

## 7. Halogenierte Cyclobutanone als variationsreiche Vorläufer von Pyrethroiden: Synthesen durch [2+2]-Cycloadditionen von Haloketenen an 1,1-disubstituierte Äthylene<sup>1)</sup>)<sup>2)</sup>

von Pierre Martin, Hans Greuter und Daniel Belluš

Zentrale Forschungslaboratorien der Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

Herrn Dr. Dr. h.c. Willy G. Stoll zum 70. Geburtstag gewidmet

(5.XI.80)

### Halogenated Cyclobutanones as Highly Versatile Precursors of Pyrethroids: Syntheses via [2+2]-Cycloadditions of Haloketenes to 1,1-Disubstituted Ethylenes

#### Summary

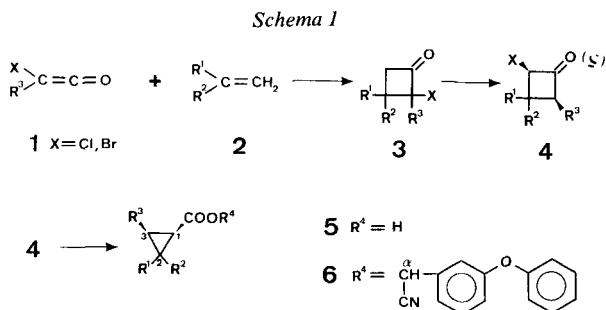
[2+2]-Cycloaddition reactions of the new chloro-(2,2,2-trichloroethyl)ketene (**9**) with various 1,1-disubstituted ethylenes as well as [2+2]-cycloadditions of highly halogenated ketenes of type **32** are described. The halogenated cyclobutanones thus obtained represent valuable intermediates in a new synthesis of insecticidal pyrethroids (*Scheme 1*). Ketene **9**, prepared *in situ* from readily available precursors, parallels, if not exceeds, dichloroketene in its reactivity. With isobutene, the cyclobutanone **10** (a precursor for *cis*-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropane carboxylic acid) is obtained in 70% yield. The reaction of **9** with propene is stereospecific and leads to *cis*-**17**, exclusively. This result may be explained in terms of the energetically most favourable approach of the reacting molecules in a [ $\pi 2_s + \pi 2_s$ ] process.

**1. Einleitung und Problemstellung.** - Cyclopropancarbonsäureester des Typs **6** sind hochwirksame Insektizide, sog. Pyrethroide [3]. Zwei der wirkungsvollsten bis anhin bekannten Verbindungen **6** sind jene, in denen  $R^1 = R^2 = CH_3$ , und  $R^3 = 2,2\text{-Dichlorvinyl}^3)$  bzw.  $2,2\text{-Dibromvinyl}^4)$  gilt. Im allgemeinen besitzen

- 1) 15. Mitt. über Synthese und Reaktivität von Vierringverbindungen. 14. Mitt.: [1].
- 2) Auszugsweise vorgetragen am Intern. Symposium on Chemistry of the Pyrethroids vom 16.-19. Juli 1979 in Oxford, am 1st European Symposium on Organic Chemistry vom 20.-23. August 1979 in Köln, am 178th ACS National Meeting vom 9.-14. September 1979 in Washington, D.C. (Abstract ORGN-010) sowie an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 19.-20. Oktober 1979 in Bern. Vorläufige Mitt.: [2].
- 3) Als Beispiel sei das Pyrethroid *NRDC 149* bzw. *Cypermethrin*, ein 1,3-*cis/trans*-Gemisch des (1*RS*)-3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure-(*RS*)-(a-cyano-3-phenoxybenzyl)-esters (mit 1,3-*cis*:1,3-*trans*=ca. 2:3) genannt [4].
- 4) Der aktivste Vertreter ist das Pyrethroid *NRDC 161* bzw. *Decamethrin*, (1*R*)-*cis*-3(2,2-Dibromvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure-(*S*)-(a-cyano-3-phenoxybenzyl)ester [5].

die *cis*-1,3-substituierten Isomeren eine höhere biologische Aktivität [6]<sup>5</sup>). Um eine breite Struktur-Wirkungsbeziehung bei **6** zu erhalten, ist es naheliegend, im Cyclopropanring einerseits  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$  zu belassen,  $R^3$  aber zu variieren, andererseits  $R^3 = \text{Dihalovinyl}$  zu belassen und  $R^1$  und  $R^2$  zu variieren.

Die von uns kürzlich [2] entwickelte Synthese von *cis*-2-substituierten-Cyclopropan-carbonsäuren **5** durch [2+2]-Cycloaddition der polyhalogenierten Ketene (**1**) [8] an 1,1-disubstituierte Äthylene (**2**) als ringbildender Schlüsselschritt und nachfolgender stereoselektiver *cine*-Umlagerung (**3** → **4**) ist für eine derartige Problemstellung besonders geeignet.



Die Cyclobutanonbildung aus Ketenen und Olefinen gehört zu den am besten untersuchten [2+2]-Cycloadditionen [9]. Die nicht isolierten, *in situ* gebildeten Halo-, Haloalkyl-, Haloaryl- und Dihalo-Ketene stellen bekannte und wertvolle Zwischenprodukte der organischen Synthese dar [9]. Über polyhalogenierte Ketene ist jedoch wenig bekannt. Die Cycloadditionsfähigkeit der polyfluorierten, stabilen Ketene, wie Trifluormethyl-fluorsulfonylketen [10], Trifluormethyl-pentafluorisopropenylketen [11] und Trifluormethyl-hexafluorisopropylketen [11] wurde bisher nicht untersucht. Vom ebenfalls isolierbaren bis(Trifluormethyl)keten sind einige Cycloadditionen beschrieben [9c] [12]<sup>6</sup>). Fluor-trifluormethylketen ist von zwei Arbeitsgruppen *in situ* hergestellt und mit Aceton [13a] bzw. Cyclopentadien [13b] als Ketenophilen abgefangen worden. Chlor-trichlorvinylketen wurde *in situ* gebildet [14] und IR.-spektroskopisch nachgewiesen [15]. Als mögliche Zwischenstufen in Umlagerungsreaktionen wurden Chlor-(1-phenyl-2,2-dichlorvinyl)keten [16] und Chlor-(1-phenyl-2-chlorvinyl)keten [17] postuliert. Kürzlich wurde die Addition von Brom-(2-chloräthyl)keten an Cyclopentadien beschrieben [18].

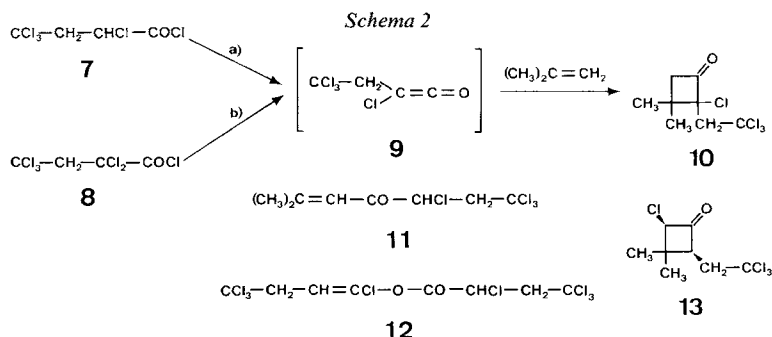
Wir berichten in dieser Mitteilung im Detail über [2+2]-Cycloadditionen einiger neuer polyhalogener Haloketene an 1,1-disubstituierte Äthylene, insbesondere an Isobuten. Die Haloketene werden ausnahmslos aus den entsprechenden polyhalogenierten Buttersäurechloriden [8] *in situ* hergestellt.

**2. [2+2]-Cycloadditionen von Chlor-(2,2,2-trichloräthyl)keten an 1,1-disubstituierte Äthylene.** - Unser wichtigstes Keten, Chlor-(2,2,2-trichloräthyl)keten (**9**) kann *in situ* entweder durch HCl-Eliminierung aus dem Säurechlorid **7** mittels

<sup>5</sup>) Im Unterschied zu den vollsynthetischen Pyrethroiden **6** besitzen die natürlich vorkommenden, von der Chrysanthemumsäure sich herleitenden insektiziden Ester *Pyrethrin I*, *Cinerin I* und *Jasmolin I* im Säureteil die 1,3-*trans*-Konfiguration [7].

<sup>6</sup>) bis(Trifluormethyl)keten verhält sich in seinen Reaktionen mit Olefinen, Kumulenen und Dienen nicht perispezifisch, d.h. neben der Cyclobutanonbildung wird vor allem Oxetanbildung beobachtet [12b].

eines tertiären Amins (*Schema 2*, Weg a)) oder durch  $\text{Cl}_2$ -Abspaltung aus dem Säurechlorid **8** mit Zink (Weg b)) hergestellt werden.



- a) Cyclohexan und Isobuten/ $\text{Et}_3\text{N}$ /65°/4 Std.  
 b) Diisopropylketon, gesättigt mit Isobuten/ $\text{Zn}$ /30°/1 Std.

Das Keten **9**, hergestellt aus 2,4,4,4-Tetrachlorbuttersäurechlorid (**7**) [8] und Triäthylamin, kann nicht isoliert werden. Es reagiert jedoch *in situ* mit dem wenig reaktiven Ketenophil Isobuten<sup>7)8)</sup> in Cyclohexan bei 65° in 7 Std. zum kristallinen 2-Chlor-2-(2,2,2-trichloräthyl)-3,3-dimethylcyclobutanon (**10**) in 70% Ausbeute (Zutropfmethode bei Bildung von Keten **9**: Amin zu Säurechlorid). Wird jedoch bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen das Säurechlorid **7** zum vorgelegten Amin getropft, sinkt die Ausbeute an **10** auf 18%<sup>9)</sup>. Pentan, Hexan, Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff erwiesen sich (mit Triäthylamin und Trimethylamin als Base) als die geeignetsten Lösungsmittel (Ausbeuten von **10**: 60–70%). Weniger geeignet waren Methylenechlorid (45% neben 13% **11**), Äther (46%) und Diisopropyläther (45%). Als ungeeignet stellten sich Ketone (z. B. Diisopropylketon: 12%) sowie Nitrile (z. B. Acetonitril: 13%) heraus. An Hand der verfügbaren experimentellen Befunde lässt sich nicht entscheiden, ob die unterschiedlichen Ausbeuten bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel in dieser [2+2]-Cycloadditionsreaktion kinetisch begründet sind<sup>10)</sup>, oder ob sie auf der verschiede-

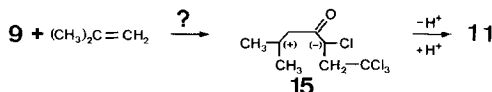
- 7) Zum Vergleich: Diphenylketen addiert sich an Isobuten bei 65° in 8 Tagen (66%), an Styrol bei 65° in 11 Std. (94%), an Cyclopentadien bei 20° in 30 Min. (94%), an Dihydrofuran bei 0° in 1 Min. (100%) zu den entsprechenden Cyclobutanonen [19].
- 8) *Brady* bezeichnet die Ausbeute an [2+2]-Cycloadditionsprodukt zwischen Isobuten und dem reaktiven Dichlorketen als «sehr tief» [20]; in unseren Händen führt jedoch diese Reaktion problemlos zu 2,2-Dichlor-3,3-dimethylcyclobutanon (**14**) in 68% Ausbeute (vgl. *Tab. 2*) [2b] [21].
- 9) In nahezu allen Literaturbeispielen über Halogenketene in den letzten 10 Jahren wird zu deren Bildung das Amin vorgelegt und das Säurechlorid portionsweise zugegeben, um die Entstehung von Vinylestern des Typs **12** zurückzudrängen. Dabei wird jedoch im allgemeinen eine vermehrte Polymerisation des Haloketens in Kauf genommen und ausser acht gelassen, dass die gebildeten  $\alpha$ -Halogenocyclobutanone mit tertiären Aminen reagieren können (es erfolgt z. B. eine Quaternierung [22] oder eine *cine*-Umlagerung [2a]).
- 10) Ein echter Geschwindigkeitsvergleich der Cyclobutanonbildung ist mit instabilen, nicht isolierbaren, *in situ* gebildeten Ketenen im inhomogenen Reaktionsgemisch nicht gut möglich. *Huisgen et al.* [19] [23] zeigten, dass bei der [2+2]-Cycloaddition von stabilem, isoliertem Diphenylketen an Styrol praktisch kein Lösungsmiteleinfluss vorhanden war, wohl aber bei der Addition an Vinyläther bzw. Enamine.

nen Löslichkeit des Trialkylaminhydrochlorids, das in gelöster Form eine reaktive Komponente darstellen kann, beruhen. Es ist bekannt, dass Ammoniumhalogenide Ketene polymerisieren [24]<sup>11)</sup> und  $\alpha$ -Halogencyclobutanone umlagern [2a]. Es ist darauf zu achten, dass das gebildete Ammoniumsalz möglichst vollständig ausgefällt wird, d.h. es sollte in unpolaren Lösungsmitteln gearbeitet werden. Aus demselben Grund sollte das Amin nicht vorgelegt werden. Als tertiäre Amine eignen sich besonders Trimethylamin und Triäthylamin, Amine mit grösseren Alkylgruppen und Pyridin ergeben kleinere Ausbeuten an **10** (mit Pyridin: 7% Ausbeute vs. 70% mit Et<sub>3</sub>N bei sonst gleicher Reaktionsführung).

Die Reaktionstemperatur hat weniger Einfluss auf das Verhältnis des Cyclobutanons **10** zu den Nebenprodukten. Im Bereich von 65 bis 150° werden stets 60–70% Addukt **10** gefunden (bei 65° in 7 Std., bei 150° in 30 Min.). Unter 50° nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Cycloaddition ab, unter 0° wird auch nach 2 Tagen kein Cyclobutanon **10** gebildet.

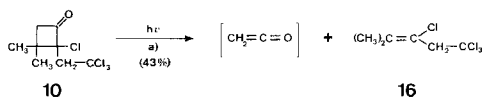
Wichtigstes Nebenprodukt bei der Reaktion von **9** mit Isobuten (Et<sub>3</sub>N, Cyclohexan, 65°, 7 Std.) ist das ungesättigte Keton **11** (4,5%). In separaten Versuchen konnte dieses formale Acylierungsprodukt weder rein thermisch noch unter basischen Reaktionsbedingungen aus dem Cyclobutanon **10** erzeugt werden. Wohl wird die Cyclobutanonringöffnung **10**→**11** bei Zusatz von Lewis-Säuren beobachtet: beim Erhitzen von **10** mit Spuren von Eisen (III)-chlorid auf 140° wird **11** in 66% Ausbeute neben Polymeren gebildet<sup>12)</sup>. Es bleibt also offen, ob **11** via eine zur konzertierten [2+2]-Cycloaddition parallel verlaufenden Bildung eines 1,4-dipolaren Zwischenproduktes **15** (und nachfolgende 1,3-Protonverschiebung; s. Schema 3) oder via eine durch Spurenverunreinigung katalysierte nachträgliche Isomerisierung **10**→**11** entsteht.

Schema 3



Eine photochemische [2+2]-Retrocycloaddition, die ebenfalls zur Ringöffnung führt, wird bei der Bestrahlung von **10** in Äthanol beobachtet: unter Ketenabspaltung wird 2-Methyl-3,5,5,5-tetrachlor-2-penten (**16**) gebildet (s. auch exper. Teil) (Schema 4). Es wird kein Produkt einer unter diesen

Schema 4



a) EtOH, s. Fussnote 24) im exper. Teil.

exper. Bedingungen gewöhnlich parallel verlaufenden Photo-Favorski-Reaktion [28] gefunden. Es sei in diesem Zusammenhang auch darauf hingewiesen, dass **10** und verwandte Cyclobutanone (s. Tab. 1 und 2) auch unter «normalen» basischen Bedingungen der Favorski-Reaktion, d.h. mit Alkalilauge oder mit Alkoholaten, keine Umlagerung zu Cyclopropancarbonsäuren eingehen. Es erfolgt eine Ringöffnung und/oder eine cine-Substitution am C(4), die sich z.B. bei **14** (s. Tab. 2) präparativ wertvoll ausnützen lässt [2b] [21].

<sup>11)</sup> Eine Ausnahme bildet Brom-trimethylsilylketen, das in Gegenwart von Et<sub>3</sub>N · HBr stabil zu sein scheint, sich aber sofort polymerisiert, wenn das Salz entfernt wird [25].

<sup>12)</sup> Die Ringöffnung in Gegenwart von starken Säuren ist eine wenig untersuchte und oft unerwünschte Reaktion von Cyclobutanonen [26] [27].

Ein zweites Nebenprodukt wurde als Vinylester **12** identifiziert (2–3%), der in Abwesenheit des Cycloadditionspartners (Säurechlorid,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $20^\circ$ ) sogar in 27% Ausbeute gewonnen werden kann (s. exper. Teil)<sup>13</sup>). Wird der Vinylester **12** statt des Säurechlorids **7** als Keten-Vorläufer in der [2+2]-Cycloadditionsreaktion mit Isobuten verwendet, so wird **10** in 33% Ausbeute gebildet; als Nebenprodukt wird das isomere Cyclobutanon **13** isoliert (2%). Wie wir jetzt wissen, entsteht **13** nachträglich aus **10** durch die katalytische Wirkung des im Reaktionsgemisch anwesenden Trialkylamins bzw. Trialkylamin-hydrochlorids (*cine*-Umlagerung [2a])<sup>14</sup>).

Die Dehalogenierung von  $\alpha$ -Halogensäurechloriden mit Zink ist die älteste bekannte Methode zur Ketenbildung [30]. Das *in situ* aus 2,2,4,4-Pentachlorbuttersäurechlorid (**8**) [8] mit Zink erzeugte Keten **9** ergibt mit Isobuten kleinere Ausbeuten an **10** als mit der  $\text{Et}_3\text{N}$ -Methode (z. B. in Diisopropylketon 52%, in Äther unter  $\text{POCl}_3$ -Zusatz 31%)<sup>15</sup>). Andererseits ist für die Cycloaddition an Methylidencyclopropan die Ketenerzeugung nach der Dechlorierungs- derjenigen nach der Dehydrochlorierungs-Methode überlegen (31% vs. 13% Ausbeute von **26**; vgl. Tab. 1). Im allgemeinen lässt sich die richtige Wahl der Methode ( $\text{Cl}_2$ - oder  $\text{HCl}$ -Abspaltung) für die optimale Bildung von  $\alpha$ -Halogen-cyclobutanonen nicht voraussagen. Neben starken Ausbeuteschwankungen sind Beispiele bekannt, in denen die eine Methode völlig versagt bzw. andere Produkte liefert<sup>16</sup>). Offensichtlich sind die nach beiden Methoden *in situ* generierten, strukturell identischen Haloketene nicht gleich aktiviert.

Im Hinblick auf Pyrethroide vom Typ **6**, die andere Substituenten anstelle der geminalen Dimethylgruppen am Cyclopropanring tragen, wurden dem Keten **9** neben Isobuten eine grosse Anzahl anderer endständiger Olefine als Cycloadditionspartner angeboten, um so Kettenlänge, Verzweigung und Sättigungsgrad der Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  (s. Schema 1) zu variieren. Da bei Cycloadditionen die Aktivierungsenthalpie niedrig und die Aktivierungsentropie hoch (negativ) ist, ist zu erwarten, dass der Einfluss sterischer Faktoren (also der Einfluss der Olefinkomponente bei Beibehaltung des Ketens **9**) sich massgebend auf die Cycloaddition auswirken wird. Die Resultate der Cycloadditionsexperimente mit **9** sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die ausgeführten [2+2]-Cycloadditionen wurden nicht einzeln optimiert, sondern bei den Bedingungen durchgeführt, die für

<sup>13</sup>) Diese Reaktionsweise der  $\alpha$ -halogenierten Carbonsäurechloride wurde bereits früher beobachtet [29].

<sup>14</sup>) Über diese Umlagerung werden wir ausführlich in einer späteren Mitteilung berichten.

<sup>15</sup>) Sowohl der Zusatz von  $\text{POCl}_3$  [31] als auch die Verwendung von verzweigten Ketonen [32] als Lösungsmittel sind Massnahmen zur Komplexierung des gebildeten Zinkchlorids ( $\text{ZnCl}_2$  als Lewis-Säure kann die Polymerisation von Ketenen und Olefinen sowie die Ringöffnung der Cyclobutanone katalysieren).

<sup>16</sup>) Das nach der Zink-Methode erzeugte Dichlorketen addiert an 4-*t*-Butylcyclohexen, nicht jedoch das nach der  $\text{Et}_3\text{N}$ -Methode erzeugte [33]. Mit Dichlorketen, hergestellt nach der Zink-Methode, und mit Allyläther lässt sich eine sog. Keten-*Claisen*umlagerung leicht durchführen [34], während mit der  $\text{Et}_3\text{N}$ -Methode diese Reaktion unterbleibt. Auf der anderen Seite cycloaddiert sich Fluor-chlorketen an Cyclopentadien nur dann, wenn es nach der  $\text{Et}_3\text{N}$ -Methode generiert wird [13b]. Chlor-keten, das nach der  $\text{Et}_3\text{N}$ -Methode gebildet wird, addiert sich an Chloral zum Oxetan, welches nach der Zink-Methode nicht erhältlich ist (es wird nur ein Dichlorvinylester vom Typ **12** isoliert) [35].

Tabelle 1. Ausbeuten, Smp. bzw. Sdp., IR-, <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR-Parameter der [2+2]-Cycloaddukte von Chlor-(2,2,2-trichlor-äthyl)keten (9) mit 1,1-disubstituierten Äthylenen<sup>a)</sup>

Cyclo- buta- non	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup>	Aus- beute <sup>c)</sup> [%]	Smp./ Sdp. [°C/Torr]	IR [C=O] [CHCl <sub>3</sub> ] <sup>f)</sup>	<sup>1</sup> H-NMR <sup>j)</sup>		<sup>13</sup> C-NMR <sup>j)</sup>						
					H <sub>2</sub> C(4) [k]	H <sub>3</sub> C(3) [k]	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	CH <sub>2</sub> -CCl <sub>3</sub> [n]	CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -C(3)
10	Me, Me	70	75-76	1805	3.14	3.60	196.6	80.8	37.9	57.0	56.4	95.3	25.1
17	Me, H	37	80-81	1785	3.00 (m)	3.45 3.50 3.40	196.5	77.8	38.1	50.9	55.3	95.1	23.8 15.8 <sup>b)</sup>
18	Me, Et <sup>b)</sup>	50	76/0.01	1790 <sup>g)</sup>	-	-	196.8	81.3	41.5	54.6	57.4	95.6	21.3
19a	Me, Butyl	34	e)	1795	3.22	3.58	196.4	81.4	41.4	54.2	56.9	95.2	20.5
19b	Butyl, Me			1795	2.80	3.45	196.8	81.4	41.2	56.8	54.8	95.2	21.4
20a	Me, <i>i</i> -Propyl	31	e)	1795 <sup>b)</sup>	3.30	3.56	196.3	81.5	40.8	56.6	55.0	95.6	22.0
20b	<i>i</i> -Propyl, Me			1795 <sup>b)</sup>	2.90	3.50	-	-	-	-	-	-	-
21a	Me, Neopentyl	26	73-74	1795	3.16	3.88	197.4	83.4	41.6	56.6	54.7	95.0	24.3
21b	Neopentyl, Me			1795	2.57	3.55	196.2	83.4	40.7	56.1	59.1	95.8	23.8
22a	Me, Phenyl	66	95-98	1795	4.09	3.81	194.5	81.2	46.4	54.7	57.8	94.5	28.2
22b	Phenyl, Me			1795	3.00	3.63	194.8	82.5	45.4	52.4	63.5	95.3	27.9
23	Me, Vinyl	9	e)	1795	3.00	3.12	-	-	-	-	-	-	-
24a	Me, <i>i</i> -Propenyl	21	61-62	1780	2.84	2.84	194.3	79.7	47.0	54.2	57.8	94.5	23.3
24b	<i>i</i> -Propenyl, Me			1775	3.82	3.66	194.8	81.3	46.6	52.4	61.2	95.6	23.2
25a	Me, CH <sub>2</sub> O-Me	16	e)	1795 <sup>i)</sup>	2.96	3.49	196.4	80.5	42.0	52.3	55.6	95.7	20.8
25b	CH <sub>2</sub> O-Me, Me			1795 <sup>i)</sup>	3.72	3.25	195.7	79.5	40.9	53.1	57.8	95.0	19.3
26	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	13; 31 <sup>d)</sup>	e)	1775	3.52	3.65	195.8	79.6	27.2	51.5	61.3	94.5	12.8 <sup>b)</sup> 10.9
27	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	49	93-94	1790 <sup>f)</sup>	3.45	3.43 <sup>(s)</sup>	-	-	-	-	-	-	-
28	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	53	71-73	1775	3.28	3.66	196.3	80.1	49.3	56.7	59.2	95.3	35.8 <sup>b)</sup> 34.0
29	Et, Et	41	106/0.01	1790 <sup>g)</sup>	3.03	3.55	-	-	-	-	-	-	-
					2.91 <sup>(s)</sup>	3.77	-	-	-	-	-	-	-
					2.91 <sup>(s)</sup>	3.52	-	-	-	-	-	-	-

<sup>a)</sup> Verbindung **9** *in situ* erzeugt aus **7** durch die Triäthylaminmethode (vgl. Schema 2, Weg a). <sup>b)</sup> Isomere sind nicht auftrennbar. <sup>c)</sup> Ausbeuten an isoliertem Produkt.  
<sup>d)</sup> Nach der Zinkmethode; vgl. exper. Teil. <sup>e)</sup> Öle, die chromatographisch aufgetrennt wurden. <sup>f)</sup> Angabe in cm<sup>-1</sup>. <sup>g)</sup> Film. <sup>h)</sup> In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>i)</sup> In CCl<sub>4</sub>. <sup>j)</sup> Angabe in δ (ppm)  
 in CDCl<sub>3</sub>. <sup>k)</sup> *A/B*-Systeme mit *J*<sub>gem</sub> = 16 Hz. <sup>l)</sup> Singulette, wenn nicht anders vermerkt. <sup>m)</sup> Neben O-CH<sub>2</sub> nicht erkennbar. <sup>n)</sup> Die Daten können auch vertauscht sein.  
<sup>o)</sup> CH<sub>3</sub> *cis* zu CH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>. <sup>p)</sup> CH<sub>2</sub>-C(3).

die [2+2]-Cycloaddition von **9** an Isobuten optimal waren (Cyclohexan, Et<sub>3</sub>N, 65–75°, 7 Std.).

Mit Propen als Ketenophil wird das kristalline Cyclobutanon **17**, das ausschliesslich *cis*-Konfiguration bzgl. Trichloräthyl- und Methylgruppe aufweist, erhalten. Die Zuordnung wurde durch Vergleich mit dem Cyclobutanon **10** mittels <sup>13</sup>C-NMR.-Spektroskopie (vgl. *Tab. 1*) getroffen: Die Absorption von CH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub> in **17** ist gegenüber **10** nicht nach tieferem Feld verschoben (55,3 bzw. 56,4 ppm)<sup>17)</sup>; also wirkt auf die CCl<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-Gruppe der gleiche gauche- $\gamma$ -Effekt der *cis*-ständigen Methylgruppe wie in **10**. Da der gauche- $\gamma$ -Effekt sich aus den <sup>13</sup>C-NMR.-Daten von **13** (s. exper. Teil) zu ca. 4,5 ppm errechnen lässt, würde die Absorption von CH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub> bei *trans*-Stellung dieser Gruppe (immer bzgl. CH<sub>3</sub>-Gruppe) bei etwa 60 ppm erwartet.

Die stereospezifische Bildung des thermodynamisch vermutlich weniger stabilen *cis*-Isomeren **17** ist nicht überraschend, es lässt sich zwanglos aus der bevorzugten, durch die Substituenten erzwungenen Annäherung der ebenen, unsymmetrisch substituierten Reaktionskomponenten, d.h. Propen und **9**, zum [ $\pi_{2s} + \pi_{2a}$ ]-Übergangszustand [9c] erklären. Es sind zahlreiche Analogiefälle bekannt. So werden bei [2+2]-Cycloadditionen von Cycloalkenen und unsymmetrisch substituierten Ketenen überwiegend oder ausschliesslich Produkte mit dem sterisch anspruchsvolleren Substituenten des Ketens in *endo*-Stellung gefunden [9c]. Ähnlich wird bei der Dimerisierung unsymmetrisch substituierter Ketene eine deutliche *cis*-Stereoselektivität beobachtet [36].

Die in der *Tabelle 1* angeführten Cycloadditionsprodukte zwischen dem Keten **9** und den unsymmetrischen, endständigen Olefinen (**18**: mit 2-Methyl-1-buten; **19**: mit 2-Methyl-1-hexen; **20**: mit 2,3-Dimethyl-1-buten; **21**: mit 2,4,4-Trimethyl-1-penten; **22**: mit 2-Phenyl-1-propen; **23**: mit Isopren<sup>18)</sup>; **24**: mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, und **25**: mit 3-Methoxy-2-methyl-1-propen) treten als *cis/trans*-Isomerenpaare im Verhältnis zwischen 1:1 und 7:3 auf. Obwohl mit Ausnahme von **18** und **23** immer beide Isomeren isoliert werden können, ist eine Zuordnung allein aufgrund spektroskopischer Daten hier nicht mehr zu (ver)lässig. Mit Methylidencyclopropan ( $\rightarrow$  **26**), Methylidencyclobutan ( $\rightarrow$  **27**) und Methylidencyclopentan ( $\rightarrow$  **28**) sowie mit  $\beta$ -Pinen (20% Ausbeute) und 5-Methyliden-2-norbornen (43% Ausbeute) werden Spirocyclobutanone gebildet, wobei die exakte Konfiguration der Cyclobutanone, die mit den letztgenannten bicyclischen Olefinen erhalten werden, mit spektroskopischen Methoden nicht festzulegen ist (*exo/endo* und *cis/trans* Isomere)<sup>19)</sup>.

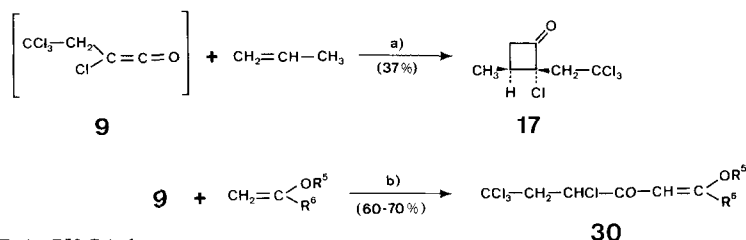
1,1-Disubstituierte Äthylene, deren allylisches C-Atom quaternär ist, z. B. 2,3,3-Trimethyl-1-buten oder Camphen, ergeben mit **9** keine Cycloaddukte. Mit Vinyläthern als Additionspartner von **9** konnten zwischen –20° und +70° nur lineare Vinylketone **30** isoliert werden (*Schema 5*). Ob diese Produkte *via* eine [2+2]-

<sup>17)</sup> Die Zuordnung des CCl<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-Signals (*t*) bei 55,3 ppm ist durch selektive Entkopplung bei 3,45 ppm gesichert.

<sup>18)</sup> Die Addition von **9** an Isopren ( $\rightarrow$  **23**) verläuft nicht regiospezifisch: es wird auch Addition an die weniger substituierte Doppelbindung beobachtet.

<sup>19)</sup> Die [2+2]-Cycloaddition von **9** an Methylidencyclopropan führt «normal», d.h. ähnlich wie bei allen untersuchten 1,1-disubstituierten Äthylenen, regiospezifisch zum Spiro[2,3]hexanonderivat **26** (für Formel vgl. *Tab. 1*). Überraschenderweise soll nach *Isaacs & Stanburry* [37] Dimethylketen an Methylidencyclopropan in beiden möglichen Orientierungen unter Bildung von 4,4-Dimethylspiro[2,3]hexan-5-on und 5,5-Dimethylspiro[2,3]hexan-4-on in etwa gleichen Ausbeuten addieren. In [37] sind jedoch keine experimentellen oder spektroskopischen Daten angegeben.

Schema 5



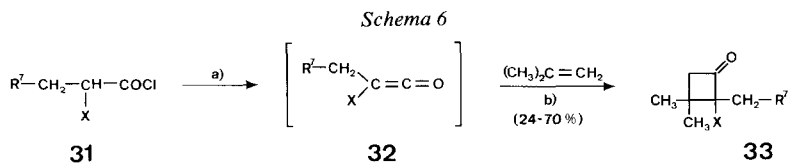
a) Cyclohexan/Et<sub>3</sub>N/75°/7 Std.

b) Cyclohexan/Et<sub>3</sub>N/RT./4 Std.

Cycloaddition und nachträgliche Öffnung des Cyclobutanons oder direkt über ein dipolares Zwischenprodukt des Typs **15** (Schema 3) entstehen wurde von uns nicht weiter untersucht<sup>20</sup>).

Alle mit **9** erhaltenen Cyclobutanone zeigen im IR.-Spektrum die typische Carbonylschwingung um 1795 cm<sup>-1</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum sind die beiden AB-Systeme der Trichloräthylgruppe und der CH<sub>2</sub>-Gruppe in 4-Stellung des Cyclobutanonringes klar ersichtlich (Kopplungskonstanten überall je 16 Hz). Alle Daten der <sup>13</sup>C-NMR.-Spektroskopie stehen mit den angegebenen Cyclobutanonstrukturen (s. Tab. 1) im Einklang.

**3. [2+2]-Cycloadditionen von Halo-haloalkylketenen an Isobuten.** - Um die Cyclopropan-carbonsäuren **5** zu erhalten, die als R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Methylgruppen, als R<sup>3</sup> jedoch andere Substituenten als die 2,2-Dichlorvinylgruppe tragen, wurden verschiedene Haloalkylketene, speziell solche mit mehrfach halogenierten Alkylresten, an Isobuten cycloaddiert (Schema 6). Die *in situ*-Bildung dieser Ketene aus den entsprechenden Säurechloriden [8] sowie die eigentlichen [2+2]-Cycloadditionen mit Isobuten wurden unter den Bedingungen durchgeführt, die sich beim Chlor-(2,2,2-trichloräthyl)keten (**9**) als am günstigsten erwiesen haben (Cyclohexan, Triäthylamin zugetropft, 65-75°, 7 Std.). Ausbeuten und physikalische Daten der erhaltenen Cyclobutanone sind in Tabelle 2 zusammengestellt.



R<sup>7</sup> = CCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>, CHFCl, CF<sub>2</sub>Cl, CBr<sub>3</sub>

X = Cl, Br

a) Cyclohexan, gesättigt mit Isobuten/Et<sub>3</sub>N/50-70°/4-7 Std.

b) Isobuten einleiten/50-70°/1-4 Std.

<sup>20</sup>) Nach Arbeiten von Huisgen *et al.* [19] [23] verläuft die Addition von Diphenylketen an Enamine über einen 1,4-Dipol, während die Daten der Reaktion mit Vinyläthern sowohl mit einem intermediären 1,4-Dipol (vgl. auch [1] [27] [38]) als auch mit dem Übergangszustand einer konzentrierten stereospezifischen [2+2]-Cycloaddition (vgl. auch [39]) zu vereinbaren sind.





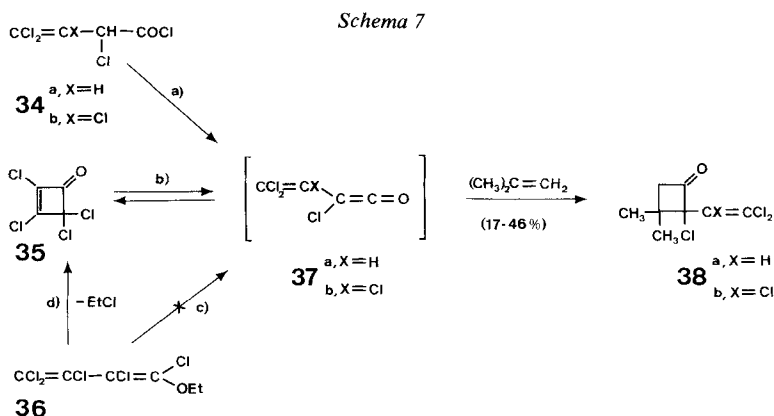
Tabelle 2. Ausbeuten, Smp. bzw. Sdp., IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Parameter der [2+2]-Cycloaddukte der Ketene **32** bzw. **37** mit Isobuten <sup>a)</sup>

Cyclo- butanon	R	X	Aus- beute <sup>c)</sup> [%]	Smp. bzw. Sdp. [°C/Torr]	IR. ( $\text{CHCl}_3$ ) <sup>f)</sup> [C=O]	$^1\text{H-NMR}$ -i)		$^{13}\text{C-NMR}$ -i)					
						$\text{H}_2\text{C}$ (4) j)	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}$ (3) k)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	$\text{H}_2\text{C}-\text{C}$ (2)	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}$ (3)
<b>10</b>	$\text{CCl}_3-\text{CH}_2$	Cl	70	75-76	1805	3,14 3,00	1,45 1,42	196,6	80,8	37,9	57,0 <sup>m)</sup>	56,4 <sup>m)</sup>	25,1 23,8
<b>14</b>	Cl	Cl	68	69-72/14	1810	3,02 (s)	1,44	193,3	92,8	42,3	55,23	-	24,9
<b>33a</b>	$\text{CHCl}_2-\text{CH}_2$	Cl	58	84-85/0,9	1800	3,06 2,96	1,42 1,39	198,3	82,0	37,0	56,4	47,5	25,1 23,7
<b>33b<sup>b)</sup></b>	$\text{CHFCl}-\text{CH}_2$	Cl	60	58/0,01	1790 <sup>g)</sup>	(m <sup>l)</sup> )	1,42/1,35 1,40/1,37	198,9	81,4	37,5	57,0	42,2 <sup>n)</sup>	24,8/24,3 25,7/22,7
<b>33c</b>	$\text{CCl}_3-\text{CH}_2$	Br	48	36-38	1790	3,21 2,99	1,42 1,37	196,8	74,8	38,0	56,5 <sup>m)</sup>	56,3 <sup>m)</sup>	27,4 24,7
<b>33d</b>	$\text{CBr}_3-\text{CH}_2$	Cl	54	95	1790	3,16 3,07	1,52 1,48	196,6	82,7	38,0	56,8 <sup>m)</sup>	60,7 <sup>m)</sup>	25,3 24,0
<b>33e</b>	$\text{CBr}_3-\text{CH}_2$	Br	24	85-87	1795	3,37 2,87	1,61 1,50	196,7	76,8	38,1	56,6 <sup>m)</sup>	60,0 <sup>m)</sup>	27,7 25,0
<b>33f</b>	$\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CH}_2$	Cl	48	32-35	1795 <sup>g)</sup>	3,28 2,84	1,48 1,40	197,3	78,6	37,7	56,7	44,7 <sup>n)</sup>	24,4
<b>38a</b>	$\text{CCl}_2=\text{CH}$	Cl	17	54/0,1	1790	3,17 2,86	1,52 1,38	197,2	79,5	39,1	57,2	-	25,2 24,8
<b>38b</b>	$\text{CCl}_2-\text{CCl}$	Cl	26; 46 <sup>d)</sup>	89-91/0,5	1810	3,12 3,01	1,52 1,50	194,5	84,6	41,1	57,6	-	25,5 25,3
<b>39</b>	Methyl	Cl	25	59/12	1790 <sup>g)</sup>	2,91 2,87	1,65 1,35	-	-	-	-	-	-
<b>40</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	Br	0,7	e)	1790 <sup>g)</sup>	3,26	1,53	-	-	-	-	-	-
<b>41</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$	Cl	19	64/0,9	1790 <sup>h)</sup>	2,93 2,81	1,34 1,32	-	-	-	-	-	-
<b>42</b>	Phenyl	Cl	43	40-41	1815	3,26 2,83	1,60 1,02	201,5	83,9	38,7	56,9	-	27,0 24,9

a) Ketene **32** bzw. **37** *in situ* erzeugt aus den entsprechenden Säurechloriden **31** bzw. **34** durch die Triäthylaminmethode. b) Ein Gemisch von Diastereoisomeren. c) Ausbeute an isoliertem Produkt. d) Ketene **37b** thermolytisch *in situ* erzeugt aus **35**. e) Öl, chromatographisch isoliert. f) Angabe in  $\text{cm}^{-1}$ . g) In  $\text{CCl}_4$ . h) Film. i) Angabe in  $\delta$  (ppm) in  $\text{CDCl}_3$ . j) *AB*-Systeme mit  $J_{\text{gem}} = 16$  Hz. k) Singulette. l) Nicht interpretierbar. m) Die Daten sind vertauschbar. n)  $J_{\text{C,F}} = 22$  Hz. o)  $J_{\text{C,F}} = 25$  Hz.

Ein Vergleich der Ausbeuten der Cyclobutanonbildung aus Isobuten und dem als besonders reaktiv geltenden Dichlorketen [29] ( $\rightarrow$  **14**; 68%) mit den Ausbeuten der [2+2]-Cycloadditionsreaktionen von Chlor-(2,2,2-trichloräthyl)keten ( $\rightarrow$  **10**; 70%), Chlor-(2,2-dichloräthyl)keten ( $\rightarrow$  **33a**; 58%) bzw. Chlor-(2-fluor-2-chloräthyl)keten ( $\rightarrow$  **33b**; 60%) zeigt, dass diese Di- und Trihaloäthylgruppen offensichtlich eine ähnliche Steigerung der Elektrophilität des Ketens bewirken<sup>21</sup>), wie es ein Chlorsubstituent tut. Deutlich unter 50% liegen hingegen die Ausbeuten der [2+2]-Cycloaddition mit Brom-(2,2,2-tribromäthyl)keten ( $\rightarrow$  **33e**; 24%). Es ist bekannt, dass Chlorketene sich besser als Bromketene an Olefine addieren<sup>22</sup>) und zudem ist die Tribromäthylgruppe besonders basenlabil.

Die Beispiele **38a** und **38b** in *Tabelle 2* zeigen, dass der Wechsel von Haloalkylketenen zu Halovinylketenen keine Verbesserung der Ausbeute mit sich bringt. Die Cycloaddition von Isobuten an Chlor-(2,2-dichlorvinyl)keten (**37a**), das aus 2,4,4-Trichlor-3-butensäurechlorid (**34a**) [8] mit Triäthylamin *in situ* erzeugt wird, verläuft nur in 17% Ausbeute<sup>23</sup>). Chlor-trichlorvinylketen (**37b**), *in situ* erzeugt aus dem Säurechlorid **34b** mit Triäthylamin, addiert sich an Isobuten zu **38b** ebenfalls nur in 26% Ausbeute (*Schema 7*). Bessere Resultate (46%) werden erhalten, wenn dieses Keten thermolytisch *in situ* aus Tetrachlorcyclobutenon (**35**) gebildet wird. Hier ist die Reaktionslösung frei von Amin und Aminhydrochlorid. Überraschenderweise gelingt die [2+2]-Cycloaddition von **37b** an



- a) Cyclohexan und Isobuten/ $\text{Et}_3\text{N}/70^\circ/7$  Std.  
 b) Cyclohexan und Isobuten/ $120^\circ/12$  Std.  
 c) Cyclohexan und Isobuten/ $0,01\% \text{FeCl}_3/160^\circ/2$  Std.  
 d) [14];  $0,01\% \text{FeCl}_3/160-180^\circ$ .

- 21) Quantitative Daten über den induktiven Effekt dieser Gruppen, z.B. deren *Hammettsche*  $\sigma$ -Konstanten sind nicht vorhanden. Ein Vergleich der  $K_B$ -Werte folgender Amin-Paare deutet auf einen stark negativen induktiven Effekt [40]: 2,2,2-Trichloräthylamin  $2 \cdot 10^{-9}$  vs. Äthylamin  $3 \cdot 10^{-4}$ ; 3,3,3-Trichlorpropylamin  $3 \cdot 10^{-5}$  vs. Propylamin  $5 \cdot 10^{-4}$ .
- 22) Ausbeuten der [2+2]-Cycloadditionen an Cyclopentadien: Chlorketen 60%, Bromketen 5% [41]; Dichlorketen 77% [42], Dibromketen 58% [43].
- 23) In [40] ist der  $K_B$ -Wert von 3-Amino-1,1-dichlor-1-propen mit  $2 \cdot 10^{-5}$  angegeben (vgl. dazu die in Fussnote 21 angeführten Vergleichswerte).

Isobuten nicht, wenn man versucht, **37b** thermolytisch aus 1-Äthoxy-perchlorbutadien (**36**) *in situ* zu erzeugen, obwohl die Überführung des Diens **36** in den Quadratsäurevorläufer **35** über das Keten **37b** formuliert wird [14].

Neben den in *Tabelle 2* aufgeführten 2-Halo-2-haloalkyl-3,3-dimethylcyclobutanonen wurden zu Vergleichszwecken noch die *a*-Halogencyclobutanone **39-42** hergestellt. Wie erwartet, ist die Additionsfreudigkeit der *Alkyl*-ketene im Vergleich zu *Haloalkyl*-ketenen bedeutend kleiner.

Alle mit Isobuten erhaltenen Cyclobutanone zeigen im IR.-Spektrum die typische Carbonylbande um  $1795\text{ cm}^{-1}$ . Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen die geminalen H-Atome an C(4) des Vierringes als *AB*-Spektrum mit  $J = 16\text{ Hz}$ . Alle  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten stehen mit den vorgeschlagenen Cyclobutanonstrukturen im Einklang.

**4. Bedeutung der Befunde.** - Die vorliegenden [2+2]-Cycloadditionsreaktionen zwischen 1,1-disubstituierten Äthenen bzw. Propen und neuen, *in situ* gebildeten Halo-haloalkylketenen haben einen variationsreichen synthetischen Zugang zu 2-Halo-2-haloalkylcyclobutanonen eröffnet. Diese Cycloaddukte haben sich aus folgenden Gründen als ideale Vorläufer für die Synthese zahlreicher insektizid wirksamer Pyrethroide gemäss *Schema 1* erwiesen:

a) Die Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  im Olefin **2** sowie  $\text{R}^3$  und X im Keten **1** können in breiten Grenzen variiert werden;

b) Die Vorläufer der verwendeten neuen Ketene, die polyhalogenierten Buttersäurechloride wie **7**, **8** oder **31**, sind präparativ durch Cu(I)-katalysierte Additionsreaktionen sehr leicht zugänglich [8];

c) Durch die ringbildende Additionsreaktion  $\mathbf{1} + \mathbf{2} \rightarrow \mathbf{3}$  werden bereits alle C-Atome und die richtige Oxydationsstufe der Zielmolekel, der Cyclopropan-carbonsäuren **5**, eingeführt;

d) Alle nachfolgenden, inhärent stereoselektiven Umwandlungen der primären [2+2]-Cycloaddukte **3** in **5** lassen sich unter einfachsten experimentellen Bedingungen [2], z. B. auch als «Eintopf»-Verfahren verwirklichen: das in 70% Ausbeute zugängliche 2-Chlor-2-(2,2,2-trichloräthyl)-3,3-dimethylcyclobutanon **10** (s. *Schema 2*) ist somit die Schlüsselverbindung einer besonders wirtschaftlichen, stereoselektiven Herstellung der 3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure **5** ( $\text{R}^4 = \text{H}$ ) (mit einem Gehalt an *cis*-**5** von über 80%) im industriellen Maßstab geworden [44].

Wir danken Herrn Dr. T. Winkler für die wertvolle Hilfe bei NMR.-Problemen und Herrn Dr. E. Steiner für seine kollegiale Zusammenarbeit bei der Synthese der Keten-Vorläufer. Zahlreichen Kollegen aus der Division Agrochemie, insbesondere den Herren Dr. P. Baumann, Dr. J. Drabek, Dr. S. Farooq, Dr. L. Gsell und Dr. J. Perchais danken wir für anregende Diskussionen und für ihr stetiges Interesse an dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

*Allgemeines.* – Siehe [27a]. Zusätzlich gilt: alle  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren sind, falls nicht besonders erwähnt, in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen. Die hier nicht beschriebene Herstellung der Cyclobutanone **14**, **18–25**, **27**, **29**, **33a–33f**, **38a** und **39–42** erfolgt analog den exemplarisch aufgeführten Vorschriften für **10**, **17**, **28** und **38b**. Vergleichende Ausbeuteangaben, Smp. und spektrale Daten sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

*Herstellung von 2-Chlor-3,3-dimethyl-2-(2',2',2'-trichloräthyl)-cyclobutanon (10).* a) In einem Autoklaven werden zu 122 g (0,5 mol) **7** [8] in 600 ml Cyclohexan 280 g (5 mol) Isobuten aufgepresst. Bei 65° wird innert 4 Std. eine Lösung von 51 g (0,5 mol) Triäthylamin in 500 ml Cyclohexan gepumpt und das Gemisch noch 3 Std. bei 65° gehalten. Triäthylaminhydrochlorid wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird aus Hexan kristallisiert: 79,4 g (60%) **10**, Smp., IR.,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR. vgl. Tabelle 1. Bei der chromatographischen Auftrennung (Kieselgel, Cyclohexan/Toluol 1:1) der Mutterlauge werden der Reihe nach isoliert: 5,95 g (4,5%) **11**, 13,2 g (10%) **10** und 2,7 g (2%) *2-Chlor-4-(2',2',2'-trichloräthyl)-3,3-dimethyl-cyclobutanon (13)*, Smp. 56°. – IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 1795 (CO). –  $^1\text{H}$ -NMR.: 4,76 (d,  $J=2$ , H–C(2)); 3,47 (m,  $J=2$ , 4 und 6, H–C(4)); 3,15 (d,  $J=4$  und 15,  $\text{H}_a\text{C}-\text{CCl}_3$ ); 2,87 (d,  $J=6$  und 15,  $\text{H}_b\text{C}-\text{CCl}_3$ ); 1,63 und 1,14 (2 s, 2  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR.: 197,0 (s, C(1)); 97,8 (s,  $\text{CCl}_3$ ); 69,4 (d, C(2)); 60,6 (d, C(4)); 49,5 (t,  $\text{CH}_2-\text{CCl}_3$ ); 36,8 (s, C(3)); 27,4 und 18,6 (2 q, 2  $\text{CH}_3$ ).

b) Eine Lösung von 61 g (0,25 mol) **7** [8] in 300 ml Cyclohexan wird bei 25–30° mit Isobuten gesättigt. Unter weiterem Einleiten von Isobuten werden innert 4 Std. 25,5 g (0,25 mol) Triäthylamin in 250 ml Cyclohexan zugetropft und 4 Std. (bei ständigem Isobutenstrom) nachgerührt. Nach Aufarbeitung (wie unter a) beschrieben) werden 27,1 g (41%) **10** erhalten.

c) Diisopropylketon (150 ml) wird mit Isobuten gesättigt. Dazu werden 26,1 g Zinkspäne, 0,5 g Ammoniumchlorid und 0,2 g Kaliumiodid zugegeben. Unter ständigem Einleiten von Isobuten wird innert 50 Min. bei 30° eine Lösung von 27,9 g (0,1 mol) **8** [8] in 50 ml Diisopropylketon zugetropft und 4,5 Std. weiter gerührt. Das Gemisch wird filtriert, mit 2N HCl und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Kristallisation aus Hexan liefert 13,7 g (52%) **10**.

d) Zu einer Lösung von 7,71 g (20 mmol) **12** in 70 ml Cyclohexan werden unter ständigem Einleiten von Isobuten bei 30° 2,02 g (20 mmol) Triäthylamin in 20 ml Cyclohexan getropft. Dann wird, wie unter b) beschrieben, 3 Std. weitergerührt und aufgearbeitet: 1,76 g (33%) **10**.

*5,7,7,7-Tetrachlor-2-methyl-2-hepten-4-on (11).* Ein Gemisch von 2,64 g (0,01 mol) **10** und 15 mg Eisen(III)-chlorid wird 50 Min. auf 140–145° gehalten und anschliessend an Kieselgel chromatographiert (Toluol/Essigester 4:1). Die Hauptfraktion wird im Kugelrohr destilliert. Es wurden 1,74 g (66%) **11** erhalten, Sdp.  $90^\circ/10^{-2}$  Torr. – IR. ( $\text{CDCl}_3$ ): 1690 (CO), 1620 (C=C). –  $^1\text{H}$ -NMR.: 6,26 (m,  $J=0,5$ , H–C(3)); 4,57 (d,  $J=4$  und 16, H–C(5)); 3,91 (d,  $J=6$  und 16,  $\text{CH}_a-\text{CCl}_3$ ); 3,12 (d,  $J=4$  und 16,  $\text{CH}_b-\text{CCl}_3$ ); 2,01 und 2,24 (2 d, je  $J=0,5$ , 2  $\text{CH}_3$ ).

*2,4,4,4-Tetrachlorbutansäure-1,2,4,4,4-pentachlorbut-1-enylester (12).* Unter Eiskühlung und unter Rühren werden zu 36,6 g (0,15 mol) **7** [8] in 210 ml  $\text{CCl}_4$  innerhalb 40 Min. 15,2 g (0,15 mol) Triäthylamin in 40 ml  $\text{CCl}_4$  getropft. Dann wird die Kühlung entfernt und das Gemisch 30 Min. weitergerührt und filtriert. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, filtriert und eingedampft. Die Destillation liefert 12,1 g (27%) **12**, Sdp. 96–100°/0,2 Torr. – IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 1790 (CO), 1640 (C=C). –  $^1\text{H}$ -NMR.: 4,91 (d,  $J=4$  und 7, H–C(2)); 3,96 (s,  $\text{H}_2\text{C}(3')$ ); 3,84 (d,  $J=7$  und 15,  $\text{H}_a-\text{C}(3)$ ); 3,32 (d,  $J=4$  und 15,  $\text{H}_b-\text{C}(3)$ ).

*UV-Bestrahlung von 10 zu 3,5,5,5-Tetrachlor-2-methyl-2-penten (16).* Eine Lösung von 6,0 g (22,7 mmol) **10** in 22,7 ml abs. Äthanol wird 11 Std. bestrahlt<sup>24</sup>). Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand über Kieselgel chromatographiert (Toluol/Cyclohexan 1:1): 1,84 g (43%) **16**. –  $^1\text{H}$ -NMR.: 3,77 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ); 1,96 und 1,94 (2 s, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ).

*2-Chlor-2-(2',2',2'-trichloräthyl)-3-methyl-cyclobutanon (17).* In einem 2,5-l-Tantalautoklaven werden 244 g (1 mol) **7** [8] in 1,25 l Cyclohexan vorgelegt. Dazu werden 210 g (5 mol) Propen gepresst. Innert 4 Std. wird eine Lösung von 101 g (1 mol) Triäthylamin in 1 l Cyclohexan bei 75° zugepumpt und 3 Std. bei 75° nachgerührt. Das Gemisch wird filtriert und eingedampft. Kristallisation des Rückstandes aus Hexan liefert 92,3 g (37%) **17**. – Smp., IR.,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR. vgl. Tabelle 1.

<sup>24</sup>) Die Bestrahlung wird unter  $\text{N}_2$  bei  $16 \pm 2^\circ$  in einem zylindrischen Gefäss mit magnetischem Rührer und einem zentral angeordneten Brenner ausgeführt. Als Lichtquelle wird ein Hg-Hochdruckbrenner Philips HPH 125 W in einem doppelwandigen Pyrexfinger benützt.

4-Chlor-4-(2',2',2'-trichloräthyl)-spiro[3.2]hexan-5-on (**26**). Zu einer Lösung von 10,8 g (0,2 mol) Methylidencyclopropan [45] in 100 ml trockenem Äther werden 13,0 g (0,2 mol) Zink-Späne gegeben. Es wird bis zum leichten Rückfluss (30–33°) erhitzt und innert 1 Std. eine Lösung von 27,9 g (0,1 mol) 2,2,4,4,4-Pentachlorbuttersäurechlorid [8] und 15,3 g (0,1 mol) Phosphoroxychlorid in 30 ml Äther zugetropf. Nach 6 Std. wird das Gemisch abgekühlt, filtriert und auf Eis gegossen. Die mit Wasser 0,1N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gewaschene und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknete Ätherphase wird eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Toluol/Hexan 1:1 (v/v) chromatographiert. Die das Produkt (Rf: 0,5, Toluol) enthaltenden Fraktionen werden eingeengt. Die Destillation des Rückstandes liefert 8,2 g (31%) **26** als farbloses Öl, Sdp. 70–71°/0,08 Torr; spektroskopische Daten vgl. *Tabelle 1*.

1-Chlor-1-(2',2',2'-trichloräthyl)-spiro[4.3]octan-2-on (**28**). Bei 65° werden zu 14 g (0,17 mol) Methylidencyclopentan und 26,4 g (0,1 mol) **7** [8] in 250 ml Cyclohexan innert 2 Std. 10,1 g (0,1 mol) Triäthylamin in 100 ml Cyclohexan getropft. Das Gemisch wird 3 Std. bei 65° weitergerührt, mit 2N HCl und Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und eingedampft. Die Kristallisation des Rückstandes aus Hexan liefert 15,5 g (53%) **28**. - Smp., IR., <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR. vgl. *Tabelle 1*.

2-Methoxy-5,7,7,7-tetrachlor-2-hepten-4-on (**30**; R<sup>5</sup>=R<sup>6</sup>=CH<sub>3</sub>). Zu 142 g (2 mol) 2-Methoxypropen und 50,5 g (0,5 mol) Triäthylamin in 1,1 l Cyclohexan werden innert 1,5 Std. 122,25 g (0,5 mol) **7** [8] in 150 ml Cyclohexan getropft. Dabei steigt die Temperatur bis 29°. Das Gemisch wird 2,5 Std. bei RT. nachgerührt, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und eingedampft. Die Destillation des Rückstandes liefert 92,6 g (66%) **30**, Sdp. 98–100°/0,1 Torr. - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 1685 (CO), 1595 (C=C). - <sup>1</sup>H-NMR.: 5,66 (s, H-C(3)); 4,57 (d × d, J = 4 und 6, H-C(5)); 3,94 (d × d, J = 6 und 16, H<sub>a</sub>-C(6)); 3,74 (s, CH<sub>3</sub>O); 3,13 (d × d, J = 4 und 16, H<sub>b</sub>-C(6)); 2,36 (s, CH<sub>3</sub>).

2-Chlor-2-(1',2',2'-trichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclobutanon (**38b**). - a) In einem 6,3 l Tantalautoklaven werden 363 g (1,5 mol) **34b** [14] und 2 l Cyclohexan vorgelegt und dazu 840 (15 mol) Isobuten aufgepresst. Bei 70° werden innert 4 Std. 152 g (1,5 mol) Triäthylamin in 2 l Cyclohexan zugepumpt und 3 Std. bei 70° weitergerührt. Das Gemisch wird filtriert und eingedampft und der Rückstand wird bei 1 Torr destilliert. Die nochmalige Destillation der Fraktion mit Sdp. 67–110° liefert 120 g (26%) wasserklares **38b**, Sdp. 89–91°/0,5 Torr. - IR., <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR. vgl. *Tabelle 2*; dazu zusätzlich im <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum: 127,4 (s, CCl = CCl<sub>2</sub>) und 123,7 (s, CCl = CCl<sub>2</sub>).

b) Ein Gemisch von 10,3 g (0,05 mol) Tetrachlorcyclobutanon (**35**), 60 ml Cyclohexan und 28 g Isobuten wird 12 Std. im Autoklaven auf 120° gehalten. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand chromatographiert (Kieselgel; Toluol/Cyclohexan 1:1). In einer Vorfraktion werden 1,2 g (9%) 5,6,7,7-Tetrachlor-2-methyl-2-hepten-4-on erhalten, Sdp. 80°/0,08 Torr (Kugelrohr). - IR. (fl.): 1672 und 1615. - <sup>1</sup>H-NMR.: 7,28 (s, H-C(5)); 6,47 (m, J = 0,5, H-C(3)); 2,26 und 2,04 (2d, J = je 0,5 2 CH<sub>3</sub>). Die Hauptfraktion besteht aus 6,1 g (46%) **38b**.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Belluš, P. Martin, H. P. Sauter & T. Winkler, *Helv.* 63, 1130 (1980).
- [2] a) P. Martin, H. Greuter & D. Belluš, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 5853 (1979); b) D. Belluš, H. Greuter, P. Martin & E. Steiner, *Chimia* 34, 237 (1980).
- [3] M. Elliott, *ACS Symp. Ser.* 42, 1 (1977); M. Elliott & N. F. Janes, *Chem. Soc. Rev.* 7, 473 (1978).
- [4] M. Elliott, A. W. Farnham, N. F. Janes, P. H. Needham & D. A. Pulman, *Pestic. Sci.* 6, 537 (1975).
- [5] M. Elliott, A. W. Farnham, N. F. Janes, P. H. Needham & D. A. Pulman, *Nature (London)*, 248, 710 (1974).
- [6] a) M. Elliott & N. F. Janes, in 'Advances in Pesticide Science', Part 2, Herausgeber H. Geissbühler, Pergamon Press, Oxford 1979, S. 166; b) P. Ackermann, F. Bourgeois & J. Drabek, *Pestic. Sci.* 11, 169 (1980).
- [7] M. Elliott & N. F. Janes, in 'Pyrethrum, the Natural Insecticide', Herausgeber J. E. Casida, Academic Press, New York 1973, S. 55.
- [8] P. Martin, E. Steiner & D. Belluš, *Helv.* 63, 1947 (1980).

- [9] a) *D. Bormann*, in 'Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie', Bd VII/4, 53 (1968); b) *D. Seebach*, in 'Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie', Bd IV/4, 174 (1971); c) *L. Ghosez & M.J. O'Donnell*, in 'Pericyclic Reactions', Vol. II, Herausgeber A.P. Marchand und R.E. Lehr, Academic Press, New York 1977, S.79; d) *R.S. Ward*, in 'Chemistry of Ketenes and Allenes', Herausgeber S. Patai, John Wiley & Sons, New York 1980, S.223; e) *W.T. Brady*, *ibid.*, S.279.
- [10] *C.G. Krespan*, *J. Fluor. Chem.* 8, 105 (1976).
- [11] *N.B. Kaz'mina*, *G.S. Krasnikova*, *E.P. Lni'e*, *E.I. Mysov & I.L. Knunyants*, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* 1975, 2525.
- [12] a) *L.Y. Kryukova*, *L.N. Kryukov*, *T.D. Truskanova*, *V.L. Isaev*, *R.N. Sterlin & I.L. Knunyants*, *Dokl. Akad. SSSR* 232, 1311 (1977); b) *D.C. England & C.G. Krespan*, *J. Org. Chem.* 35, 3300, 3308, 3312 und 3322 (1970); c) *D.C. England & C.G. Krespan*, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4019 (1965).
- [13] a) *D.C. England*, *L. Solomon & C.G. Krespan*, *J. Fluor. Chem.* 3, 63 (1973/74); b) *Y.A. Cheburkov*, *A.M. Platoshkin & I.L. Knunyants*, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 173, 1117 (1967).
- [14] *G. Maahs*, *Liebigs Ann. Chem.* 686, 55 (1965).
- [15] *O.L. Chapman & J.P. Lassila*, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2449 (1968).
- [16] *E.F. Silversmith*, *Y. Kitahara*, *M.C. Caserio & J.D. Roberts*, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 5840 (1958).
- [17] *E.F. Jenny & J.D. Roberts*, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2005 (1956).
- [18] *S.M. Ali*, *T.V. Lee*, *S.M. Roberts & R.F. Newton*, *J. Chem. Soc., Perkin 1* 1979, 708.
- [19] *R. Huisgen & L.A. Feiler*, *Chem. Ber.* 102, 3391 (1969); *R. Huisgen*, *L.A. Feiler & P. Otto*, *ibid.* 102, 3405 (1969).
- [20] *W.T. Brady*, *Synthesis* 1971, 415.
- [21] *H. Greuter*, *P. Bissig & L. Gsell* (Ciba-Geigy AG.), *Europ. Patent* 4-316 (1978).
- [22] *J.M. Conia & J.-L. Ripoll*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1963, 755.
- [23] *L.A. Feiler & R. Huisgen*, *Chem. Ber.* 102, 3428 (1969).
- [24] *W.E. Hanford & J.C. Sauer*, *Org. React.* 3, 108 (1946).
- [25] *W.T. Brady & R.A. Owens*, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1553.
- [26] *P. Doyle*, *R.H.B. Galt & R.J. Pearce*, *Tetrahedron Lett.* 1973, 2903; *F. Bourelle-Wargnier*, *ibid.* 1974, 1589; *F. Bourelle-Wargnier & R. Jeanne-Carlier*, *Tetrahedron* 32, 2725 (1976); *E. Lee-Ruff*, *A.C. Hopkinson & V.P. Abegg*, 175th ACS Nat. Meeting, Anaheim 1978, Abstract ORGN-123; *R.D. Miller & D.R. McKean*, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1003; *P. Duperrouzel & E. Lee-Ruff*, *Can. J. Chem.* 58, 51 (1980).
- [27] a) *D. Belluš*, *H.-P. Fischer*, *H. Greuter & P. Martin*, *Helv.* 61, 1784 (1978); b) *D. Belluš*, *J. Org. Chem.* 44, 1208 (1979).
- [28] *B.E. Kaplan & L.T. Turner*, 158th ACS Nat. Meeting, New York 1969, Abstract ORGN-40; *G. Jones & L.P. McDonell*, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6203 (1976).
- [29] a) *J.M. Lavanish*, *Tetrahedron Lett.* 1968, 6003; b) *R. Giger*, *M. Rey & A.S. Dreiding*, *Helv.* 51, 1466 (1968); c) *W.T. Brady*, *F.H. Parry*, *R. Roe*, *E.F. Hoff & L. Smith*, *J. Org. Chem.* 35, 1515 (1970); d) *W.T. Brady & G.A. Scherubel*, *J. Org. Chem.* 39, 3790 (1974).
- [30] *H. Staudinger*, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 38, 1735 (1905).
- [31] *L. Krepski & A. Hassner*, *J. Org. Chem.* 43, 2879 (1978); *A. Hassner & J. Dillon*, *Synthesis* 1979, 689.
- [32] *M.J. Brink*, *H. Austermühle & P.A. Kramer* (Shell) *US. Pat.* 4028418 (1974).
- [33] *A. Hassner*, *V.R. Fletcher & D.P.G. Hamon*, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 264 (1971).
- [34] *R. Malherbe & D. Belluš*, *Helv.* 61, 3096 (1978).
- [35] *M. Rey*, *S. Roberts*, *A. Dieffenbacher & A.S. Dreiding*, *Helv.* 53, 417 (1970).
- [36] *E.V. Dehmlow*, *M. Slopianka & J. Pickardt*, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 572.
- [37] *N.S. Isaacs & P. Stanbury*, *J. Chem. Soc., Perkin II* 1973, 166.
- [38] *D. Becker & N.C. Brodsky*, *Chem. Commun.* 1978, 237.
- [39] *L.R. Krepski & A. Hassner*, *J. Org. Chem.* 43, 3173 (1978).
- [40] *A.N. Nesmeyanov*, *Izv. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk.* 1958, 841.
- [41] *W.T. Brady & E.F. Hoff, Jr.*, *J. Org. Chem.* 35, 3733 (1970).
- [42] *L. Ghosez*, *R. Montaigne*, *A. Roussel*, *H. Vanlierde & P. Mollet*, *Tetrahedron* 27, 615 (1971).
- [43] *W.T. Brady*, *J. Org. Chem.* 31, 2676 (1966).
- [44] *P. Martin*, *H. Greuter*, *E. Steiner & D. Belluš* (Ciba-Geigy AG.), *DOS* 2813337 (1977).
- [45] *R. Köster*, *S. Arora & P. Binger*, *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 1219.