.07 (m, 4H, 2 CH_2), 2.21 (d, $^2J_{8,8} = 18.5\text{ Hz}$, 1H, endo-8-H), 2.79 bis 2.87 (m, 2H, CH_2), 2.83 (dd, $^2J_{8,8} = 18.5$, $J_{7,8} = 5.9\text{ Hz}$, 1H, exo-8-H), 4.98 (dd, $J_{7,\text{exo-8}} = 5.9$, $J_{6,7} = 1.9\text{ Hz}$, 1H, 7-H), 6.12 (dd mit Feinaufspaltung, $J_{5,6} = 5.7$ und $J_{6,7} = 1.9\text{ Hz}$, 1H, 6-H), 6.35 (d, $J_{5,6} = 5.7\text{ Hz}$, 1H, 5-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.73$ (t, C-3), 28.94 und 29.88 (t, C-2, -4), 39.71 (d, C-8), 76.62 (d, C-7), 83.17 (s, C-4a), 113.17 (s, C-9a), 129.98 und 137.70 (d, C-5, -6), 173.81 (s, C-1), 198.09 (s, C-9). — IR (CH_2Cl_2): 3040 cm^{-1} , 2940, 2860 (CH), 1630, 1580 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (192.2) Ber. C 68.74 H 6.29
Gef. C 68.73 H 6.32

3,4,7,8-Tetrahydro-9a-methyl-4a,7-epoxy-4aH-benzocyclohepten-1,9(2H,9aH)-dion (35): In einem ausgeheizten 50-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und Blasenähler ließ man unter Argon 1.02 g (5.31 mmol) **34** in 24 ml trockenem Tetrahydrofuran innerhalb von 5 min zu einer Suspension von 218 mg

(7.27 mmol) 80proz. Natriumhydrid-Suspension (in Weißöl) in 2.6 ml trockenem Tetrahydrofuran tropfen. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemp. wurden 0.7 ml (11.3 mmol) Iodmethan zugetropft. Man ließ über Nacht rühren und erhitzte anschließend noch 2.5 h unter Rückfluß (85°C). Das Reaktionsgemisch wurde in 100 ml 10proz. wäßrige Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung gegossen; die wäßrige Phase wurde viermal mit je 40 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit 40 ml gesättigter wäßriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer blieben 840 mg festes Rohprodukt zurück, welches an 80 g Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (1:1) chromatographiert wurde. Ausb. 431 mg (43%). Zur Analyse wurde die Substanz aus Petrolether/Ethylacetat umkristallisiert. Farblose Kristalle mit Schmp. 127–128°C. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.64 (s, 3H, 9a-CH₃), 1.66 bis 1.95 (m, 2H), 2.05–2.20 (m, 1H), 2.24–2.50 (m, 3H, mit dd bei 2.24, ²J_{8,8} = 16.9; J_{7,8} = 0.9 Hz, *endo*-8-H), 2.80–2.92 (m, 2H, mit dd bei 2.83, ²J_{8,8} = 16.9, J_{7,8} = 4.8 Hz, *exo*-8-H), 4.99 (dd mit Feinaufspaltung, J_{7,exo-8} = 4.7; J_{6,7} = 1.8 Hz, 1H, 7-H), 6.18 (d, J_{5,6} = 6.0 Hz, 1H, 5-H), 6.39 (dd mit Feinaufspaltung, J_{5,6} = 6.0; J_{6,7} = 1.8 Hz, 1H, 6-H). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 19.19 (9a-CH₃), 20.69 (C-3), 26.96 (C-4), 36.84 und 42.22 (C-2, -8), 67.34 (C-9a), 78.41 (C-7), 89.32 (C-4a), 132.55 und 135.81 (C-5, -6), 202.61 und 205.67 (C-1, -9). — IR (CH₂Cl₂): 3050 cm⁻¹, 2950, 2870 (CH), 1730, 1690 (C=O).

C₁₂H₁₄O₃ (206.2) Ber. C 69.88 H 6.84
Gef. C 69.92 H 6.71

CAS-Registry-Nummern

1: 815-52-1 / 4: 109308-43-2 / 5α: 109308-44-3 / 5β: 109308-41-0 / 7: 109308-46-5 / 8: 109308-47-6 / 9: 109308-48-7 / 10: 109308-49-8 / 11α: 109308-50-1 / 11β: 109308-42-1 / 12α: 109308-51-2 / 12β: 109308-45-4 / 13αα: 37081-65-5 / 13ββ: 38660-46-7 / 14αα: 72419-91-1 / 14ββ: 72419-92-2 / 15αα: 109308-52-3 / 15ββ: 109428-91-3 / 16αα: 37081-58-6 / 16αβ: 37081-60-0 / 16ββ: 37081-59-7 / 17αα: 66366-04-9 / 17αβ: 109428-92-4 / 18αα: 109308-53-4 / 18ββ: 109308-64-7 / 19αα: 109308-54-5 / 19ββ: 109308-65-8 / 20αα: 109308-55-6 / 20ββ: 109308-66-9 / 21αα: 109308-56-7 / 22: 37493-31-5 / 22 (Tetrahydro-): 69248-88-0 / 23: 98188-04-6 / 24: 19480-10-5 / 25: 1768-31-6 / 26: 109308-57-8 / 27: 109308-58-9 / 28: 109308-59-0 / 29: 109308-60-3 / 30: 109308-61-4 / 31: 109308-62-5 / 34a: 109308-63-6 / 35: 92694-39-8 / CH₃CH=CHCH=CHCH₃: 5194-51-4 / Me₂C=CHCH=CH₂: 926-56-7 / CH₂=C(OMe)-CH=CH₂: 3588-30-5 / 2,2,4,4-Tetrachlor-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on: 82521-32-2 / 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on: 40458-77-3 / 1-Vinylcyclopenten: 28638-58-6 / 1-Vinylcyclohexen: 2622-21-1 / Cyclopentadien: 542-92-7 / 1,3-Cyclohexadien: 592-57-4 / Spiro[2.4]hepta-4,6-dien: 765-46-8 / Furan: 110-00-9 / 2,5-Dimethylfuran: 625-86-5 / Furfurylalkohol: 98-00-0 / 4-Methyloxazol: 693-93-6 / Furfylacrylsäure-methylester: 623-18-7 / 2-Furanbutan-säure: 92638-98-7

- ¹⁾ Aus den Dissertationen E. Gehrlach, Univ. Stuttgart, 1986, und B. Geywitz, Univ. Stuttgart, 1987, ergänzt durch weitere Versuche von B. Geywitz.
- ²⁾ ^{2a)} R. Herter, B. Föhlisch, *Synthesis* **1982**, 976. — ^{2b)} B. Föhlisch, I. Herrscher, *Chem. Ber.* **119** (1986) 524.
- ³⁾ B. Föhlisch, E. Gehrlach, R. Herter, *Angew. Chem.* **94** (1982) 144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 137; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 241.
- ⁴⁾ B. Föhlisch, E. Gehrlach, J. J. Stezowski, P. Kollat, E. Martin, W. Gottstein, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1661.
- ⁵⁾ Organische Chemikalien Hoechst — Entwicklungsprodukte, Ausgabe 1986/87, S. 25, Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main.
- ⁶⁾ P. Ballinger, F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 795.
- ⁷⁾ ^{7a)} B. L. Dyathin, E. P. Mochalina, I. L. Knunyants, *Tetrahedron* **21** (1965) 2991. — ^{7b)} R. D. Chambers, *Fluorine in Organic Chemistry*, S. 66, Wiley, New York 1973.
- ⁸⁾ Vgl. die IR-Daten bei H. Takaya, S. Makino, Y. Hayakawa, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1765.
- ⁹⁾ Vgl. die Daten der Verbindungen **14** und **16** in Lit.⁴⁾. Cyclopentanone zeigen Carbonylkohlenstoffresonanzen bei ca. 219 ppm: H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 245, Thieme, Stuttgart 1984.
- ¹⁰⁾ R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- ¹¹⁾ H. M. R. Hoffmann, K. E. Clemens, R. H. Smithers, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 3940.
- ¹²⁾ A. S. Narula, *Tetrahedron Lett.* **21** (1979) 1921.
- ¹³⁾ H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **96** (1984) 29; *Angew. Chem. Int. Engl.* **23** (1984) 1.
- ¹⁴⁾ Über Diels-Alder-Reaktionen mit 4-Methyloxazol siehe H. König, F. Graf, V. Weberndörfer, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 668.
- ¹⁵⁾ B. Föhlisch, W. Gottstein, R. Herter, I. Wanner, *J. Chem. Res. (S)* **1981**, 246.
- ¹⁶⁾ J. Mann, A. J. Markson, zitiert in Lit.¹⁷⁾.
- ¹⁷⁾ J. Mann, *Tetrahedron* **42** (1986) 4611.
- ¹⁸⁾ Vgl. K. G. Bowers, J. Mann, A. J. Markson, *J. Chem. Res. (S)* **1986**, 424.
- ¹⁹⁾ W. Blum, W. Richter, *J. Chromatogr.* **132** (1977) 249.
- ²⁰⁾ K. Grob, *J. Chromatogr.* **151** (1978) 311.
- ²¹⁾ J. Colonge, J. Grenet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1954**, 1304.
- ²²⁾ R. Belcher, W. Hoyle, T. S. West, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2743.
- ²³⁾ L. J. Dolby, K. S. Marshall, *Org. Prep. Proced. Int.* **1** (1969) 229.
- ²⁴⁾ H. J. Backer, J. R. Van der Bij, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **62** (1943) 561.
- ²⁵⁾ J. W. Cook, C. A. Lawrence, *J. Chem. Soc.* **1938**, 58.
- ²⁶⁾ ^{26a)} R. Ya. Levina, N. N. Mezentsova, O. V. Lebedev, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **25** (1955) 1055.
- ^{26b)} B. F. Hallam, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 646.
- ²⁷⁾ W. Treibs, W. Heyer, *Chem. Ber.* **87** (1954) 1197.
- ²⁸⁾ Versuch von Herrn G. Mayer im Organisch-chemischen Praktikum für Fortgeschrittene, 1985.
- ²⁹⁾ B. R. Baker, F. J. McEvoy, R. E. Schaub, J. P. Joseph, J. H. Williams, *J. Org. Chem.* **18** (1953) 153. Die Hydrierung erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift für den Ethylester: M. Brawner Floyd, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 1641.
- ³⁰⁾ S. M. Sherlin, A. Yu. Berlin, T. A. Serebrennikova, F. E. Rabinovich, *J. Gen. Chem. USSR* **8** (1938) 7; zitiert nach *Chem. Abstr.* **32** (1938) 5397, und *Chem. Zentralbl.* **1939** **I**, 1969.
- ³¹⁾ B. Föhlisch, R. Herter, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2580.
- ³²⁾ W. Kern, G. Spittler, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1168.
- ³³⁾ In Anlehnung an P. E. Eaton, R. H. Mueller, G. R. Carlson, D. A. Cullison, G. F. Cooper, Teh-Chang Chou, E. P. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2751.

[136/87]