

beteiligten Zwischenprodukte die Grenzen heutiger Modelle für die Interpretation der 1,2-asymmetrischen Induktion bei diesen Reaktionen deutlich. Tatsächlich werden bei allen klassischen Modellen weder Temperatur- noch Lösungsmittelleinflüsse berücksichtigt.

Experimentelles

In einem typischen Experiment wurde **1** (0.259 g, 1.00 mmol) in 5 mL wasserfreiem Lösungsmittel (THF, *t*BuOMe oder *n*-Hexan) unter Inertgas gelöst und die Lösung auf die gewünschte Temperatur gekühlt; dann wurde *n*BuLi (1.20 mmol, 0.75 mL 1.6 M Lösung in *n*-Hexan) hinzugefügt. Nach der in Tabelle 1 angegebenen Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung bei 0 °C mit einer gesättigten wäfrigen NH₄Cl-Lösung hydrolysiert, mit CH₂Cl₂ (3 × 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Aus der ¹H-NMR-spektroskopischen Analyse des Rohproduktes wurden die *syn/anti*-Verhältnisse und die *de*-Werte erhalten. Zur Bestimmung der Ausbeute wurde der Rückstand chromatographisch an Kieselgel gereinigt; man erhielt eine Mischung aus den beiden Aminolen **2** und **3**.

Eingegangen am 17. Mai 1995 [Z 8000]

Stichworte: Hydroxyaldehyde · Imine · Nucleophile Additionen

- [1] J. M. Coxon, K. N. Houk, R. T. Luibrand, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 418, zit. Lit.

[2] D. J. Cram, F. A. A. Elhafez, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5828.

[3] a) M. Cherest, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2199; b) N. T. Anh, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.* **1977**, *1*, 61; c) *Top. Curr. Chem.* **1980**, *88*, 145.

[4] a) D. J. Cram, K. R. Kopecky, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2748; b) M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 556; c) E. L. Eliel, S. V. Frye, E. R. Hortelano, X. Chen, X. Bai, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1591; d) M. T. Reetz, B. Raguse, T. Seitz, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8561; e) S. Mori, M. Nakamura, E. Nakamura, N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5055.

[5] G. Cainelli, D. Giacomini, F. Perciacante, A. Trerè, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 1913.

[6] a) G. Cainelli, M. Panunzio, D. Giacomini, G. Martelli, G. Spunta, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6879; b) G. Cainelli, D. Giacomini, E. Mezzina, M. Panunzio, P. Zarantonello, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2967; c) G. Cainelli, D. Giacomini, M. Panunzio, P. Zarantonello, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7783.

[7] Das Imin **1** wurde nach Lit. [6a] hergestellt. Um das Imin vollständig von Me_3SiOLi abzutrennen, wurde es bei $+44^\circ\text{C}$ (2.4×10^{-6} Torr) destilliert (klares Öl).

[8] Die Diastereoselektivität der Aminobildung ist durch den *de*-Wert des *syn*-Adduktes charakterisiert, der durch Integration der CHNH_2 -Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes bestimmt wurde.

[9] a) H. Eyring, *J. Phys. Chem.* **1935**, *3*, 107; b) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York, **1941**, Kap. 4.

[10] a) H. Buschmann, H.-D. Scharf, N. Hoffmann, M. W. Plath, J. Runsink, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5367; b) T. Göbel, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1329; c) I. Toth, I. Guo, B. E. Hanson, *Organometallics* **1993**, *12*, 848; d) J. Brunne, N. Hoffmann, H.-D. Scharf, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6819; e) J. Muzart, F. Hénin, J.-P. Pète, A. M'Boungou-M'Passi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2531; f) M. Palucki, P. J. Pospisil, W. Zhang, N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9333.

[11] Übersichtsartikel: H. Buschmann, H.-D. Scharf, N. Hoffmann, P. Esser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 477.

[12] Ein aktueller Beitrag ist beispielsweise: K. J. Hale, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 357.

[13] Das beobachtete *de*-Minimum bei $T = T_1$ scheint selten zu sein. Wie in Lit. [11] berichtet wird, weist die Diastereoselektivität der meisten untersuchten Reaktionen bei T_1 ein Maximum auf.

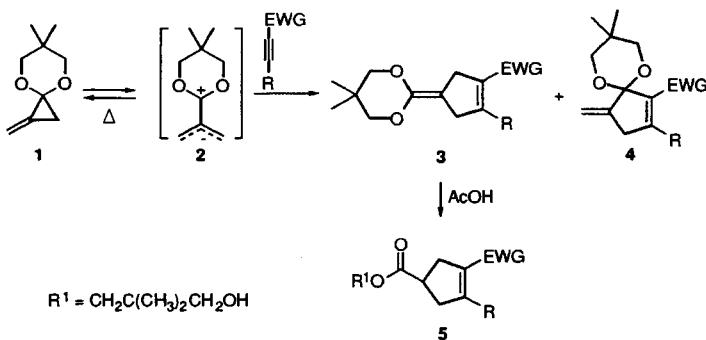
[14] Der Lösungsmitteleneinfluß könnte einem unterschiedlichen Aggregationszustand der beteiligten Reaktanten und Zwischenprodukte sowie dem unterschiedlichen Vermögen des Lösungsmittels, die aktivierte Komplexe der Reaktion zu koordinieren, zugeschrieben werden.

[15] N-Li-O-Chelatisierung: E. M. Arnett, M. A. Nichols, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7059.

Ein einfacher Weg zu Cyclopentenen durch eine [3 + 2]-Cycloadditionsreaktion zwischen einem dipolaren Trimethylenmethan und Alkinen**

Shigeru Yamago, Satoshi Ejiri† und Eijichi Nakamura*

Alkine sind als in der Diels-Alder-Reaktion relativ unreaktive Dienophile bekannt^[11]. Ihre Reaktivität als 2π -Elektronenreagentien bei der isoelektronischen Cycloadditionsreaktion mit 4π -Trimethylenmethan(TMM)-Verbindungen (vgl. **2**) ist sogar noch geringer, so daß die erwarteten $[3+2]$ -Cycloaddukte nur unter speziellen Bedingungen (d.h. mit einem hochreaktiven Alkin in großem Überschuß) entstehen^[21]. Die $[3+2]$ -Cycloadditionsreaktionen mit metallkomplexiertem TMM^[13] und verwandten Verbindungen^[4] sind ebenfalls nur begrenzt einsetzbar. Diese Situation ist besonders deshalb bedauerlich, weil eine solche Cycloaddition eine effiziente einstufige Synthese von substituierten Cyclopentenen ermöglichen würde. Bisher gibt es nur wenige synthetisch bedeutsame Wege zu diesem System^[51]. Wir beschreiben hier das erste effektive Absangen einer TMM-Verbindung durch ein Alkin am Beispiel des dipolaren **2**, das durch Thermolyse von **1** reversibel erzeugt wird^[61]. Wird ein äquimolares Gemisch aus einem elektronenarmen Alkin und der gut zugänglichen TMM-Vorstufe **1** (siehe *Experimentelles*)^[7] auf 80–100°C erhitzt, erhält man nach Hydrolyse des Ketenacetals **3** mit wäßriger AcOH in CH₃CN den Cyclopentencarbonsäureester **5**. Die Reaktion verläuft rein thermisch und unter neutralen Bedingungen.



Im Anfangsstadium unserer Untersuchungen beobachteten wir, daß Alkine tatsächlich gegenüber 2 weniger reaktiv sind als strukturell verwandte Olefine^[7a, 8]. Die Reaktion von **1** mit 2-Heptinsäuremethylester in Toluol lief erst bei 100 °C (56 h) ab, während (*E*)-2-Hexensäuremethylester bei 80 °C reagierte^[9]. Dennoch war die Cycloaddition an einen acetylenischen Ester (EWG = CO₂Me, CO₂iPr Gruppe) bei 80–100 °C effizient. Sie führte zum säurelabilen Ketenacetal **3**, das in den Dicarbonsäureester **5** überführt wurde, der in akzeptabler Ausbeute isoliert werden konnte (Tabelle 1, Einträge 1–4). Außerdem

[*] Prof. E. Nakamura

Department of Chemistry, The University of Tokyo
Hongo, Tokio 113 (Japan)
Telefax: Int. + 3/5800-6889
E-mail: nakamura@chem.s.u-tokyo.ac.jp

Dr. S. Yamago
Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry
Kyoto University, Kyoto 606-01 (Japan)

S. Ejiri[†]
Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology
Meguro, Tokio 152 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert.

Tabelle 1. Cycloadditionsreaktionen zwischen 1 und elektronenarmen Alkinen [a].

Eintrag	Alkin (Äquiv.)	T [°C]	t [h]	Hauptprodukt	Ausb. an 5 [%][b]	3:4[c]
1	<chem>CC#CnBu</chem>	(1.2)	100	56		49 (82:18)[d]
2	<chem>CC#C(CO2iPr)COC</chem>	(0.91)	80	44		61 (82:18)
3	<chem>CC#C(SiMe3)COC</chem>	(1.2)	80	18		72 (93:7)[e]
4	<chem>CC#CPhCOC</chem>	(0.91)	80	29		58 (68:32)[f]
5	<chem>CC#C(CO2iPr)c1ccoc2c1OCCO2</chem>	(1.0)	100	36		68 (83:17)
6	<chem>CC#C(SiMe3)C(=O)C</chem>	(1.0)	100	10		59 (74)[g] (> 97:3)
7	<chem>CC#CnBuC(=O)C</chem>	(0.83)	80	27		85 (> 95:5)
8	<chem>CC#CPhC(=O)C</chem>	(0.91)	80	26		66 (82:18)
9	<chem>CC#C(SiMe3)C(=O)SC</chem>	(1.1)	80	14		88 (> 98:2)
10	<chem>CC#CnBuC(=O)SC</chem>	(1.2)	100	27		63 (> 95:5)

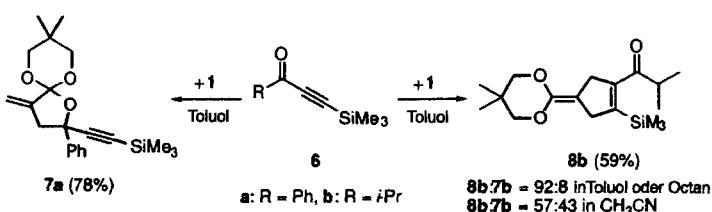
[a] Die Umsetzungen wurden außer der sechsten, die in Toluol stattfand, in CH_3CN oder CD_3CN durchgeführt. [b] Isolierte Ausbeute. Das Ketenacetal 3 ($X = \text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}$) wurde nicht isoliert, sondern in den Ester 5 überführt. Die Ausbeuten beziehen sich auf 1, außer bei den Reaktionen 7 und 8, bei denen sie auf dem Alkin basieren. Die Ausbeuten der Cycloadditionen waren relativ konzentrationsunabhängig (bis 1.5 M). [c] Bestimmt durch Kapillar-GC und/oder $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie an der in CD_3CN durchgeführte Reaktion. [d] Daneben entsteht zu ca. 10 % das Produkt der Cycloaddition an die Carbonylgruppe. [e] Daneben entsteht zu ca. 3 % das Produkt der Cycloaddition an die Carbonylgruppe. [f] Daneben entsteht zu ca. 3 % das Produkt der Cycloaddition an die Carbonylgruppe. [g] Ausbeute bei Verwendung von drei Äquivalenten 1.

wurde eine geringe Menge des Exomethylenisomers 4 gebildet. Dies läßt auf die Beteiligung eines Ein-Elektronen-Übertragungs-Cycloadditions-Mechanismus schließen^[10]. Die Reaktionsgeschwindigkeit stieg mit steigender Polarität des Lösungsmittels: Octan < Toluol < Dimethoxyethan < Acetonitril < Dimethylsulfoxid. Dies liegt teilweise an der schnelleren Bildung von 2 in polaren Lösungsmitteln^[6]. Die Reaktion war mit DMSO als Lösungsmittel nach 5 h bei 80 °C beendet. Das Verhältnis von 3 zu 4 war nicht vom Lösungsmittel abhängig.

In Übereinstimmung mit der Nucleophilie von 2 steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsendem Elektronenmangel

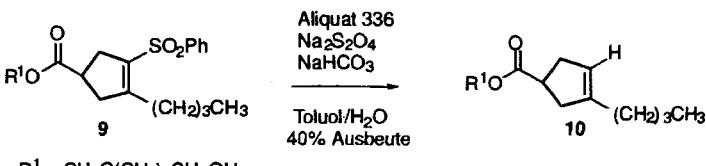
des Alkins. 1-Alkoxyalkyl- und Trimethylsilylgruppen (die das LUMO von Acetylen absenken)^[11] beschleunigen die Reaktion mit acetylenischen Estern (Einträge 2 und 3). Dagegen verzögert eine elektronenschiebende para-Alkoxyphenylgruppe die Cycloadditionsreaktion (vgl. Einträge 4 und 5).

Die Cycloaddition an acetylenische Ketone lieferte in Abhängigkeit vom Keton zwei Arten von Produkten: Bei der Reaktion des Ketons 6a mit 1 in Toluol fand die Cycloaddition ausschließlich an der Carbonylgruppe statt, und es entstand das Exomethylenprodukt 7a^[12]. Nur wenn die Carbonylgruppe, wie in 6b, elektronisch und sterisch deaktiviert war, fand die gewünschte Cycloaddition in Toluol an der C-C-Dreifachbindung statt, und es entstand das Ketenacetal 8b^[13]. Die Selekt-



tivität bezüglich der Bildung von 8b nahm in einem polaren Lösungsmittel (CH_3CN) stark ab, so daß das Exomethylenprodukt 7b in erheblicher Menge gebildet wurde. Dieser Lösungsmittelleffekt läßt darauf schließen, daß die Cycloaddition an $\text{C}=\text{O}$ nach einem polaren (stufenweisen) Mechanismus erfolgt^[14] und damit in einem polaren Lösungsmittel schneller abläuft als die (wahrscheinlich konzertierte) Cycloaddition an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung.

Ein Nachteil dieser Cycloaddition im Hinblick auf ihren Nutzen in der Synthesekemie ist, daß nichtaktivierte Alkine nicht als 2π -Elektronen-Partner reagieren. So sind Phenylacetylen und Hexin unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen völlig inert. Wir haben aber festgestellt, daß Schwefelsubstituierte Alkine als Syntheseäquivalente für einfache Alkine dienen können. Acetylenische Sulfone und Sulfoxide sind bei 80–100 °C sehr reaktive TMM-Acceptoren (Einträge 7–10), wobei die acetylenischen Sulfone in dieser Untersuchung am reaktivsten waren. Das Cycloaddukt 9 konnte leicht und unter milden Bedingungen entschwefelt werden. So ergab seine Behandlung mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators (Aliquat 336) in einem Wasser/Toluol-Gemisch das Cyclopenten 10^[15].



$\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$

Erste Untersuchungen der Regiochemie dieser Reaktion anhand der Addition eines substituierten TMM aus einem Ethylenhomologen von 1 an Trimethylsilylpropionsäuremethylester ergaben eine geringe Regioselektivität (es wurde ein 77:23-Gemisch zweier regiosomerer Ketenacetal-Cycloaddukte gebildet)^[16].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß wir zeigen konnten, daß Alkine zwar relativ schlechte Aczeptoren für dipolare TMM-Verbindungen sind, aber in der [3 + 2]-Cycloadditionsreaktion mit **2** immer noch als nützliche Zwei-Kohlenstoff-Einheit eingesetzt werden können und so einen neuen Zugang zu Cyclopentenderivaten eröffnen. Wir schreiben den erfolgreichen Verlauf der Cycloaddition dem gut definierten Singulettcharakter des dipolaren TMM-Moleküls **2** zu^[6], das entweder die gewünschte Cycloaddition oder den Ringschluß zurück zum Ausgangsmaterial **1** eingeht. Die literaturbekannten TMM-Verbindungen^[2] dagegen gehen Nebenreaktionen (irreversiblen Ringschluß zu unreaktiven Methylencyclopropanen, Intersystem Crossing zum Triplettzustand und anschließende schnelle Dimerisierung)^[17] ein, bevor sie mit unreaktiven Aczeptoren reagieren.

Experimentelles

6,6-Dimethyl-1-methylen-4,8-dioxaspiro[2.5]octan **1**: Zu einer Lösung von festem NaNH_2 (minimaler Gehalt 95%; 57.60 g, maximal 1.48 mol) in ca. 650 mL flüssigem NH_3 in einem Trockeneis/Aceton-Bad wurden innerhalb von 30 min 102.3 g (0.48 mol) 2,2-Bis(chlormethyl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxan[7b] in 200 mL wasserfreiem Et_2O gegeben. Das Gemisch wurde auf die Rückflußtemperatur von NH_3 erwärmt und nach 2 h erneut auf -78°C abgekühlt. Innerhalb von 1.5 h wurde Methyljodid (33.0 mL, 0.53 mol) in 200 mL wasserfreiem Et_2O zugegeben, und nach 15 min wurde das Kältebad entfernt. Nach 30 min wurde innerhalb von 30 min bei -78°C festes NH_4Cl (20 g) in mehreren Portionen zugegeben. Das Ammoniak ließ man bei Raumtemperatur verdampfen, während ein 1:1-Gemisch aus Ether und Pentan (500 mL) zugegeben wurde. Anorganisches Salz wurde durch Filtration entfernt, und man erhielt 1,6,6-Trimethyl-4,8-dioxaspiro[2.5]oct-1-en durch Destillation (53.2 g, 72%; Sdp. 37–40 °C/1.7 Torr). Das Produkt enthielt laut GC 9% unsubstituiertes Cyclopropenonacetal und 3% 2,3-Dimethylcyclopropenonacetal.

Eine Lösung aus Kalium-*tert*-butoxid (1.32 g, 12 mmol) in $t\text{BuOH}$ (7.11 g, 96 mmol) und 40 mL Ether wurde bei -78°C unter Stickstoff innerhalb von 5 min zu einer Lösung des obigen Spirooctens (46.3 g, 0.30 mol) in Ether (100 mL) gegeben. Nach 5 min wurde das Gemisch auf Raumtemperatur gebracht und 4 h gerührt. Nach Zugabe von 1 N Salzsäure (15 mL) wurde die Mischung extraktiv aufgearbeitet und destilliert, und man erhielt **1** (36.49 g, 79% Ausbeute, Sdp. 57–59 °C/7.3 Torr).

4-Butyl-3-methylsulfonylcyclopent-3-encarbonsäure(2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl)ester (Eintrag 7 in Tabelle 1) als Beispiel: Eine Lösung von **1** (0.113 mL, 111 mg, 0.72 mmol) und Methyl(hex-1-inyl)sulfon (96 mg, 0.6 mmol) in 0.5 mL CD_3CN wurde in einem verschlossenen NMR-Röhrchen 27 h auf 80°C erhitzt. $^1\text{H-NMR}$ -Überwachung zeigte die Bildung eines (säureablen Keten-) Acetals **3** in hoher Ausbeute an: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 0.92$ (*t*, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 1.00 (*s*, 6 H), 1.24–1.57 (*m*, 4 H), 2.59 (*br.t*, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 2.89 (*s*, 3 H), 3.24 (*br.s*, 2 H), 3.34 (*br.s*, 2 H), 3.8 (*br.s*, 4 H). Dieses primäre Cycloaddukt wurde zur weiteren Charakterisierung zum entsprechenden Ester **5** hydrolysiert. Dazu wurden 35 mg Amberlyst 15 und 40 mg Wasser zu der nicht aufgearbeiteten CDCl_3 -Lösung gegeben und das Gemisch 30 min gerührt. Das Harz wurde entfernt, und man erhielt den rohen Cyclopentencarbonsäureester **5** aus Eintrag 7 in Tabelle 1 (270 mg). Chromatographische Reinigung (Kieselgel 8 g, 45% Essigsäureethylester/Hexan) lieferte die reine Verbindung (169 mg, 85% Ausbeute). $^1\text{H-NMR}$

(200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.92$ (*t*, $J = 6.9$ Hz, 3 H), 0.94 (*s*, 6 H), 1.26–1.54 (*m*, 4 H), 2.05 (*br.t*, $J = 6.1$ Hz, 1 H), 2.59 (*br.t*, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 2.86–2.96 (*m*, 2 H), 3.03–3.11 (*m*, 2 H), 3.13–3.29 (*m*, 1 H), 3.31 (*br.d*, $J = 6.1$ Hz, 2 H), 3.98 (*s*, 2 H); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3520, 1730, 1635, 1320, 1300, 1140, 1055 \text{ cm}^{-1}$; Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{SO}_5$, C 57.80, H 8.49; gef. C 57.58, H 8.28%.

Eingegangen am 21. März,
veränderte Fassung am 3. Juli 1995 [Z 7818]

Stichworte: Cycloadditionen · Cyclopentene · Methylencyclopropan · Trimethylenmethan

- [1] a) H. S. Holmes, *Org. React.* **1948**, *4*, 60–173; b) J. M. Coxon, S. T. Grice, R. G. A. R. MacLagan, D. Q. McDonald, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3804–3807.
- [2] L. R. Corwin, D. M. McDaniel, R. J. Bushby, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 276–287; A. D. Sabatelli, R. F. Salinaro, J. A. Mondo, J. A. Berson, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5851–5855; R. D. Little, H. Bede, K. J. Stone, O. Wallquist, R. Dannecker, *J. Org. Chem.* **1985**, *55*, 2401–2402.
- [3] B. M. Trost, J. M. Balkovec, S. R. Angle, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1445–1449.
- [4] P. Binger, Q.-H. Lü, P. Wedemann, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 333–334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 316–317; S. A. Bapuji, W. B. Motherwell, M. Shipman, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7107–7110.
- [5] T. S. Abram, R. Baker, C. M. Exon, V. B. Rao, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1982**, 285–294; B. D. Gray, C. M. McMillan, J. A. Miller, G. M. Ullah, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 689–692; M. T. Crimmins, P. G. Nantermet, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4235–4237.
- [6] E. Nakamura, S. Yamago, S. Ejiri, A. E. Dorigo, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3183–3184.
- [7] a) S. Yamago, E. Nakamura, *ibid.* **1989**, *111*, 7285; b) M. Isaka, S. Ejiri, E. Nakamura, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2045–2057; c) Übersichtsartikel: E. Nakamura in *Organic Synthesis in Japan. Past, Present and Future* (Hrsg.: R. Noyori), Tokyo Kagaku Dojin, **1992**, S. 275–282; E. Nakamura, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1994**, *52*, 935–945.
- [8] M. Prato, T. Suzuki, H. Foroudian, Q. Li, K. Khemani, F. Wudi, J. Leonetti, R. D. Little, T. White, B. Rickborn, S. Yamago, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1594.
- [9] Da die reversible Bildung von **2** bei Temperaturen unter 60°C abläuft [6], gibt der beobachtete Geschwindigkeitsunterschied die relativen Geschwindigkeiten der Cycloaddition wieder.
- [10] S. Yamago, S. Ejiri, M. Nakamura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5344–5345.
- [11] E. Nakamura, Y. Miyachi, N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6686–6692.
- [12] S. Yamago, E. Nakamura, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5553–5555.
- [13] Eine geringe Menge an **7** entstand sogar bei Methylestern ($R = \text{MeO}$, Tabelle 1, Einträge 1, 3 und 4). Die Bildung dieses Nebenproduktes wurde durch den Wechsel auf $R = i\text{PrO}$ (Einträge 2 und 5) verhindert.
- [14] Zwei schrittweise Reaktionswege sind möglich. Einer enthält eine Ein-Elektronen-Übertragung, der andere ist ein nucleophiler Zwei-Elektronen-Mechanismus. Der erste wird bei der Reaktion mit sehr elektronenarmen Alkenen beschrieben [10].
- [15] J. Bremner, M. Julia, M. L. J.-P. Stacino, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3265–3266.
- [16] S. Ejiri, S. Yamago, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8707–8708.
- [17] J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 446–453.