

- [15] R. R. Schmidt, «Polare Cycloadditionen», Angew. Chem. (im Druck).
  - [16] R. Merten & G. Müller, Angew. Chem. 74, 866 (1962); H. Petersen, *ibid.* 76, 909 (1964); *ibid.*, Int. Ed. 3, 871 (1964); W. Seeliger & W. Diepers, Liebigs Ann. Chem. 697, 171 (1966); C. Giordano, G. Ribaldone & G. Bersotti, Synthesis 1977, 92.
  - [17] H. Meerwein, V. Hederich & K. Wunderlich, Arch. Pharm. 291, 541 (1958).
  - [18] T. K. Das Gupta, Dorothee Felix, U. M. Kempe & A. Eschenmoser, Helv. 55, 2198 (1972).
  - [19] P. Gygax, T. K. Das Gupta & A. Eschenmoser, Helv. 55, 2205 (1972).
  - [20] H. Krimm, Chem. Ber. 91, 1057 (1958).
  - [21] K. Natterer, Mh. Chem. 3, 446 (1882).
  - [22] A. Krattiger, Bull. Soc. chim. France [5], 20, 222 (1953); vgl. auch C. R. Dick, J. org. Chemistry 27, 272 (1962).
  - [23] H. Feuer & D. M. Braunstein, J. org. Chemistry 34, 2024 (1969).
  - [24] W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 79, 5739 (1957).
- 

## 214. $\alpha$ -Chlor-nitrone II: Eine Methode zur Darstellung von $\gamma$ -Lactonen aus Olefinen

Über synthetische Methoden, 6. (vorläufige) Mitteilung<sup>1)</sup>

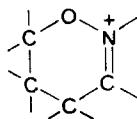
von T. K. Das Gupta, Dorothee Felix, U. M. Kempe und A. Eschenmoser

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(26. VI. 72)

*Summary.* The addition products obtained by the  $\text{Ag}^+$ -induced reaction of  $\alpha$ -chloro-aldonitrones with olefins (see preceding communication) can be utilized efficiently for making  $\gamma$ -lactones (see scheme 1).

Durch die in der vorangehenden Mitteilung [1] beschriebene  $\text{Ag}^+$ -induzierte Reaktion von  $\alpha$ -Chlor-aldonitronen mit isolierten Olefin-Doppelbindungen ist der Strukturtyp **a** leicht zugänglich geworden.



**a**

Von diesen cyclischen Iminium-Ionen aus sind eine ganze Reihe potentieller Strukturänderungen denkbar, deren Begehbarkeit neue präparative Kanäle zum Aufbau von Kohlenstoffgerüsten, ausgehend von Olefinen, freimachen würde. Wir beschreiben hier in vorläufiger Form unsere Versuche über die Umwandlung in  $\gamma$ -Lactone. Die Ergebnisse weisen einen einfachen und offenbar allgemein gangbaren Weg zur Anfügung eines  $\gamma$ -Lactonringes an eine Olefindoppelbindung<sup>2)</sup> (vgl. Schema 1). In der Anfangsphase unserer Untersuchungen hat die Umwandlung in die Lactone zudem als chemischer Strukturbeweis für den Verlauf der  $\alpha$ -Chlornitron-Olefin-Um-

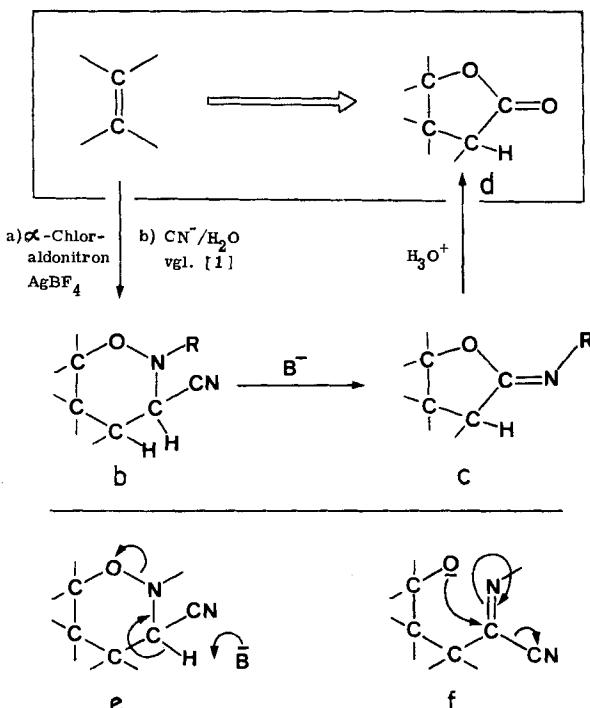
<sup>1)</sup> 5. Mitteilung: s. [1].

<sup>2)</sup> Über die neulich bekannt gewordene, interessante Methode zur Anfügung von  $\gamma$ -Lactonringen an Doppelbindungen mit  $\text{Mn}^{III}$ -acetat vgl. [2].

setzung gedient; in drei Fällen ergab sich ferner ein einfacher Nachweis des sterischen Verlaufs der Cycloaddition.

Setzt man die durch Aufarbeitung der  $\alpha$ -Chloraldonitron-Olefin-Umsetzung mit wässrigem Kaliumcyanid leicht und direkt erhältlichen Cyanaddukt-Diastereomerengemische **b** (vgl. Schema 1) mit einer starken Base um, so findet Ringkontraktion zu den Iminolactonen des Typs **c** statt, aus welchen durch säurekatalysierte Hydrolyse die  $\gamma$ -Lactone **d** entstehen. Aufgabe der Base bei der Ringverengung ist die

Schema 1



Auslösung der (N–O)-Spaltung durch Deprotonierung im Sinne des Formelbildes **e**; intramolekulare nukleophile Substitution der Cyanidgruppe (Formelbild **f**) führt zum Iminolacton<sup>3)</sup>.

Schema 2 und Tab. 1 und 2 orientieren über die Umwandlung der in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Cyanaddukte I in die entsprechenden Lactone III, sowie über die spektroskopischen Daten der Reaktionsprodukte. Das vom Cyclohexen und  $\alpha$ -Chlor-acetaldonitron sich ableitende Lacton erwies sich als das in der Literatur [3] beschriebene *cis*-Lacton IIIa (vgl. Anmerkung<sup>9)</sup>). Aus dem NMR.-Spek-

<sup>3)</sup> Die Formelbilder **e** und **f** deuten in geraffter Form den der Ringverengung zugrunde liegenden Reaktionstyp an; sie sollen keine Aussagen über die Frage des Auftretens von Zwischenprodukten implizieren. Angefügt sei hier lediglich, dass die Möglichkeit einer konzertierten ( $\text{N} \rightarrow \text{C}$ )-Verschiebung des Sauerstoffs nicht *a priori* als Orbitalsymmetrie-verboten abgetan werden darf, da der Sauerstoff sich mit zwei Reaktionsorbitalen an einer solchen 1,2-Verschiebung engagieren könnte.

Schema 2

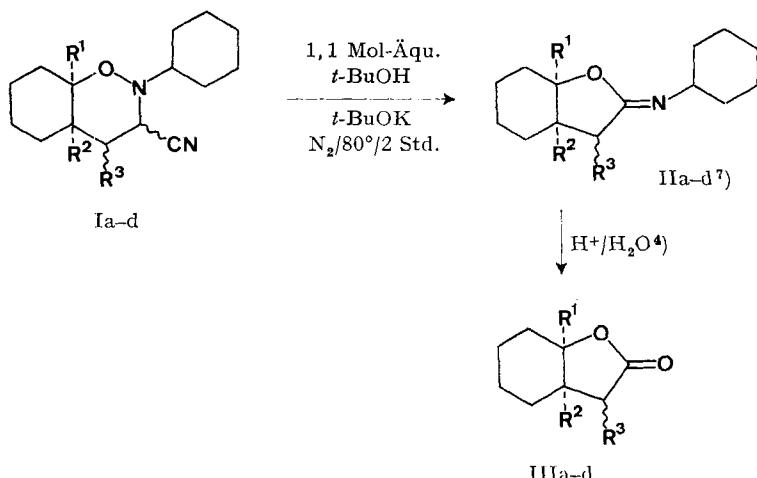


Tabelle 1. Ergebnisse der Umsetzung der Cyanaddukte I zu den Iminolactonen II und Lactonen III

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausbeuten
				I → II      II → III <sup>4)</sup>
a	H	H	H	>90 <sup>5)</sup> 91
b	H	H	CH <sub>3</sub>	85 <sup>6)</sup> 82 <sup>6)</sup>
c	CH <sub>3</sub>	H	H	>90 <sup>5)</sup> 83
d	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	91      70

trum des aus 1-Methyl-1-cyclohexen entstehenden  $\gamma$ -Lactons IIIc ist eindeutig die *Markownikoff*'sche Orientierung der Cycloaddition ersichtlich. Enthält das Iminolacton-Derivat ein  $\alpha$ -ständiges Chiralitätszentrum, wie beim Beispiel Ib  $\rightarrow$  IIb  $\rightarrow$  IIIb, so ist dieses Zentrum unter den bisher verwendeten Reaktionsbedingungen der Ringkontraktion und Iminolacton-Hydrolyse konfigurativ labil. Aus einem in kristallisierter Form isolierten, sterisch einheitlichen Isomeren des Cyanadduktgemisches Ib entstand, auch bei Verwendung eines Unterschusses am Kalium-*t*-butylat (0,95 Mol.-Äqu.), das gleiche binäre Iminolactongemisch IIb/ $\alpha,\beta$  ( $\alpha:\beta$  ca. 4:1)<sup>12)</sup> wie aus

<sup>4)</sup> Reaktionsbedingungen: Monoglym/0,5 N wässrige HCl (1:1 oder 2:1), 80°/24 Std. (IIa  $\rightarrow$  IIIa und IIc  $\rightarrow$  IIIc); oder: Monoglym/0,5 N wässrige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2,5:1), 80°/2,5 Std. (IId  $\rightarrow$  IIId); oder: Monoglym/15-(Gew.)-proz. wässrige NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (2:1), 80°/20 Std. (unter Rühren des zweiphasigen Gemisches) (Ib  $\rightarrow$  IIIb).

<sup>5)</sup> Nicht in reiner Form isoliert.

<sup>6)</sup> Diastereomerengemisch,  $\alpha:\beta$  ca. 4:1.

<sup>7)</sup> Sowohl aus sterischen Gründen, wie auch auf Grund der Vermutung, dass eine *trans*-Lage des einsamen Stickstoff-Elektronenpaars zur elektrophilen (C<sub>sp<sup>2</sup></sub>=O)-Bindung infolge konjugativer ( $n \rightarrow \sigma^*$ )-Stabilisierung an sich energetisch bevorzugt sein könnte, formulieren wir die Konfiguration an den Iminolacton-(C=N)-Doppelbindungen tentativ im Sinne des Formelbildes IIa-d. In dem mit Hilfe der Methylsignale leicht beurteilbaren NMR.-Spektrum des Iminolactons IIId finden sich keine Anzeichen für das Vorliegen von (C=N)-diastereomeren Komponenten.

Tabelle 2. Analytische und spektroskopische Daten der Reaktionsprodukte II und III<sup>8)</sup>

	NMR. $\delta$ ppm in $\text{CDCl}_3$	IR. $\text{cm}^{-1}$ in $\text{CHCl}_3$	MS. $m/e$ (%)
IIIa [3] Sdp. ca. $70^\circ/0,01$ Torr <sup>10)</sup>	in $\text{CCl}_4$ : 1,0–1,95 ( <i>m</i> , ca. 7 H, mit intensiver singulettoider Spitze bei 1,55), 1,95–2,65 ( <i>m</i> , ca. 4 H), 4,41 (asym. quartettoides <i>m</i> , $J \sim 4$ , 1H) (in $\text{CDCl}_3$ : $\delta = 4,54$ ppm) <sup>9)</sup>	1770 <sup>ss</sup> mit Schulter bei 1751 <sup>s</sup> und 1724 <sup>m</sup> , 1449 <sup>m</sup> , 1420 <sup>m</sup> , 1377 <sup>w</sup> , 1366 <sup>w</sup> , 1357 <sup>w</sup> , 1348 <sup>m</sup> , 1333 <sup>m</sup> , 1319 <sup>w</sup> , 1292 <sup>w</sup> , 1267 <sup>w</sup> , 1256 <sup>m</sup> , 1174 <sup>s</sup> , 1142 <sup>m</sup> , 1100 <sup>m</sup> , 1093 <sup>m</sup> , (200°)	140 ( $M^+$ ) (15), 112(9), 111(16), 98(10), 97(27), 84(16), 83(15), 81(90), 79(28), 70(18), 69(19), 68(100), 67(87) usw.
IIb Isomer $\alpha^{11)}$	1,0–2,1 ( <i>m</i> , 22 H) überlagert von $\text{CH}_3d$ bei 1,21 ( $J = 7$ ), 2,42 (Oktett, $J_{\text{H}/\text{CH}_3} = 7$ , $J_{\text{H}/\text{H}} = 5,1$ H), 3,32–3,70 ( <i>m</i> , 1 H), 4,31–4,55 ( <i>m</i> , 1 H)	1700 <sup>s</sup> ( $\text{C}=\text{N}$ )	236(17), 235 ( $M^+$ ) (100), 234(19), 220(9), 193(25), 192(44), 180(14), usw. (200°)
IIb Isomer $\beta$	0,8–2,4 ( <i>m</i> , 22 H) überlagert von $\text{CH}_3d$ bei 1,10 ( $J = 7$ ), 2,75 ( <i>quint.</i> , $J_{\text{H}/\text{CH}_3} = 7$ , $J_{\text{H}/\text{H}} = 7,1$ H), 3,35–3,70 ( <i>m</i> , 1 H), 4,18–4,32 ( <i>m</i> , 1 H)	1695 <sup>s</sup> ( $\text{C}=\text{N}$ )	bei 200° sehr ähnlich MS. von IIb/ $\alpha$
IIIb [3] Isomer $\alpha^{10)}^{12})$ Sdp. $55^\circ/0,02$ Torr	1,24 ( <i>d</i> , $J = 7,3$ H), 1,3–2,25 ( <i>m</i> , 9 H), 2,30–2,60 ( <i>m</i> , 1 H, $J_{\text{H}/\text{H}} = 9$ (Doppelresonanz), 4,40–4,65 (quartettoides <i>m</i> , 1 H)	1765 <sup>s</sup> ( $\text{C}=\text{O}$ )	154 ( $M^+$ ) (2), 153(1), 125(8), 111(10), 110(46), 95(35), 82(36), 81(100) usw. (200°)
IIIb [3] Isomer $\beta^{10})$	1,16 ( <i>d</i> , $J = 7,3$ H), 1,2–1,9 ( <i>m</i> , 7 H), 2,1–2,5 ( $\text{C}=\text{O}$ ) ( <i>m</i> , 2 H) 2,64–2,95 ( <i>quintettoides m</i> , $J_{\text{H}/\text{CH}_3} = 7$ , $J_{\text{H}/\text{H}} = 6$ (Doppelresonanz), 1 H), 4,36–4,50 ( <i>m</i> , 1 H)	1770 <sup>s</sup>	154( $M^+$ ) (1), 153(2), 110(29), 95(21), 82(25), 81(100) usw. (200°)

<sup>8)</sup> Von den hier aufgeführten Verbindungen sind (mit Ausnahme von X) korrekte Verbrennungswerte erhalten worden. Sdp.-Angaben beziehen sich auf Badtemperaturen bei Kugelrohrdestillationen.

<sup>9)</sup> Nach [3] erscheint das ( $>\text{CH}-\text{O}-$ )-Proton des *cis*-Lactons IIIa als quadruplettoides Signal ( $J_{AX} \sim 4$  Hz) um 4,60 ppm, während das Proton des entsprechenden *trans*-Lactons als Sextettsignal ( $J_{AX} \sim 10$  Hz) um 3,97 ppm auftritt.

<sup>10)</sup> Gas-chromatographisch einheitlich (SE-30, ca. 180°).

<sup>11)</sup> Nachfraktion des Chromatogramms, undestilliert (Dest. bei ca.  $100^\circ/0,01$  Torr führt zu teilweiser Epimerisierung). Das Isomere IIb/ $\alpha$  (Hauptkomponente) hat vermutlich die *exo*- $\text{CH}_3$ -Konfiguration.

<sup>12)</sup> Das Isomere IIIb/ $\alpha$  (Hauptkomponente) hat vermutlich die *exo*- $\text{CH}_3$ -Konfiguration (vgl. [3]).

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	NMR. $\delta$ ppm in $\text{CDCl}_3$	IR. $\text{cm}^{-1}$ in $\text{CHCl}_3$	MS. $m/e$ (%)
IIIc Sdp. ca. $75^\circ/0,03$ Torr <sup>10</sup> )	1,1–2,0 ( <i>m</i> , 11H), über- lagert von scharfem CH <sub>3</sub> -s bei 1,42 ppm, 2,10–2,80 ( <i>m</i> , 3H) (kein Signal in (>CH—O)- Region)	1750/1772s (C=O)	154 ( $M^+$ ) (31), 140(8), 139(86), 112(11), 111(100), 110(5), 98(11), 97(12), 95(13), 83(15), 82(11), 81(14) usw. (200°)
III d Sdp. ca. $150^\circ/0,01$ Torr	1,15–2,10 ( <i>m</i> , nicht auf- gelöst, überlagert von zwei scharfen CH <sub>3</sub> -s bei 1,04 und 1,21, sowie s um 1,50, $\Sigma$ 24 H), 2,42 (s, 2H), 3,30–3,68 ( <i>m</i> , 1H)	1696s (C=N)	250(19), 249 ( $M^+$ ) (100), 248(19), 235(14), 234(80) usw. (200°)
III d Smp. 76°	1,12 (s, 3H), 1,28 (s, 3H), 1,30–2,0 ( <i>m</i> , nicht aufgelöst, mit s um 1,5, 8H), 2,28 (s, 2H)	1760s (C=O)	168 ( $M^+$ ) (6), 154(5), 153(39), 140(13), 135(5), 125(15), 122(10), 82(100) usw. (200°)

Schema 3

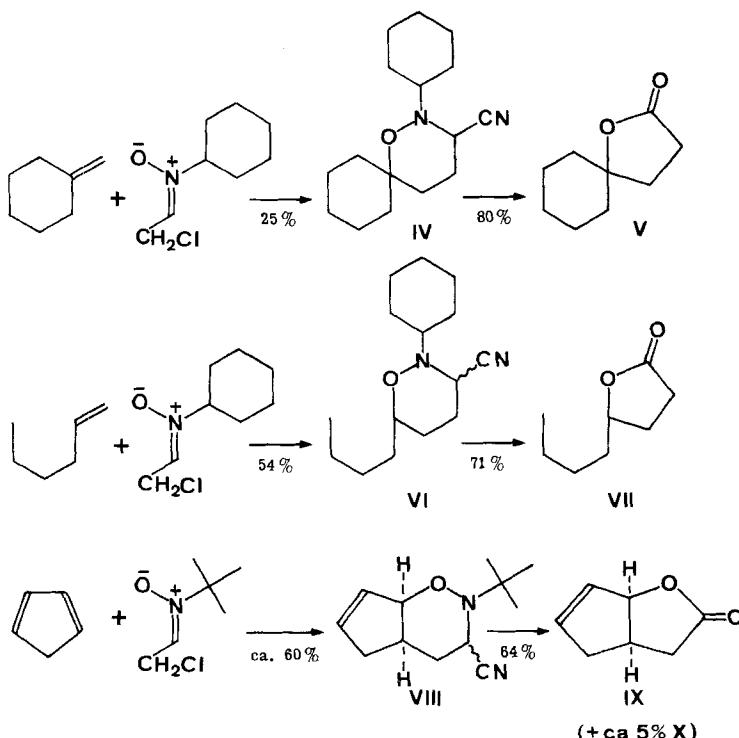


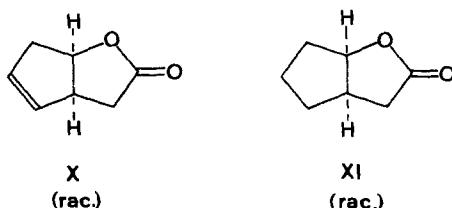
Tabelle 3. Analytische und spektroskopische Daten der Reaktionsprodukte IV bis XI<sup>8)</sup>

	NMR. δ ppm, in CDCl <sub>3</sub>	IR. cm <sup>-1</sup> , CHCl <sub>3</sub>	MS. m/e (%)
IV			
Smp. 104°	1,0–2,5 (kompl. m, ca. 24 H), 2,50–3,04 (m, 1H), 4,06 (q, J ~ 3 und 5,1H)	2235 <sup>w</sup> (C≡N)	262(M <sup>+</sup> ) (18), 244(24), 153(18), 152(35), 148(11), 110(28), 109(43), 83(100) usw. (200°)
V [4]			
Sdp. ca. 50°/0,07 Torr <sup>10)</sup>	1,2–1,9 (m, 10 H), 2,04 (multiplettiertes t, J = 8,2 H), 2,62 (multi- plettiertes t, J = 8, 2 H)	1760 <sup>s</sup> (C=O)	154(M <sup>+</sup> ) (31), 125(9), 112(16), 111(100), 99(12), 98(25) usw. (200°)
VII <sup>13)</sup> [5]			
Sdp. ca. 60°/0,1 Torr <sup>10)</sup>	4,35–4,68 (m, >CH—O—) 1765 <sup>s</sup> kein Signal für (—CH <sub>2</sub> —O—)	1765 <sup>s</sup> (C=O)	142(M <sup>+</sup> ) (2), 85(100) usw. (200°)
VIII			
kristallisiertes Isomeres Smp. 56° <sup>14)</sup>	1,22 (s, 9 H), 1,7–2,2 (m, 3 H), 2,4–2,8 (m, 2 H), 3,93–3,96 (2 d, J = 5,5, 1H), 4,94–5,15 (m, 1H), 5,64–5,97 (m, 2 H)	2240 <sup>w</sup> (C≡N)	206(M <sup>+</sup> ) (8), 57(100), (200°)
IX			
Sdp. ca. 55°/0,01 Torr	2,15–3,30 (kompl. m, 5 H), 5,40–5,60 (dublettoides m, 1H), 5,75–5,92/5,98–6,14 (2 m, je 1H)	1764 <sup>s</sup> (C=O)	124(M <sup>+</sup> ) (40), 96(6), 95(27), 82(6), 81(20), 80(100), 79(92), 78(10), 77(20), 68(18), 67(26), 66(11), 65(12) usw. (150°)
X			
Sdp. ca. 55°/0,01 Torr (GC. > 95%)	2,30–3,05 (m, 4 H), 3,40–3,70 (m, 1H), 5,08–5,25 (nicht- dublettoides m, 1H), 5,52–5,69/5,73–5,90 (2 m, je 1H)	1770 <sup>s</sup> (C=O)	124(M <sup>+</sup> ) (60), 96(55), 95(100), 82(11), 81(46), 80(5), 79(28), 77(9), 68(25), 67(80) usw. (150°)
XI <sup>15)</sup>			
Sdp. ca. 50°/0,01 Torr	1,45–3,0 (mehrere m, ca. 9 H), 4,92–5,10 (m, 1H)	1765 <sup>s</sup> (C=O)	126(M <sup>+</sup> ) (30), 98(72), 97(87), 84(20), 83(25), 82(24), 81(12), 80(61), 70(32), 69(41), 68(16), 67(99), 55(87), 54(100) usw. (200°)

<sup>13)</sup> Nach NMR-, IR- und Massenspektrum mit einer nach [5] hergestellten<sup>17)</sup> Vergleichsprobe identisch.<sup>14)</sup> Kristallisiert aus Hexan; nach NMR.-Spektrum im Adduktgemisch als Hauptkomponente (ca. 2/3) enthalten.<sup>15)</sup> Die Daten stammen von dem aus IX hergestellten Lacton; das gesättigte Lacton XI aus X war nach IR- und Massenspektrum identisch.

dem Diastereomerengemisch Ib. Die säurekatalysierte Hydrolyse<sup>4)</sup> der beiden chromatographisch bei 0° an Alox (Akt. V, basisch) getrennten Iminolactone II b/α und II b/β erfolgt wiederum unter partieller Epimerisierung der α-Stellung und liefert zwei diastereomere Lactone III b/α,β im Verhältnis 4:1 (aus dem Iminolacton-Hauptprodukt II b/α) bzw. 3:2 (aus II b/β). Die vom Standpunkt einer präparativen Nutzung aus wünschbare Vermeidung dieser Epimerisierungen muss gegebenenfalls durch andere Reaktionsbedingungen versucht werden. Die NMR.-Daten beider Lactone III b/α,β sind mit der *cis*-Konfiguration der Ringverknüpfung vereinbar (vgl. [3]).

Schema 3 beschreibt drei Versuchsreihen, deren Ergebnisse den Nutzungsbereich der α-Chlor-aldonitron-Olefin-Umsetzung weiter beleuchten. Die bezeichneten Ausbeuten beziehen sich in den Fällen VI und VIII auf die in Gegenwart von einem ca. 2,5-fachen Olefinüberschuss eingesetzten Chlornitrone und dürften durch Optimierung der Reaktionsbedingungen verbessert sein. Bei diesen Beispielen sind weder die Iminium-tetraphenylborate der Cycloaddukte (vgl. [1]) hergestellt, noch die den Lactonen entsprechenden Iminolactone rein isoliert worden; die spektroskopischen Daten der übrigen Produkte finden sich in Tab. 3. Das Cyanaddukt IV wird entsprechend seiner mono-chiralitätszentrischen Konstitution als einheitliches kristallines Racemat erhalten; die Bildung des Konstitutionsisomeren, d.h. der im anti-*Markownikoff*'schen Sinne erfolgten Cycloaddition, konnte nicht nachgewiesen werden<sup>16)</sup>. Das ausgehend von 1-Hexen gewonnene Lacton VII erwies sich im direkten IR-, NMR.- und massen-spektroskopischen Vergleich als identisch mit einem auf anderem Wege [5] hergestellten Vergleichsprodukt<sup>17)</sup>.



Die Wahl des α-Chlor-N-*t*-butyl-acetaldiontrons (vgl. [1]) für die Cycloaddition an Cyclopentadien (durchgeführt zwischen –10° und Raumtemperatur) besagt nicht, dass in diesem Falle das N-Cyclohexyl-Standardnitron versagen würde; es war an diesem Beispiel einfach die Prüfung des Verhaltens des N-*t*-butyl-Analogons beabsichtigt. In der Folge hat sich allerdings ein möglicherweise wichtiger Vorteil dieses Nitrons herausgestellt; es erwies sich in diesem Fall als möglich, die (Iminolacton → Lacton)-Hydrolyse unter extrem milden Bedingungen (Chromatographie des rohen Iminolactons an Silicagel/15% H<sub>2</sub>O bei 0°) zu erreichen. Dies ist deshalb wichtig, weil die üblichen Hydrolysebedingungen in diesem Fall vorwiegend zu einem Gemisch

<sup>16)</sup> Ähnlich wie im Falle des 1-Methyl-1-cyclohexens (vgl. [1]), leidet auch hier die Ausbeute an der Bildung von bisher noch nicht untersuchten Nebenprodukten, die vermutlich durch Substitution an der Doppelbindung entstehen.

<sup>17)</sup> Wir danken Dr. G. Ohloff, Firmenich & Cie, Genf, für die Überlassung dieser Vergleichsprobe.

<sup>18)</sup> Wir danken Prof. E. J. Corey, Harvard University, für die Überlassung von Kopien des NMR.- und IR.-Spektrums des Lactons X [7].

von Hydroxyamiden führen, was die Folge einer solvolytischen Spaltung der allylischen (C–O)-Bindung im N-protonierten Iminium-Lacton sein dürfte.

Eine sorgfältige gas-chromatographische Analyse des ausgehend von Cyclopentadien erhaltenen Lactons zeigte, dass in ihm nebst der Hauptkomponente IX [6] zu ca. 5% ein isomeres  $\gamma$ -Lacton enthalten ist. Gas-chromatographische Trennung der beiden Isomeren und katalytische Hydrierung (5-proz. Pd/C) lieferte in beiden Fällen das gleiche gesättigte Lacton XI. Die NMR.- und IR.-spektroskopischen Daten des Nebenproduktes stimmen mit jenen des *cis*-Lactons X [7]<sup>18</sup> überein, womit zugleich Konstitution und Konfiguration der Reaktionsprodukte VIII, IX und XI gestützt sind. Das Mengenverhältnis 20:1, in welchen die beiden Lactone IX und X gefunden werden, illustriert das Ausmass der Konkurrenz zwischen den zwei konstitutionsisomeren Reaktionswegen bei der Cycloaddition von N-Alkyl-N-vinyl-nitronium-Ionen an Doppelbindungen konjugierter Diene. Das Beispiel lässt erwarten, dass konjugierte Diene generell als Olefine cycloaddieren und dass dabei der dem *Markownikoff*'schen Orientierungstyp entsprechende Reaktionsweg bevorzugt sein wird.

Wir danken der *CIBA-GEIGY AG*, Basel, sowie der *Firmenich & Cie*, Genf, für die Unterstützung dieser Arbeit.  
Der eine von uns (U.M.K.) dankt für ein *Givaudan*-Stipendium.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] U. M. Kempe, T. K. Das Gupta, K. Blatt, P. Gygax, Dorothee Felix & A. Eschenmoser, Helv. 55, 2187 (1972).
- [2] J. B. Bush & H. Finkbeiner, J. Amer. chem. Soc. 90, 5903 (1968); E. I. Heiba, R. M. Dessau & W. J. Koehl, *ibid.* 90, 5905 (1968).
- [3] W. Herz & L. A. Glick, J. org. Chemistry 28, 2970 (1963); *ibid.* 29, 613 (1964).
- [4] Vgl. z.B. D. W. Mathieson, J. chem. Soc. 1951, 177; E. K. Raunio & H. A. Schroeder, J. org. Chemistry 22, 570 (1957).
- [5] T. M. Patrick Jr. & F. B. Erickson, Org. Synthesis 34, 51 (1954).
- [6] Vgl. z.B. J. Meinwald, M. C. Seidel & B. C. Cadoff, J. Amer. chem. Soc. 80, 6303 (1958).
- [7] E. J. Corey, Z. Arnold & J. Hutton, Tetrahedron Letters 1970, 307.

### 215. $\alpha$ -Chlor-nitrone III: Ein Weg zur indirekten «carboxolytischen» Spaltung von Olefin-Doppelbindungen

Über synthetische Methoden, 7. (vorläufige) Mitteilung<sup>1)</sup>

von P. Gygax, T. K. Das Gupta und A. Eschenmoser

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(26. VI. 72)

*Summary.* The enaminoid derivatives formed by deprotonation of the olefin- $\alpha$ -chloro-nitrone cycloadducts (see preceding communications) undergo a beautifully clean cycloreversion at ambient or slightly elevated temperatures. The sequence (2+4)-cycloaddition  $\rightarrow$  deprotonation  $\rightarrow$  (2'+4')-cycloreversion constitutes a potentially useful method for the oxidative cleavage of

<sup>1)</sup> 6. Mitteilung: s. [1].