

Cycloadditionsreaktionen von Heterocumulenen, XVII<sup>1)</sup>

## Über den Mechanismus der [2 + 2]-Cycloaddition von Thioketenen mit Azomethinen

Ernst Schaumann\* und Jörn Ehlers

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 31. Mai 1978

Das Thioketen **1** reagiert mit den Azomethinen **2a–f** zu den  $\beta$ -Thiolactamen **3a–f**, deren Struktur durch Methylierung zu **7** und Oxidation zu **8/9c** belegt wurde. Versuche, die potentielle Zwischenstufe der Cycloaddition **11** abzufangen, verliefen negativ. Nach kinetischen Untersuchungen sind Lösungsmittel- und Substituenteneinflüsse auf die Cycloadditionsgeschwindigkeit gering. Ausgehend von 1-deuteriertem und 1-undeuteriertem **2b** wurde ein sekundärer Isotopeneffekt gemessen. Diese Ergebnisse wie auch die Bildung des sterisch ungünstigen Cycloaddukts **3A** sprechen dafür, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Cycloaddition kein „klassischer“ Dipol **11** entsteht, sondern unter Orbitalsymmetrie-Kontrolle die dipolare Species **14**.

### Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, XVII<sup>1)</sup>

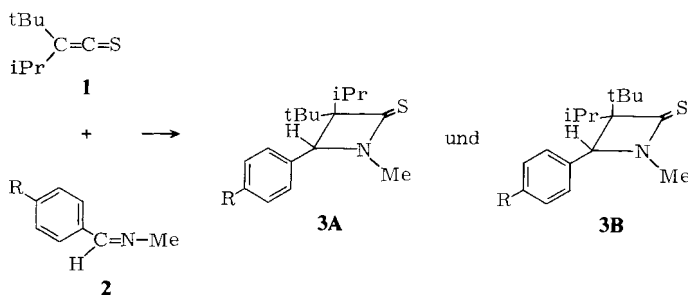
#### On the Mechanism of the [2 + 2]-Cycloaddition of Thioketenes with Azomethines

The thioketene **1** reacts with the azomethines **2a–f** to give the  $\beta$ -thiolactames **3a–f**, the structures of which were proven by methylation and oxidation leading to **7** and **8/9c**. Attempts to trap the potential intermediate of the cycloaddition **11** were unsuccessful. Kinetic experiments demonstrate low solvent and substituent effects on the cycloaddition rate. Starting from 1-deuterated and 1-undeuterated **2b** a secondary kinetic isotope effect was measured. These results as well as the formation of the sterically disfavoured cycloadduct **3A** indicate that in the rate-determining step of the cycloaddition not the „classical“ dipole **11** is formed, but with orbital symmetry-control the dipolar species **14**.

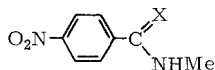
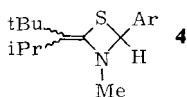
*Staudinger* identifizierte die [2 + 2]-Cycloaddukte aus Ketenen und Azomethinen als  $\beta$ -Lactame<sup>2)</sup>. Mechanistische Untersuchungen sprechen dafür, daß die Cycloaddition über eine 1,4-dipolare Zwischenstufe abläuft<sup>3)</sup>. Für die analoge Bildung von  $\beta$ -Thiolactamen aus Dialkylthioketenen weckten dagegen einige Befunde Zweifel am zweistufigen Verlauf der Reaktion<sup>4)</sup>. Vor allem überraschte, daß ausgehend vom unsymmetrisch substituierten Thioketen **1** etwa ein Drittel des Produkts die sterisch extrem ungünstige *cis*-Anordnung **3A** von *tert*-Butyl- und Aryl-Rest aufweist. Dies ist die Stereochemie, die sich durch eine pericyclische [<sub>2</sub>, + <sub>2</sub>]-Cycloaddition des Azomethins und des Thioketens im Sinne der Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>5)</sup> ergibt. Bei der Reaktion über einen 1,4-Dipol **11**, in dem Rotation um die partiellen Doppelbindungen möglich sein sollte, ist dagegen wie bei der entsprechenden Cycloaddition einfacher Ketene<sup>3c)</sup> **3B** zu erwarten. Zur Klärung der Situation führten wir detaillierte Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion des Thioketens **1** mit Azomethinen durch.

### Darstellung und Struktur der Cycloaddukte 3

Als Grundlage für die kinetischen Untersuchungen wurde die Bildung von  $\beta$ -Thiolactamen aus dem sterisch stabilisierten *tert*-Butylisopropylthioketen (**1**) und den *p*-substituierten *N*-Methylbenzylidenaminen **2** zunächst präparativ bearbeitet. **1** und **2a–f** treten in der Wärme zum Cycloaddukt **3** zusammen. Dabei reagieren die Azomethine **2a–d** mit elektronreicher CN-Doppelbindung sehr glatt, während die Umsetzung mit dem weniger nucleophilen **2f** längere Reaktionszeiten erfordert und neben **3f** zu **5** und **6** führt. Das Thioamid **6** resultiert wahrscheinlich aus einer Redoxreaktion des isomeren Cycloaddukts **4**, und das Amid **5** dürfte aus **6** durch Entschwefelung hervorgegangen sein.



2, 3	a	b	c	d	e	f
R	NMe <sub>2</sub>	OMe	Me	H	Cl	NO <sub>2</sub>

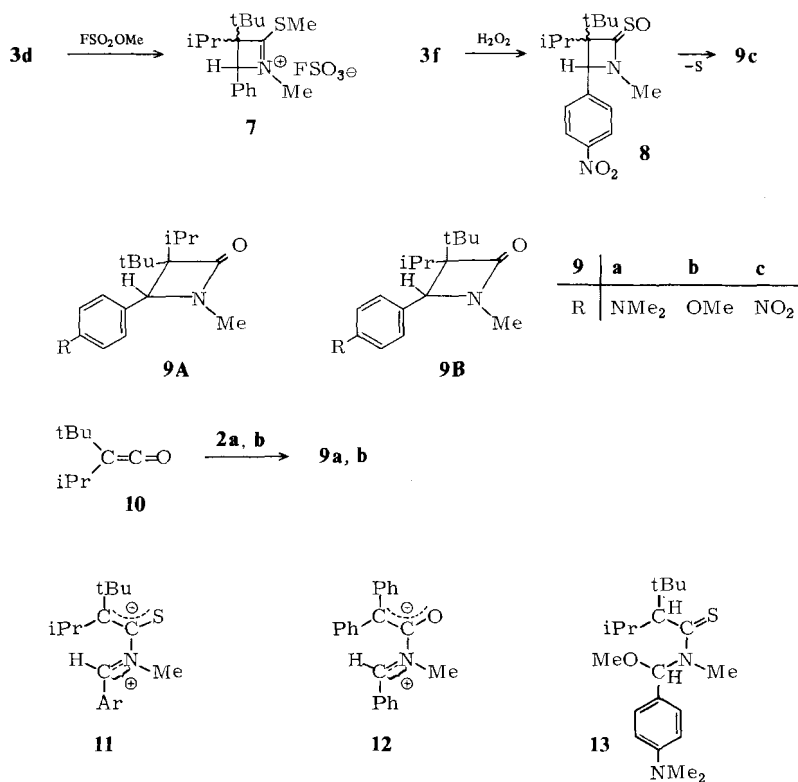


**5:** X = O

**6:** X = S

Da der Beweis für die  $\beta$ -Thiolactam-Struktur **3** der Thioketen-Azomethin-Cycloaddukte bisher nur auf spektroskopischen Methoden basierte<sup>4)</sup>, schien es wünschenswert, auch chemische Belege für die Konstitution **3** zu erhalten. So sollte die Thioamid-Funktion in **3** am Schwefel methylierbar sein, während im alternativen zu diskutierenden Thiazetidin-Derivat **4** der Schwefel im Ring blockiert ist. Tatsächlich zeigt das Produkt der Methylierung von **3d** mit Fluorsulfonsäure-methylester entsprechend der Struktur **7** im IR-Spektrum eine Iminium-Schwingung und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein neues Signal im Bereich *S*-methylierter Thioamide<sup>6)</sup> (Tab. 5).

Ein weiterer Strukturbeweis gelang durch die Oxidation<sup>7)</sup> von **3f** zum  $\beta$ -Thiolactam-*S*-oxid **8**, das mit Eisen(III)-chlorid eine für Thioamid-*S*-oxide charakteristische Rotfärbung und im IR-Spektrum eine *S*-Oxid-Bande bei 965 cm<sup>-1</sup> gibt. **8** eliminiert sehr leicht Schwefel und geht in das  $\beta$ -Lactam **9c** über, dessen Carbonylbande in demselben Bereich auftritt wie die der aus dem Keten **10** und **2a, b** erhaltenen Cycloaddukte **9a, b** (Tab. 5).



### Mechanistische Untersuchungen

Für die Cycloaddition von **1** und **2** sind ein einstufiger Synchronmechanismus und eine Zweistufenreaktion über eine dipolare Zwischenstufe **11** zu diskutieren; angesichts der Ladungen stabilisierenden Heteroatome ist ein Radikalmechanismus dagegen unwahrscheinlich und wird nicht weiter betrachtet. Die Kriterien zur Unterscheidung von Ein- und Zweistufenprozessen sind von verschiedenen Autoren zusammengestellt und kritisch diskutiert worden<sup>8-10</sup>. Im folgenden werden sie auf die Reaktion von **1** mit **2** angewandt und auf ihre Aussagefähigkeit geprüft.

Ein Dipol **11** sollte reaktiv genug sein, um *Abfangreaktionen* einzugehen. Dabei ist zunächst an eine *in situ* ablaufende [4 + 2]-Cycloaddition von **11** mit überschüssigem Thioketen **1** oder Azomethin **2** zu denken. Entsprechende Produkte ließen sich jedoch auch im Rohansatz nicht nachweisen<sup>4, 11</sup>. Weiterhin erschien Methanol zum gezielten Abfangen von **11** aussichtsreich, da *Kagan* und *Luche* in der Umsetzung von Diphenylketen mit **2d** ein Additionsprodukt des Alkohols an den aus den Reaktanden gebildeten 1,4-Dipol **12** isolieren konnten<sup>3b</sup>). Wir prüften diese Möglichkeit ausgehend von **2a**, das aufgrund des +M-Effekts der Dimethylamino-Gruppe mit **1** einen besonders langlebigen Dipol **11** ergeben sollte. Das zu erwartende Abfangsprodukt **13** ließ sich jedoch auch durch <sup>1</sup>H-NMR- oder massenspektroskopische Untersuchung des Rohansatzes nicht nachweisen. Trotz des formal identischen positiv geladenen Strukturelements in **11**

und **12** gestattet der negative Verlauf des Abfangversuches von **11** nicht, die Anwesenheit von **11** auszuschließen, da die Wechselwirkung zwischen den Ladungszentren in **11** und **12** unterschiedlich sein dürfte und zudem die sperrigen Substituenten des Anionteils in **11** auch den Angriff des Nucleophils auf den Kationteil erschweren können.

Die Umsetzung von **1** mit **2a** in Methanol gibt für die *Stereochemie* der Cycloaddition den interessanten Befund, daß in diesem polaren Lösungsmittel der Anteil des sterisch günstigeren  $\beta$ -Thiolactams **3aB** von 61 auf 90% ansteigt. Ähnlich nimmt der Anteil an **9aB** von 75 auf 85% zu, wenn die Cycloaddition von **2a** mit dem Keten **10** in Methanol durchgeführt wird. Die verstärkte Bildung der thermodynamisch begünstigten Cycloaddukte **B** läßt sich als Hinweis auf einen Dipol **11** werten, der im polaren Methanol eine relativ hohe Lebensdauer haben sollte und so in die sterisch günstigste Konformation übergehen kann.

Durch fraktionierende Kristallisation des an **3aB** reichen Cycloaddukts aus **1** und **2a** läßt sich **3aB** frei von **3aA** erhalten. Wenn das in anderen Lösungsmitteln (Tab. 1) gemessene Verhältnis **3A/3B** einem Gleichgewicht entspricht, sollte sich **3aB** partiell zu **3aA** isomerisieren lassen. Für diesen Wechsel der Konfiguration käme dann ein Dipol **11** als Zwischenstufe in Frage. Selbst nach fünftägigem Erhitzen auf 110°C in *o*-Dichlorbenzol erwies sich **3aB** jedoch als konfigurationsstabil. Damit ergibt sich hier kein Hinweis auf eine Zwischenstufe **11**. Gleichzeitig ist aber belegt, daß die aus der Cycloaddition von **1** und **2** erhaltenen **3A/3B**-Gemische unter kinetischer Kontrolle entstehen.

Tab. 1. Kinetische Messungen zur Cycloaddition von **1** mit **2a**–**f**

Azo- methin	$\sigma_p^{1,2)}$	Lösungs- mittel	Temp. [°C]	$10^7 \cdot k^{a)}$ [l/mol · s]	Isomeren- verhältnis <b>3B/3A</b> <sup>b)</sup>
<b>2a</b>	–0.83	<i>o</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80	350	61/39
<b>2b</b>	–0.268	<i>o</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80	50	58/42
		<i>o</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	90	102	
		<i>o</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	100	202	
		<i>o</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	105	246	
		<i>o</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	110	319	
		PhNO <sub>2</sub>	80	87	
		PhNO <sub>2</sub>	90	162	
		PhNO <sub>2</sub>	100	305	
		PhNO <sub>2</sub>	110	475	
<b>2c</b>	–0.17	<i>o</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80	35	65/35
<b>2d</b>	0	<i>o</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80	19.8	67/33
<b>2e</b>	0.227	<i>o</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80	11.3	69/31
<b>2f</b>	0.80	<i>o</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80	4.17	58/42

a) Fehler aus der Streuung der Einzelwerte bis zu  $\pm 5\%$ . – b)  $\pm 2\%$ .

Abgesehen von der Verschiebung des Verhältnisses **3A/3B** in Methanol ließ sich in kinetischen Messungen kein signifikanter *Lösungsmiteleinfluß* auf die Cycloaddition von **1** und **2** nachweisen<sup>4)</sup>. Dies deutet nach gängiger Interpretation auf einen Synchronprozeß, ist aber auch für eine zweistufige Cycloaddition zu erwarten, wenn die Aktivierungsenergien der Bildung des Dipols aus den Reaktanden und des Ringschlusses im Dipol annähernd gleich sind<sup>8,9)</sup>. Dies sollte jedoch zu einer endlichen Stationär-

konzentration von **11** führen und so entgegen den Befunden den Dipol direkt nachweisbar machen oder zumindest erfolgreiche Abfangversuche zulassen.

Der Solvenseffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit einer zweistufigen Cycloaddition über **11** sollte weiterhin gering sein, wenn sich Enthalpie- und Entropieeinflüsse kompensieren – etwa durch Umordnung der Lösungsmittelstruktur während des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes. Daher wurde die Geschwindigkeit der Cycloaddition von **1** und **2b** in *o*-Dichlorbenzol und im polareren Nitrobenzol über einen größeren Temperaturbereich verfolgt (Tab. 1). Danach verläuft zunächst die Cycloaddition bei 100°C in Nitrobenzol trotz der größeren Polarität nur 1.5 mal schneller als in *o*-Dichlorbenzol. Tab. 2 zeigt jedoch, daß Enthalpie- und Entropieeinflüsse – wenn auch nur wenig außerhalb der Fehlergrenze – in den beiden Lösungsmitteln gegenläufig sind. Wenn der aus den Messungen in *o*-Dichlorbenzol erhaltene  $\Delta S_{373}^{\ddagger}$ -Wert von  $-158.7 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}$  für die Reaktion in Nitrobenzol bei 100°C zugrunde gelegt wird, ergibt sich eine fiktive Geschwindigkeitskonstante  $k' = 1.02 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ , die zeigt, daß die Umsetzung bei gleichbleibender Aktivierungsentropie in Nitrobenzol fast fünfmal schneller ablaufen würde als im weniger polaren *o*-Dichlorbenzol. Daß der Lösungsmiteinfluß damit zwar stärker, aber immer noch nicht ausgeprägt ist, läßt sich mit Hilfe der Lösungsmittelempfindlichkeit  $R_E$ <sup>14)</sup> demonstrieren, die von 0.05 bei direktem Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten auf einen Wert von 0.18 bei gleichbleibender Aktivierungsentropie ansteigt, damit aber nur wenig höher ist als für die als synchron erkannte Cycloaddition des Diphenylketens an Enolether, während für die typisch dipolare Cycloaddition von Tetracyanethylen an *p*-Methoxystyrol  $R_E$  zu 0.33 bestimmt wurde<sup>14)</sup>.

Tab. 2. Aus den Geschwindigkeitskonstanten der Tab. 1 berechnete Aktivierungsparameter der Cycloaddition von **1** mit **2b**

Lösungs- mittel	$E_T$ <sup>13)</sup>	$E_a$ [kJ/mol]	$\Delta H_{298}^{\ddagger}$ [kJ/mol]	$\Delta S_{298}^{\ddagger}$ [J/mol · grad]
<i>o</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	38.1	69.9 ± 2.8	67.5 ± 2.8	-156.3 ± 10.0
PhNO <sub>2</sub>	42.0	64.4 ± 2.6	62.0 ± 2.6	-167.3 ± 9.2

Der *Substituenteneinfluß*, der sich in der Reaktionskonstanten  $\rho$  der Hammett-Beziehung widerspiegelt<sup>15)</sup>, sollte bei einer Cycloaddition mit einer polaren Zwischenstufe ausgeprägt sein<sup>8,9)</sup>. Für die kinetisch verfolgte Umsetzung von **1** mit den *p*-substituierten Benzylidenaminen **2a–f** (Tab. 1) ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von den  $\sigma_p$ -Werten<sup>12)</sup>. Wenn der ausgehend von der *p*-Nitro-Verbindung **2f** ermittelte Wert wegen der eintretenden Nebenreaktionen (s. o.) ausgeklammert wird, errechnet sich die Reaktionskonstante zu  $-1.43$  bei einem Korrelationskoeffizienten von 0.998. Erwartungsgemäß zeigt das Vorzeichen des  $\rho$ -Wertes, daß die Cycloaddition mit zunehmender Elektronendichte der CN-Doppelbindung des Azomethins **2** beschleunigt wird. Zur Frage nach der Beteiligung eines Dipols **11** an der Reaktion von **1** mit **2** ist bemerkenswert, daß nahezu der gleiche  $\rho$ -Wert für die [2 + 2]-Cycloaddition des Dimethylketens mit Styrolen gemessen und als Indiz für einen einstufigen Verlauf interpretiert wurde, da der Wert für einen polaren Übergangszustand zu niedrig erscheint<sup>16)</sup>. Allerdings liegt die Reaktionskonstante der synchron verlaufenden Cycloaddition von

Diphenylketen mit *p*-substituierten Styrolen mit  $-0.78$  noch etwas niedriger als für den hier untersuchten Fall<sup>17a)</sup>. Ein mit  $-7.1$  sehr viel höherer  $\rho$ -Wert wird dagegen für die offenbar zweistufige Cycloaddition des Tetracyanethylens an Styrole berichtet<sup>18)</sup>.

Das Studium kinetischer *Isotopeneffekte* ist für die Unterscheidung ein- und zweistufiger Cycloadditionen von besonderer Bedeutung, da diese Methode einen positiven Beleg für einen Synchronprozeß liefern kann, während sonst das experimentell weniger zuverlässige Fehlen oder die geringe Größe eines Effekts Argumente gegen eine Zwischenstufe liefern<sup>9)</sup>. Zur Untersuchung eines Isotopeneffekts in der Cycloaddition von **1** und **2** ist wichtig, daß die Umsetzung dem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung folgt<sup>4, 11)</sup>; wenn die Reaktion zweistufig ablaufen sollte, ist also die Bildung des Dipols **11** geschwindigkeitsbestimmend. Wie im eingesetzten Azomethin **2** ist der Kohlenstoff der ursprünglichen CN-Doppelbindung in **11**  $sp^2$ -hybridisiert, während sich bei der Synchronreaktion von **1** und **2** an den vier potentiellen Ringatomen des  $\beta$ -Thiolactams **3** gleichzeitig Hybridisierungsänderungen vollziehen. Ein geeigneter Indikator für den Übergang eines  $sp^2$ - in ein  $sp^3$ -Kohlenstoffatom liegt in der Reaktionsverlangsamung beim Übergang von  $^2H$ - zu  $^1H$ -Substitution<sup>9, 19)</sup>. Entsprechend sollte für eine Cycloaddition über **11** für 1-deutertes und 1-undeutertes **2** die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit gemessen werden, während für einen Synchronprozeß nach Literaturangaben<sup>17b, 19)</sup> ein  $k_D/k_H$ -Verhältnis von 1.1 bis 1.2 zu erwarten ist.

Die genaueste Methode zur Bestimmung geringer Isotopeneffekte ist die intermolekulare Konkurrenzreaktion<sup>17b)</sup>. Daher wurde ein Überschuß einer nahezu äquimolaren Mischung von 1-deutertem und 1-undeutertem **2b**, deren Deuterium-Gehalt genau bestimmt war, in *o*-Dichlorbenzol mit dem Thioketen **1** umgesetzt und der Markierungsgrad an C-4 massen- und – weniger genau –  $^1H$ -NMR-spektroskopisch bestimmt. Das Ergebnis zeigt einen zwar geringen, aber doch merklich außerhalb der Fehlergrenze von Eins verschiedenen Isotopeneffekt auf die Cycloadditionsgeschwindigkeit (Tab. 3).

Tab. 3. Sekundärer Wasserstoffisotopeneffekt auf die Cycloaddition von **1** und **2b** bzw. [ $1-D$ ]-**2b**

Lösungs- mittel	Mol- verhältnis <b>2b</b> / <b>1</b>	Temp. [°C]	massen- spektrometrisch	$k_D/k_H$ $^1H$ -NMR- spektroskopisch	% <b>3bB</b>
<i>o</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3.76	98.5	1.065	1.07	57.9
	4.62	98.5	1.059	1.05	57.9
	4.90	98.5	1.063	1.07	57.9
	Mittelwert		1.062		57.9
CD <sub>3</sub> OD	4.43	60	1.055	— <sup>a)</sup>	75.7
	4.43	60	1.045	— <sup>a)</sup>	75.7
	Mittelwert		1.050		75.7
CH <sub>3</sub> OH	4.43	60	1.049	— <sup>a)</sup>	75.7
	Mittelwert		1.050		75.7

<sup>a)</sup> Keine exakte Messung.

Im Anschluß an die Messung des Isotopeneffekts in *o*-Dichlorbenzol schien auch die Bestimmung in Methanol interessant, da der in diesem Lösungsmittel erhaltene größere Anteil von **3B** auf die Beteiligung des Dipols **11** deutete. Auch in Methanol wird jedoch ein sekundärer Isotopeneffekt beobachtet (Tab. 3). Dabei ist zu erörtern, ob das sterisch günstigere Cycloaddukt **3B** über **11** entsteht, **3A** aber in einer parallel ablaufenden Syn-

chronreaktion. Ein solches Nebeneinander von Ein- und Zweistufenprozeß fanden *Huisgen* und *Otto* für die Reaktion des Dimethylketens mit einem Enamin<sup>20)</sup>. Im Fall der Bildung von **3B** über **11** sollte der sekundäre Isotopeneffekt proportional zur Zunahme des **3B**-Anteils gegen Eins streben. Für die beim Wechsel von *o*-Dichlorbenzol auf Methanol beobachtete Zunahme an **3bB** (Tab. 3) wäre dann zu erwarten, daß das  $k_D/k_H$ -Verhältnis von 1.062 auf 1.036 abnimmt. Da der Quotient in Methanol aber nur auf 1.050 zurückgeht, kann die Bildung von **3A** und **3B** nach verschiedenen Mechanismen ausgeschlossen werden. Der in *o*-Dichlorbenzol und in Methanol unterschiedliche Isotopeneffekt zeigt jedoch, daß der Übergangszustand von der Polarität des Lösungsmittels nicht unbeeinflusst bleibt.

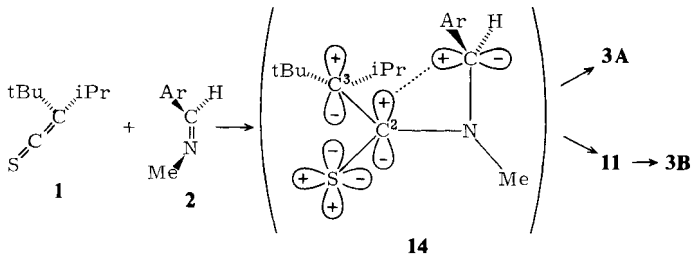
## Diskussion

Während Abfangversuche, Lösungsmittelabhängigkeit und Substituenteneffekt keine eindeutige Folgerung zulassen, scheint der beobachtete Isotopeneffekt unvereinbar mit dem Verlauf der Cycloaddition von **1** und **2** über einen Dipol **11**. Allerdings hatte in früher untersuchten Synchronreaktionen<sup>17b, 19)</sup> der Wechsel von <sup>1</sup>H- auf D-Substitution einen stärkeren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, und entgegen der vom Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie<sup>5)</sup> geforderten Bildung des Stereoisomeren **3A** wird – besonders im polaren Lösungsmittel – auch ein hoher Prozentsatz von **3B** gefunden. Um allen experimentellen Befunden gerecht zu werden, müssen daher offenbar neuere Modellvorstellungen über den Mechanismus von Cycloadditionen in die Betrachtung einbezogen werden.

Einen möglichen Ansatzpunkt bietet die Konfigurationswechselwirkungsanalyse nach *Epiotis*<sup>21)</sup>, bei der die Polarität und der sterische Anspruch der Edukte zu wesentlichen Parametern werden – also Einflüsse, die bei den Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>5)</sup> unberücksichtigt bleiben. Nach *Epiotis* ist bei polaren Cycloadditionen in Fällen sterischer Hinderung der  $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ - gegenüber dem  $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Übergangszustand begünstigt. In die gleiche Richtung wirkt zunehmende Polarität des Lösungsmittels<sup>22)</sup>. In der Cycloaddition sterisch gehinderter Thioketene mit Azomethinen könnten daher  $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ - und  $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ -Prozeß nebeneinander ablaufen und **3A** bzw. **3B** mit einem besonders hohen Anteil an **3B** im polaren Methanol ergeben.

Eine weitere Modifikation der ursprünglichen Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>5)</sup> ergibt sich dadurch, daß *Epiotis*<sup>23)</sup> – wie auch andere Autoren<sup>10b, 24)</sup> – das Junktim zwischen dem Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie und dem einstufigen Reaktionsverlauf aufhebt und einen „pericyclischen Komplex“ als Zwischenstufe formuliert. Ein dementsprechendes Modell wurde schon vor einigen Jahren von *Gompper* und *Wagner* für die Cycloaddition von Ketenen und Olefinen vorgeschlagen<sup>25)</sup>. Wenn man diese Ergebnisse auf die Reaktion von **1** mit **2** überträgt, gelangt man über die begünstigte orthogonale Annäherung<sup>5, 25)</sup> zu einem „nichtklassischen“ Dipol **14**, der durch eine Wechselwirkung zwischen C-2 und C-4 konformativ fixiert ist. Der Ringschluß von **14** führt dann zwangsläufig zum thermodynamisch benachteiligten  $\beta$ -Thiolactam **3A**. Andererseits erscheint möglich, daß die Überlappung der p-Orbitale an C-2 und C-4 aufgehoben wird, wobei **14** in einem schnellen, kinetisch irrelevanten Schritt in den „klassischen“ Dipol **11** übergeht. Da diese Entkopplung zu einer stärkeren Ladungstrennung führt, ist zu erwarten, daß der Übergang von **14** in **11** durch ein polares Lösungsmittel wie Methanol gefördert wird.

Ausgehend von **11** sollte dann das Cycloaddukt **3B** resultieren. Insgesamt ergibt sich ein Reaktionsschema unter Beteiligung von **11** und **14**, das die stereochemischen Befunde erklärt. Auch die anderen experimentellen Ergebnisse stimmen mit dem vorgeschlagenen Modell überein: Die Wechselwirkung zwischen C-2 und C-4 in **14** macht einen geringen Isotopeneffekt verständlich, und, da die Reaktion von **1** und **2** zu **14** als pericyclischer Prozeß anzusprechen ist, erscheinen auch der geringe Lösungsmittel- und Substituenteneffekt plausibel.



Nach dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus sollte sich ausgehend von sterisch weniger gehinderten Thioketenen ein „klassischer“ Dipol **11** abfangen lassen; dies konnten wir mittlerweile durch Isolierung von 2:1-Cycloaddukten belegen<sup>26)</sup>. Umgekehrt ist wahrscheinlich, daß eine **14**-analoge Zwischenstufe auch in anderen Cycloadditionen von Heterocumulenen durchlaufen wird, in denen bisher nur Hinweise auf einen klassischen 1,4-Dipol erhalten wurden. Voraussetzung für den Nachweis eines nichtklassischen Dipols ist allerdings, daß diese Species im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildet wird. Diese Bedingung scheint für die Umsetzung des Ketens **10** mit Azomethinen **2** erfüllt zu sein, da sich hier in orientierenden Versuchen ebenfalls ein sekundärer Isotopeneffekt nachweisen ließ<sup>11)</sup>. Offenbleiben muß dagegen die Frage nach der Beteiligung einer **14** entsprechenden Species an der Cycloaddition des Diphenylketens mit **2**, da hier der 1-H/D-Austausch keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat<sup>3e)</sup>.

Herrn Prof. *W. A. König* danken wir für die Durchführung der massenspektrometrischen Untersuchungen und den *Chemischen Werken Hüls* für eine Chemikalienspende. *J. E.* schuldet dem *Fonds der Chemischen Industrie* Dank für die Gewährung eines Graduiertenstipendiums.

## Experimenteller Teil

Ergänzend zu den früher gegebenen allgemeinen Hinweisen<sup>4)</sup> wurden für die massenspektrometrische Bestimmung des Deuteriumgehalts das Varian-Gerät MAT 311 A benutzt.

[1-D]-*p*-Methoxy-*N*-methylbenzylidenamin wurde über die Dithian-Methode<sup>27)</sup> unter Freisetzung des Aldehyds mit Glyoxylsäure<sup>28)</sup> dargestellt.

*β*-Thiolactame **3** aus dem Thioketen **1** und Azomethinen **2**: 0.31 g (2.0 mmol) **1**<sup>29)</sup> und 2.2 mmol **2**<sup>30)</sup> wurden ohne Lösungsmittel bis zum Verschwinden der violetten Farbe erhitzt (**2a**: 1 d, 80°C; **2b**: 3 d, 80°C; **2c**: 1.5 d, 140°C; **2d**: 1 d, 140°C; **2e**: 3 d, 140°C; **2f**: 5 d, 100°C). Die schichtchromatographische Auftrennung mit Essigester/Petrolether-Laufmittelgemischen führte zu **3a-f** (Tab. 4, 5). **3d** wurde schon früher von uns beschrieben<sup>4)</sup>. Bekannt sind auch die Nebenprodukte **5** (Ausb. 4%, Schmp. 217°C; Lit.<sup>31)</sup> 218°C) und **6** (Ausb. 6%, Schmp. 178–180°C; Lit.<sup>32)</sup> 178.5–180.5°C).



Tab. 4. Physikalische Daten und Elementaranalysen der neu dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	% Ausb.	Schmp. [°C] (Sdp./Torr)	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	S	Chlor
3a	3- <i>tert</i> -Butyl-4-[4-(dimethylamino)-phenyl]-3-isopropyl-1-methylazetidin-2-thion	70	108 – 111 <sup>a)</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> S (318.6)	Ber. 71.65 Gef. 71.88	9.49 9.58	8.79 8.75	10.07 10.21	–
3b	3- <i>tert</i> -Butyl-3-isopropyl-4-(4-methoxyphenyl)-1-methylazetidin-2-thion	74	97 – 100 <sup>a)</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> NOS (305.5)	Ber. 70.77 Gef. 71.03	8.91 9.00	4.59 4.54	10.50 10.55	–
3c	3- <i>tert</i> -Butyl-3-isopropyl-1-methyl-4- <i>p</i> -tolylazetidin-2-thion	64	103 – 105 <sup>a)</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> NS (289.5)	Ber. 74.68 Gef. 74.27	9.40 9.41	4.84 4.71	11.08 11.17	–
3e	3- <i>tert</i> -Butyl-4-(4-chlorphenyl)-3-isopropyl-1-methylazetidin-2-thion	50	144 – 153 <sup>a)</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> ClNS (309.9)	Ber. 65.89 Gef. 65.91	7.81 7.86	4.52 4.49	10.35 10.45	11.44 11.55
3f	3- <i>tert</i> -Butyl-3-isopropyl-1-methyl-4-(4-nitrophenyl)-azetidin-2-thion	47	126 – 130 <sup>a)</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (320.5)	Ber. 63.72 Gef. 63.83	7.55 7.65	8.74 8.70	10.01 9.98	–
7	3- <i>tert</i> -Butyl-3-isopropyl-1-methyl-2-methylthio-4-phenyl-1-azetinium-fluorsulfonat	82	122 – 125 <sup>a)</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> FNO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (389.5)	Ber. 55.50 Gef. 55.25	7.24 7.30	3.60 3.53	16.46 16.30	–
9a	3- <i>tert</i> -Butyl-4-[4-(dimethylamino)-phenyl]-3-isopropyl-1-methylazetidin-2-on	67	90 – 92 <sup>b)</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O (302.5)	Ber. 75.45 Gef. 75.21	10.00 9.99	9.20 9.09	–	–
9b	3- <i>tert</i> -Butyl-3-isopropyl-4-(4-methoxyphenyl)-1-methylazetidin-2-on	57	100 – 101 <sup>b)</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> (289.4)	Ber. 74.70 Gef. 74.72	9.40 9.64	4.84 4.81	–	–
9c	3- <i>tert</i> -Butyl-3-isopropyl-1-methyl-4-(4-nitrophenyl)-azetidin-2-on	62	141 – 143 <sup>c)</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (304.4)	Ber. 67.08 Gef. 66.79	7.95 8.05	9.20 9.15	–	–
10	<i>tert</i> -Butylisopropylketen	55	(44/20)	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O (140.2)	Ber. 77.09 Gef. 76.50	11.50 11.10	–	–	–

a) Diastereomerenmischung (vgl. Tab. 1). – b) 75% **9B**. – c) 58% **9B**.

Tab. 5. Charakteristische IR-( $\text{cm}^{-1}$ ; in KBr, wenn nicht anders angegeben),  $^1\text{H-NMR}$ -<sup>a)</sup> (in  $\text{CDCl}_3$ , wenn nicht anders angegeben;  $\delta$ -Werte: nicht näher bezeichnete Signale sind Singuletts) und MS-Daten ( $m/e$ , 70 eV) der neu dargestellten Verbindungen

3a:	IR: 1520 (Thioamid-B-Bande). — $^1\text{H-NMR}$ : 0.96 ( <i>tert</i> -Butyl, <b>A</b> ), 1.17 ( <i>tert</i> -Butyl, <b>B</b> ), 0.63 und 1.22 (d, $J = 7$ Hz, Isopropyl- $\text{CH}_3$ , <b>B</b> ), 2.23 (m, Isopropyl-CH), 2.90 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.93 ( $\text{NCH}_3$ , <b>B</b> ), 3.00 ( $\text{NCH}_3$ , <b>A</b> ), 4.78 (Ring-CH), 6.73 (mc, $\text{C}_6\text{H}_4$ ).
3b:	IR: 1520 (Thioamid-B). — $^1\text{H-NMR}$ : 0.97 ( <i>tert</i> -Butyl, <b>A</b> ), 1.18 ( <i>tert</i> -Butyl, <b>B</b> ), 2.23 (m, Isopropyl-CH), 2.97 ( $\text{NCH}_3$ , <b>B</b> ), 3.03 ( $\text{NCH}_3$ , <b>A</b> ), 3.73 ( $\text{OCH}_3$ ), 4.80 (Ring-CH), 6.90 (mc, $\text{C}_6\text{H}_4$ ). — MS: 305 (43%, $\text{M}^+$ ).
3c:	IR: 1520 (Thioamid-B). — $^1\text{H-NMR}$ : 0.93 ( <i>tert</i> -Butyl, <b>A</b> ), 1.20 ( <i>tert</i> -Butyl, <b>B</b> ), 2.23 (m, Isopropyl-CH), 2.33 (Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.97 ( $\text{NCH}_3$ , <b>B</b> ), 3.00 ( $\text{NCH}_3$ , <b>A</b> ), 4.85 (Ring-CH), 7.02 (mc, $\text{C}_6\text{H}_4$ ).
3e:	IR: 1520 (Thioamid-B). — $^1\text{H-NMR}$ : 1.00 ( <i>tert</i> -Butyl, <b>A</b> ), 1.23 ( <i>tert</i> -Butyl, <b>B</b> ), 2.33 (m, Isopropyl-CH), 3.03 ( $\text{NCH}_3$ , <b>B</b> ), 3.10 ( $\text{NCH}_3$ , <b>A</b> ), 4.93 (Ring-CH), 7.53 (mc, $\text{C}_6\text{H}_4$ ).
3f:	IR: 1520 (Thioamid-B). — $^1\text{H-NMR}$ : 1.00 ( <i>tert</i> -Butyl, <b>A</b> ), 1.23 ( <i>tert</i> -Butyl, <b>B</b> ), 2.30 (m, Isopropyl-CH), 3.07 ( $\text{NCH}_3$ , <b>B</b> ), 3.10 ( $\text{NCH}_3$ , <b>A</b> ), 5.07 (Ring-CH), 7.80 (mc, $\text{C}_6\text{H}_4$ ).
7:	IR: 1615 ( $\text{C}=\text{N}$ ). — $^1\text{H-NMR}$ : 0.95 ( <i>tert</i> -Butyl, <b>A</b> ), 1.27 ( <i>tert</i> -Butyl, <b>B</b> ), 2.30 (m, Isopropyl-CH), 3.13 ( $\text{SCH}_3$ ), 3.63 ( $\text{NCH}_3$ , <b>B</b> ), 3.73 ( $\text{NCH}_3$ , <b>A</b> ), 5.53 (Ring-CH), 7.33 (mc, $\text{C}_6\text{H}_5$ ).
8:	IR (Film): 965 (SO). — $^1\text{H-NMR}$ : 0.86 ( <i>tert</i> -Butyl, <b>A</b> ), 1.23 ( <i>tert</i> -Butyl, <b>B</b> ), ca. 2.2 (m, Isopropyl-CH), 3.45 ( $\text{NCH}_3$ , <b>B</b> ), 3.53 ( $\text{NCH}_3$ , <b>A</b> ), 4.98 (Ring-CH), 7.9 (mc, $\text{C}_6\text{H}_4$ ).
9a:	IR: 1735 ( $\text{C}=\text{O}$ ). — $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CCl}_4$ ): 0.77 ( <i>tert</i> -Butyl, <b>A</b> ), 1.07 ( <i>tert</i> -Butyl, <b>B</b> ), 2.03 (m, Isopropyl-CH), 2.60 ( $\text{NCH}_3$ , <b>B</b> ), 2.67 ( $\text{NCH}_3$ , <b>A</b> ), 2.83 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , <b>B</b> ), 2.95 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , <b>A</b> ), 4.27 (Ring-CH), 6.63 (mc, $\text{C}_6\text{H}_4$ ).
9b:	IR: 1735 ( $\text{C}=\text{O}$ ). — $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CCl}_4$ ): 0.83 ( <i>tert</i> -Butyl, <b>A</b> ), 1.11 ( <i>tert</i> -Butyl, <b>B</b> ), 2.01 (m, Isopropyl-CH), 2.62 ( $\text{NCH}_3$ , <b>B</b> ), 2.70 ( $\text{NCH}_3$ , <b>A</b> ), 3.67 ( $\text{OCH}_3$ ), 4.30 (Ring-CH), 6.8 (mc, $\text{C}_6\text{H}_4$ ).
9c:	IR: 1735 ( $\text{C}=\text{O}$ ). — $^1\text{H-NMR}$ : 0.92 ( <i>tert</i> -Butyl, <b>A</b> ), 1.07 ( <i>tert</i> -Butyl, <b>B</b> ), ca. 2.2 (m, Isopropyl-CH), 2.83 ( $\text{NCH}_3$ , <b>B</b> ), 2.90 ( $\text{NCH}_3$ , <b>A</b> ), 4.63 (Ring-CH), 7.9 (mc, $\text{C}_6\text{H}_4$ ).
10:	IR (Film): 2090 ( $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ). — $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.10 ( <i>tert</i> -Butyl), 1.10 (d, $J = 6$ Hz; Isopropyl- $\text{CH}_3$ ), 2.07 (m, Isopropyl-CH).

<sup>a)</sup> Die Signale der diastereotopen Isopropyl- $\text{CH}_3$ -Gruppen konnten den Diastereomeren **A/B** in den meisten Fällen nicht eindeutig zugeordnet werden.

Die Umsetzung von 0.31 g (2.0 mmol) **1** mit 0.35 g (2.2 mmol) **2a** in 3 ml absol. Methanol wurde nach 20 h bei 50°C abgebrochen. Beim Abkühlen auf Raumtemp. kristallisierten 0.052 g  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reines **3aB** aus. Chromatographisch wurden weitere 0.043 g durch **3aA** verunreinigtes **3aB** isoliert (Gesamtausbe. 30%).

*Methylierung von 3d zu 7:* Zu 0.41 g (1.5 mmol) **3d** in wenig absol. Chloroform wurden 0.116 g (1.8 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester gegeben. Nach 12 h wurde die Lösung eingeeengt, in Acetonitril aufgenommen und mit Ether bis zur Trübung versetzt. Das abgeschiedene **7** wurde aus Chloroform/Ether umkristallisiert (Tabb. 4, 5).

*Oxidation von 3f zu 8 und Bildung von 9c:* Die mit Natriumacetat gepufferte Lösung von 160 mg (0.50 mmol) **3f** in Essigsäure wurde mit ca. 0.15 ml (ca. 1.0 mmol) 30proz. Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt. Nach 4 h bei 50°C waren nach DC-Befund zwei neue Substanzen entstanden; eine davon gab mit Eisen(III)-chlorid-Lösung eine rote Färbung. Die Lösung wurde vorsichtig mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und mit Chloroform extrahiert. Präparative Schichtchromatographie ergab 0.0185 g (11%) 3-*tert*-Butyl-3-isopropyl-1-methyl-4-(4-nitrophenyl)azetidin-2-thion-*S*-oxid (**8**) als gelbliches Öl, das sich als labil erwies und zu **3f**, **9c** und Schwefel zerfiel (spektroskopische Daten Tab. 5), und 0.094 g **9c** (62%) (Tabb. 4, 5).

*Darstellung des Ketens 10:* Unter Rühren wurden 5.0 g (28 mmol) 2-Isopropyl-3,3-dimethylbutyrylchlorid<sup>33)</sup> in 40 ml absol. Benzol mit 4.0 g (40 mmol) Triethylamin versetzt. Nach 4 h bei Raumtemp. wurde 16 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das ausgefallene

Triethylammonium-chlorid abfiltriert und das Filtrat mit eiskalter verd. Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde an der Drehbandkolonne bei ca. 180 Torr abdestilliert und dann **10** destillativ isoliert (Tabb. 4, 5). Das Produkt enthielt noch 6% Benzol, die nicht abgetrennt werden konnten.

$\beta$ -Lactame **9a, b**: Umsetzung und Aufarbeitung erfolgte wie oben für **3** beschrieben. Reaktionsbedingungen, ausgehend von **2a** und **2b**: 3 d, 100 °C.

*Kinetische Messungen*: Die Versuche wurden, wie früher beschrieben<sup>4)</sup>, mit 1 M Lösungen durchgeführt. Die Bestimmung des Isotopeneffekts basiert auf der Beziehung

$$\frac{k_D}{k_H} = \frac{[H]-2}{[D]-2} \cdot \frac{[D]-3}{[H]-3}$$

wobei [H]-2 bzw. [H]-3 die Anteile an nicht-deutერიertem Azomethin bzw. Cycloaddukt und [D]-2 bzw. [D]-3 den Gehalt an den entsprechenden deuterierten Species bezeichnen. Die Beziehung gilt als erfüllt, wenn bei einer Vergrößerung des Azomethin-Überschusses in der intermolekularen Konkurrenzreaktion mit **1** das  $k_D/k_H$ -Verhältnis unverändert bleibt<sup>17b)</sup>. Nach Tab. 3 ist diese Bedingung erfüllt.

Der Deuterierungsgrad von **2b** konnte nicht direkt massenspektrometrisch bestimmt werden, da durch Protonierung ein schwankender Anteil eines (M + 1)-Peaks beobachtet wird. Daher wurde der massenspektrometrisch zu 98.10% gemessene Deuterierungsgrad des entsprechenden Aldehyds zugrundegelegt. Ein sekundärer Isotopeneffekt auf die Bildung von **2b** aus dem Aldehyd tritt nach <sup>1</sup>H-NMR-Messungen nicht auf und sollte bei der vollständigen Umsetzung mit überschüssigem Methylamin<sup>30)</sup> auch irrelevant sein. Die Massenspektren wurden zur Erhöhung der Genauigkeit mit einem Schreiber registriert und statistisch ausgewertet.

Zur Reaktion mit **1** wurden [1-D]-**2b** und [1-H]-**2b** nach genauer Wägung gemischt und das berechnete Verhältnis [H]-2/[D]-2 durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (270 MHz) überprüft. Mit einer 1 M Lösung von **1** wurde dann unter den angegebenen Bedingungen (Tab. 3) bis zum Verschwinden der Thioketen-Farbe erhitzt und, wie oben beschrieben, chromatographisch aufgearbeitet. Die so erhaltenen  $\beta$ -Thiolactame **3** wurden zur Bestimmung von [D]-3/[H]-3 massen- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch auf ihren Deuterierungsgrad untersucht.

Ein meßbarer (M - 1)-Peak wurde in keinem Massenspektrum beobachtet.

## Literatur

- 1) XVI. Mitteil.: E. Schaumann und S. Grabley, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1568.
- 2) H. Staudinger, Die Ketene, S. 71, Enke, Stuttgart 1912.
- 3) 3a) R. Huisgen, B. A. Davis und M. Morikawa, Angew. Chem. **80**, 802 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 826 (1968). — 3b) H. B. Kagan und J. L. Luche, Tetrahedron Lett. **1968**, 3093. — 3c) J. L. Luche und H. B. Kagan, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 2450. — 3d) J. Decazes, J. L. Luche und H. B. Kagan, Tetrahedron Lett. **1970**, 3665. — 3e) J. L. Luche und H. B. Kagan, Bull. Soc. Chim. Fr. **1969**, 1680.
- 4) E. Schaumann, Chem. Ber. **109**, 906 (1976).
- 5) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).
- 6) W. Walter und C. O. Meese, Chem. Ber. **109**, 947 (1976).
- 7) W. Walter und O. H. Bauer, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1584.
- 8) R. Gompper, Angew. Chem. **81**, 348 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 312 (1969).
- 9) T. L. Gilchrist und R. C. Storr, Organic Reactions and Orbital Symmetry, S. 11 ff., Cambridge Univ. Press, Cambridge 1972.
- 10) 10a) R. Huisgen, Acc. Chem. Res. **10**, 117 (1977). — 10b) R. Huisgen, ebenda **10**, 199 (1977).
- 11) J. Ehlers, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1976.
- 12) G. C. Swain und E. C. Lupton, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4328 (1968).
- 13) C. Reichardt, Angew. Chem. **77**, 30 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 29 (1965); Liebigs Ann. Chem. **752**, 64 (1971).

- <sup>14)</sup> R. Huisgen, L. A. Feiler und P. Otto, Chem. Ber. **102**, 3444 (1969).  
<sup>15)</sup> L. P. Hammett, Chem. Rev. **17**, 125 (1935).  
<sup>16)</sup> N. S. Isaacs und P. Stanbury, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1973**, 166.  
<sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> J. E. Baldwin und J. A. Kapecki, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4868 (1970). — <sup>17b)</sup> J. E. Baldwin und J. A. Kapecki, ebenda **92**, 4874 (1970).  
<sup>18)</sup> P. D. Bartlett, Q. Rev., Chem. Soc. **24**, 473 (1970).  
<sup>19)</sup> H. Simon und D. Palm, Angew. Chem. **78**, 993 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 920 (1966).  
<sup>20)</sup> R. Huisgen und P. Otto, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5922 (1969).  
<sup>21)</sup> N. D. Epiotis, Angew. Chem. **86**, 825 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 751 (1974).  
<sup>22)</sup> N. D. Epiotis, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1924 (1972).  
<sup>23)</sup> N. D. Epiotis, R. L. Yates, D. Carlberg und F. Bernardi, J. Am. Chem. Soc. **98**, 453 (1976).  
<sup>24)</sup> J. E. Baldwin, A. H. Andrist und R. K. Pinschmidt jr., Acc. Chem. Res. **5**, 402 (1972).  
<sup>25)</sup> H. U. Wagner und R. Gompper, Tetrahedron Lett. **1970**, 2819.  
<sup>26)</sup> E. Schaumann, J. Ehlers und F.-F. Grabley, noch unveröffentlicht.  
<sup>27)</sup> D. Seebach, B. W. Erickson und G. Singh, J. Org. Chem. **31**, 4303 (1966).  
<sup>28)</sup> H. Muxfeldt, W.-D. Unterweger und G. Helmchen, Synthesis **1976**, 694.  
<sup>29)</sup> E. Schaumann und W. Walter, Chem. Ber. **107**, 3562 (1974).  
<sup>30)</sup> N. H. Cromwell, R. D. Babson und C. E. Harris, J. Am. Chem. Soc. **67**, 312 (1945); N. H. Cromwell und H. Hoeksema, ebenda **67**, 1658 (1945).  
<sup>31)</sup> J. J. Blanksma, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **21**, 413 (1902).  
<sup>32)</sup> W. Walter und H. P. Kubersky, J. Mol. Struct. **11**, 207 (1972).  
<sup>33)</sup> A. A. Sacks und J. G. Aston, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3902 (1951).

[213/78]