

Zur Regio- und Stereoselektivität neuer thermischer [3 + 2]-Cycloadditionen mesoionischer 1,3-Oxathiol-4-one an Alkine und Alkene¹⁾

Hans Gotthardt*^a, Hans-Georg Kinzelmann^a, Ulrich Feist†^a und Joachim Buddrus^b

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Bergische Universität Wuppertal^a, Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1, und

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie^b, Bunsen-Kirchhoff-Str. 11, D-4600 Dortmund 1

Eingegangen am 4. Februar 1986

Als potentielle Carbonyl-ylide vereinigen sich die 1,3-Oxathiolium-4-olate **1c** oder **1d** mit Dibenzoylacetylen oder 1-(Diethylamino)-1-propin über nicht isolierbare [3 + 2]-Primäraddukte vom Typ **2** unter COS-Abspaltung zu Furan-Derivaten **3a** bzw. **b**. Demgegenüber reagieren einige Vertreter von **1** mit symmetrisch und unsymmetrisch substituierten olefinischen Substraten regio- und/oder stereoselektiv zu isolierbaren [3 + 2]-Primäraddukten **4–16**. Am Beispiel der Umsetzung von **1c** mit *trans*- und *cis*-Cycloocten werden die Stereospezifitäten und die Konkurrenzkonstante ermittelt. Weiterhin werden die Thermolysen der Cycloaddukte **4b**, **5**, **6** und **7a, b** untersucht. Die aus der FMO- und PMO-Theorie abgeleiteten Additionsrichtungen werden mit der experimentell realisierten Regiochemie verglichen.

On the Regio- and Stereoselectivity of Novel Thermal [3 + 2] Cycloaddition Reactions of Mesoionic 1,3-Oxathiol-4-ones to Alkynes and Alkenes¹⁾

As potential carbonyl ylides, the 1,3-oxathiolium-4-olates **1c** or **1d** combine with dibenzoylacetylene or 1-(diethylamino)-1-propyne via nonisolable [3 + 2] primary adducts of type **2**, which release COS to give the furan derivatives **3a** or **b**, respectively. On the other hand, some representatives of **1** reacts with symmetrically and unsymmetrically substituted olefinic substrates with regio- and/or stereoselective formation of the isolable [3 + 2] primary adducts **4–16**. In the example of the reaction of **1c** with *trans*- and *cis*-cyclooctene, the stereospecificities and the competition constant are determined. Furthermore, the thermolyses of the cycloadducts **4b**, **5**, **6**, and **7a, b** are investigated. The addition directions, derived from the FMO and PMO theory, are compared with the experimentally realized regiochemistry.

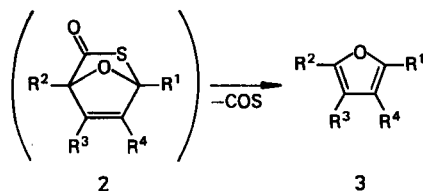
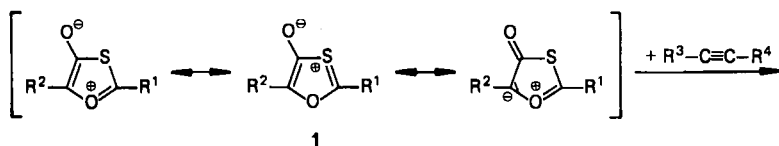
In der vorstehenden Mitteilung²⁾ berichteten wir über die Darstellung stabiler 1,3-Oxathiolium-4-olate vom Typ **1**, die das maskierte 1,3-dipolare System eines Carbonyl-ylids im Ring enthalten. Über die Synthese solcher stabiler mesoionischer 1,3-Oxathiol-4-one, jedoch mit anderen Substitutionsmustern³⁾, sowie über die in situ-Erzeugung dieser synthetisch interessanten Verbindungsklasse und deren [3 + 2]-Cycloadditionen an Alkine^{4,5)}, die einen präparativ einfachen Zugang in die Furan-Reihe eröffneten, hatten wir jüngst berichtet.

Nachstehend beschreiben wir neue [3 + 2]-Cycloadditionen der mesoionischen 6 π -Hetaryene vom Typ 1 an zwei Alkine und an symmetrische und unsymmetrische Alkene sowie das Thermolyseverhalten einiger ausgewählter Primäraddukte.

1. [3 + 2]-Cycloadditionen der mesoionischen 1,3-Oxathiol-4-one 1c, d an Alkine

Wie wir zeigten, entfalten die Push-Pull-substituierten 2-(Alkylthio)-5-(trifluoracetyl)-1,3-oxathiolium-4-olate trotz ihrer zusätzlichen exocyclischen Ladungsdelocalisierung sowohl gegenüber elektronenarmen, als auch elektronenreichen Alkinen hohe 1,3-dipolare Reaktivität⁹. Diese Reaktionen eröffneten einen eleganten Zugang zu Furan-Derivaten mit neuen Substitutionsmustern, die auf klassischen Wegen nur schwer zugänglich sein dürften. Exemplarisch testeten wir deshalb auch das Reaktionsverhalten der mesoionischen 1,3-Oxathiol-4-one 1c bzw. d gegenüber zwei ausgewählten Alkinen.

Schon bei Raumtemperatur reagiert das 1,3-Oxathiol-4-on 1c in Gegenwart von 1.99 Moläquvv. Dibenzoylacetylen in wasserfreiem Benzol unter Argon-Schutz und COS-Freisetzung in 56proz. Ausbeute zu 3,4-Dibenzoyl-2-(methylthio)-5-(trichloracetyl)furan (3a), das im IR-Spektrum Carbonylstreckschwingungen bei 1682 (4-Benzoyl), 1671 (Trichloracetyl) und 1640 cm⁻¹ (3-Benzoyl) aufweist.



	1	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	3
a		SCH ₃	CF ₃ CO			
b		SC(CH ₃) ₃	CF ₃ CO			
c		SCH ₃	CCl ₃ CO	C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅ CO	a
d		1-Methyl-3-indolyl	CCl ₃ CO	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	b

In ähnlicher Weise setzt sich 2-(1-Methyl-3-indolyl)-5-(trichloracetyl)-1,3-oxathiol-4-on (1d) in Dichlormethan mit dem elektronenreichen 1-(Diethylamino)-1-propin bereits ab -25°C regioselektiv zu dem orangefarbenen Furan-Abkömmling 3b um, dessen Eigenfarbe auf das Konto des in den sichtbaren Bereich hineinragenden längstwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenüberganges bei $\lambda_{\max} = 390.4$ nm im UV-Spektrum geht.

Formal sind zwar bei Einsatz unsymmetrischer Alkine zwei regioisomere Furane möglich, jedoch spricht die relativ niedrige Wellenzahl der C=O-Bande bei 1627 cm⁻¹ im IR-Spektrum von 3b für eine konjugative Kopplung der Diethylaminogruppe mit der Trichloracetylgruppe und somit für die in Formel 3b skizzierte Additionsrichtung. Analoge Additionsrichtungen bei Umsetzungen anderer Vertreter von 1 mit unsymmetrischen Imminen wurden schon in früheren Studien aufgefunden⁹, und sie stimmen mit der in Abschnitt 2.3.1

aus der FMO- und PMO-Theorie abgeleiteten Regiochemie sehr gut überein. Als weitere Strukturinformation bietet das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3b** das Indol-2-H als Singulett bei $\delta = 7.36$, während das Multipllett des Indol-4-H infolge der magnetischen Anisotropie der 3-Furylgruppe nach 8.29–8.43 tieffeldverschoben erscheint.

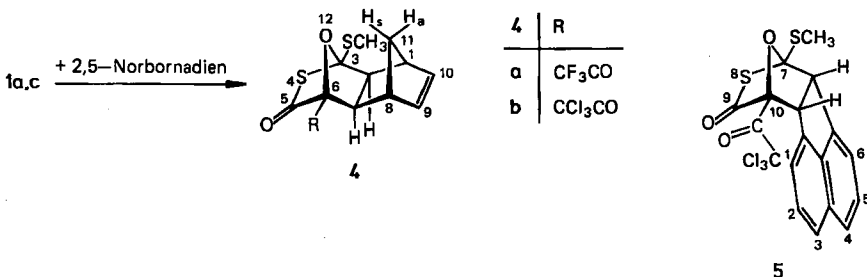
Die Bildung der Furan-Derivate **3a, b**, deren Konstitutionen auch mit den übrigen spektroskopischen Daten übereinstimmen (s. Exp. Teil), ist Ergebnis einer thermisch erlaubten [3 + 2]-Cycloaddition der Alkine an die 2,5-Stellung des maskierten Carbonyl-ylids von **1** zu Primäraddukten vom Typ **2**, die eine Retro-Diels-Alder-Reaktion unter COS-Eliminierung zu **3** erleiden.

2. [3 + 2]-Cycloadditionen der mesoionischen 1,3-Oxathiol-4-one **1** an Alkene

Kam es bei allen bisher untersuchten Reaktionen der mesoionischen 1,3-Oxathiol-4-one **1** mit Alkinen immer zur COS-Abspaltung und Bildung von Furan-Derivaten^{4,5)}, so erweisen sich die Primäraddukte bei Einsatz von Alkenen unter den Reaktionsbedingungen als stabil und isolierbar.

2.2. Cycloadditionen von **1** an symmetrische Alkene

Ohne COS-Freisetzung vollzieht sich die Umsetzung des Trifluoracetyl-1,3-oxathiol-4-ons **1a** mit 2,5-Norbornadien bei Raumtemperatur, und nach verlustreicher Tieftemperaturkristallisation fällt das *syn-exo*-Tetracyclododecenon **4a** in 42proz. Ausbeute an. Obwohl vier stereoisomere 1:1-Addukte in Frage kommen, entsteht laut $^{19}\text{F-NMR}$ -spektroskopischer Verfolgung der Reaktion nur ein einheitliches Produkt, das im IR-Spektrum zwei C=O-Banden bei 1768 und 1722 cm^{-1} aufweist, wobei letztere Bande der Thiollacton-Schwingung zuzuordnen ist.



Analog vereinigt sich **1c** mit 2,5-Norbornadien zum isolierbaren Primäraddukt **4b**, das wie **4a** bei der Elektronenstoßanregung im Massenspektrometer COS und Cyclopentadien abspaltet; das Molekül-Ion ist nicht beobachtbar.

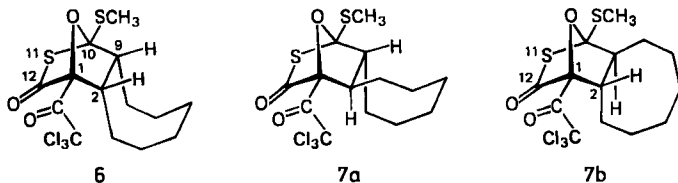
Die Konfigurationszuordnung gelingt mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektrn anhand der Signallagen der beiden Protonen an der Methylenbrücke des Norbornen-Teils. So erleiden die Resonanzen der *syn*-11-H in **4a** und **b** durch die räumliche Nähe des Brückensauerstoffs eine Verschiebung nach niedriger magnetischer Feldstärke ($\delta = 1.96$ bzw. 2.35), während

die *anti*-11-H wie das analoge Methylenbrücken-H in Norbornen (1.32) bei 1.00 bzw. 1.33 absorbieren. Dabei sind die stark voneinander abweichenden Resonanzlagen in den ^1H -NMR-Spektren von **4a** (gemessen in C_6D_6) und **b** (CDCl_3) solvensbedingt. Diese Befunde sind mit der in Formel **4a, b** skizzierten *syn-exo*-Verknüpfung der beiden Bicyclen in Einklang. Analoge Cycloaddukte mit gleicher Stereochemie wurden auch bei der Reaktion von mesoionischen 1,3-Dithiol-4-onen mit 2,5-Norbornadien erhalten⁹.

Die ungewöhnliche *syn-exo*-Selektivität von 2,5-Norbornadien und auch Norbornen, die bereits bei Cycloadditionen an Isobenzofuran⁷ und 1,3-Dithiol-4-one⁶ beobachtet worden ist, geht nach MO-Rechnungen wahrscheinlich auf das Konto nicht äquivalenter Orbitalausdehnungen an der π -Bindung infolge hyperkonjugativer Wechselwirkungen mit der Methylen-Brücke⁸. Dies führt zu einer unsymmetrischen Elektronenverteilung mit stärkerer Ausdehnung auf der *exo*-Seite der π -Bindung in 2,5-Norbornadien. Durch Überlappung des größeren *exo*-Orbitallappens von 2,5-Norbornadien mit den p_z -Orbitalen an C-2 und C-5 von **1** resultiert im Übergangszustand der **4**-Bildung ein größerer Gewinn an Bindungsenergie.

An Acenaphthylen cycloaddiert **1c** unter Bildung von 65% **5**, dessen formulierte *endo*-Konfiguration wir aus der Größe der vicinalen Kopplungskonstante $^3J = 9.0$ Hz der *exo*-Wasserstoffe 6b-H und 10a-H im ^1H -NMR-Spektrum ableiten. Vergleicht man nämlich die vicinalen Kopplungskonstanten von 5,6-disubstituierten Norbornen-Derivaten⁹ und Cycloaddukten von mesoionischen 1,3-Dithiol-4-onen an Alkene^{6,10} im Hinblick auf *endo*- oder *exo*-Stellung beider Protonen, so ergeben sich bei *exo*-Anordnung 3J -Werte von 5.6–9.6 und bei *endo*-Stellung 2.0–7.0 Hz, woraus sich für **5** die *endo*-Konfiguration ableiten läßt.

Mit *cis*-Cycloocten setzt sich **1c** in 47proz. Ausbeute zu **6** um, das laut $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur aus einem Stereoisomeren besteht. In diesem Fall ergibt sich die *endo*-Konfiguration aus dem ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum. So weist der Thiollactonkohlenstoff C-12 und der Carbonylkohlenstoff der Trichloracetylgruppe infolge der Kopplung mit 2-H eine Dublett-Aufspaltung mit $^3J_{\text{CH}} = 7.2$ bzw. 3.1 Hz auf. Wie eine theoretische Studie über die Diederwinkel-Abhängigkeit von $^3J_{\text{CH}}$ am Beispiel des Propans zeigte, nehmen die Kopplungskonstanten bei Diederwinkeln von 0° , 45° , 90° und 180° Werte von 6.8, 3.5, 0.7 bzw. 8.8 Hz an¹¹. Da aber nach Modellbetrachtungen der Diederwinkel zwischen C-12 und *exo*-2-H von **6** ca. 170 – 180° , bei *endo*-Anordnung von 2-H dagegen 50 – 60° beträgt, folgt aus der beobachteten Größe von $^3J_{\text{CH}} = 7.2$ Hz die *exo*-2-H-Stellung, woraus sich die *endo*-Konfiguration für **6** zwanglos ableitet.



Die analoge Reaktion von **1c** mit *trans*-Cycloocten in Dichlormethan liefert 80% farblose Kristalle mit Schmp. 80 – 81°C , die trotz des kleinen Schmelzintervalls laut HPLC aus einer dünn-schichtchromatographisch nicht auftrennbaren

32:68-Mischung von **7a** und **b** bestehen und korrekte Analysendaten ergeben. Bei Reaktionsführung im Lösungsmittel Benzol fallen dagegen **7a** und **b** überraschend im 70:30-Produktverhältnis an.

Die konstitutionelle Unterscheidung zwischen den beiden stereoisomeren 1:1-Addukten **7a, b** basiert auf der Tatsache, daß in 2-substituierten Norbornan-Derivaten der Einfluß eines *exo*- oder *endo*-ständigen 2-Substituenten auf die ^{13}C -Resonanzlage des benachbarten Brückenkopf-C-Atoms gering, jedoch auf C-6 signifikant ist¹²⁾. Überträgt man diesen Zusammenhang auf die vorliegende Problematik, so sollte im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7b** die chemische Verschiebung des Thiollactonkohlenstoffs C-12 bei realisierter *exo*-2-H-Anordnung mit der entsprechenden ^{13}C -Resonanz im Spektrum des *endo*-Addukts **6** etwa übereinstimmen. Eine solche Übereinstimmung ist tatsächlich vorhanden, wie der Vergleich der ^{13}C -Resonanzen für C-12 in **6** ($\delta = 196.26$), **7a** (197.30) und **7b** (196.12) belegt. Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen sind zwar gering, doch erlauben sie noch eine Zuordnung der Stereoisomeren **7a, b**.

Bei der Elektronenstoßanregung im Massenspektrometer zeigen die Addukte **4b**, **5**, **6** und **7a, b** als gemeinsames Merkmal Schlüsselfragment-Ionen bei $m/z = 117$ (CCl_2^+), 91 (CH_3SCS^+), 75 (CH_3SCO^+) und 60 (COS^+), die ebenfalls in Einklang mit den Konstitutionen sind.

2.2.1. Zur Stereospezifität der [3 + 2]-Cycloadditionen von **1c** an *cis*- und *trans*-Cycloocten

Ob im Zuge der [3 + 2]-Cycloadditionen die beiden neuen σ -Bindungen konzertiert – jedoch nicht synchron – im Sinne eines thermisch erlaubten $[\pi_4s + \pi_2s]$ -Prozesses oder im zeitlichen Nacheinander über eine dipolare oder diradikalische Zwischenstufe geschlossen werden, ist noch heute Gegenstand intensiver mechanistischer Untersuchungen. So bevorzugt *Huisgen*^{13,14)} aufgrund sehr gewichtiger experimenteller Fakten schon immer den konzertierten Prozeß, während *Firestone*¹⁵⁾ seit langem einen diradikalischen Zweistufenmechanismus favorisiert.

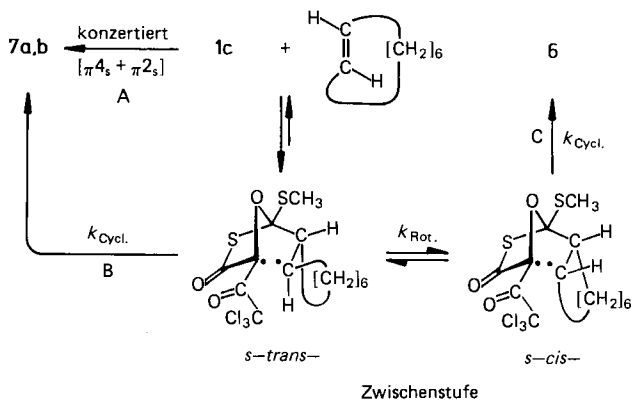
In einer jüngsten Studie über den stereochemischen Ablauf der [3 + 2]-Cycloaddition von *p*-Nitrobenzonnitril an *cis*- und *trans*-1,2-Dideuterioethen fanden jedoch *Houk*, *Firestone* und Mitarbb.¹⁶⁾ eine Stereospezifität von $\geq 98\%$. Bei Durchlaufen einer diradikalischen Zwischenstufe ergäbe sich somit eine um mindestens $2.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ über der Energieschwelle der Cyclisierung liegende Rotationsbarriere um die CC-Einfachbindung des Diradikals. Da jedoch die Rotationsbarriere um die CC-Einfachbindung für einfache primäre Radikale mit $\leq 0.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ anzusetzen ist, spricht dieser Befund für einen konzertierten Mechanismus¹⁶⁾.

Wegen der Ringspannung in *trans*-Cycloalkenen erschien uns die Untersuchung der Stereospezifität der Produktbildung am Beispiel der [3 + 2]-Cycloaddition des 1,3-Oxathiol-4-ons **1c** an *cis* und *trans*-Cycloocten als vorteilhaft.

Nimmt man an, die Cycloaddition von **1c** mit *trans*-Cycloocten verläuft zweistufig über eine diradikalische oder zwitterionische Zwischenstufe – im Formelschema können an Stelle der für radikalische Zentren stehenden Punkte auch Ladungen geschrieben werden –, so sollte man aufgrund der Ringspannung im *trans*-Cycloocten sowie in der *s-trans*-Zwischenstufe unter den *trans*-Addukten **7a, b** (Weg B) auch Anteile des über die *s-cis*-Zwischenstufe – entsprechend Weg C – gebildeten *cis*-Addukts **6** finden, während bei konzertiertem Reaktionsverlauf (Weg A) ausschließlich **7a, b** beobachtbar wären. Die *s-trans*-

Zwischenstufe im Formelschema könnte außer Rückreaktion entweder irreversibel zu den *trans*-Addukten **7a, b** cyclisieren (Weg B) oder — durch partielle Rotation um die ursprüngliche Alken-Doppelbindung des *trans*-Cyclooctens — über die *s-cis*-Zwischenstufe das *cis*-Addukt **6** bilden (Weg C). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der **6**-Bildung aus der *s-trans*-Zwischenstufe entspricht somit der partiellen Rotation, die von der *s-trans*- zur *s-cis*-Zwischenstufe führt.

Nach der chemischen Kinetik ist bei Parallelreaktionen aus der *s-trans*-Zwischenstufe gemäß den Wegen B und C das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Rot.}}/k_{\text{Cycl.}}$ dem Verhältnis der Konzentrationen der Reaktionsprodukte $[\mathbf{6}]/[\mathbf{7a, b}]$ gleichzusetzen, wenn die Anfangskonzentrationen der Produkte Null sind.



Zur Ermittlung dieser Konzentrationen setzten wir **1c** mit reinstem *trans*- oder *cis*-Cycloocten (Reinheit laut GC > 99.9%) um, bestimmten mit Hilfe der HPLC die Produktzusammensetzungen und durch Zuwägung des entsprechenden anderen Isomeren die analytische Nachweisgrenze von **6** in **7a, b** bzw. umgekehrt. Im Falle der Reaktion von **1c** mit *trans*-Cycloocten in Benzol zeigt das Chromatogramm nur die Peaks für **7a** und **b** im 70:30-Verhältnis, und die analytische Nachweisgrenze beträgt 0.06% **6** in **7a, b**, während bei der Umsetzung mit *cis*-Cycloocten lediglich der Peak von **6** beobachtbar ist, und die ermittelte analytische Nachweisgrenze diesmal bei 1.0% **7a, b** in **6** liegt. Diese analytischen Nachweisgrenzen sind ein Maß für die jeweilige höchstmögliche Konzentration des Addukts mit Inversion der Konfiguration, das noch neben dem (den) Addukt(en) mit Retention der Konfiguration an der ursprünglichen Alken-Doppelbindung anwesend sein könnte. Aus der Differenz zu 100% errechnen sich aus den analytischen Nachweisgrenzen [%] die Stereospezifitäten zu > 99.94% (**7a, b**) bzw. > 99.0% (**6**), die dem entsprechenden Addukt mit Retention der Konfiguration gleichzusetzen sind. Das Verhältnis Stereospezifität/Nachweisgrenze entspricht dann dem Verhältnis $k_{\text{Cycl.}}/k_{\text{Rot.}}$ > 1666 (**7a, b**) bzw. > 99 (**6**), und für die Differenz der freien Aktivierungsenthalpien erhält man $\Delta\Delta G^\ddagger = -RT \cdot \ln(k_{\text{Rot.}}/k_{\text{Cycl.}}) > 4.45$ bzw. > 2.76 kcal · mol⁻¹. — Sind diese Ergebnisse mit einem zweistufigen Mechanismus vereinbar?

Die Größen der Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Cycl.}}/k_{\text{Rot.}}$ wären zwar bezüglich der beobachteten Stereoselektivitäten mit einem Zweistufenme-

chanismus durchaus vereinbar, wenn sie nicht aus Stereospezifität und Nachweisgrenze formalrechnerisch abgeleitet worden wären. Nimmt man vereinfachend an, die freie Aktivierungsenthalpie für den Cyclisierungsschritt der Zwischenstufe liegt nahe bei Null, dann wäre die Barriere für die partielle Rotation der *s-trans*- in die *s-cis*-Zwischenstufe größer als $4.45 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Da jedoch die Rotationsbarrieren einfacher primärer, sekundärer und tertiärer Alkylradikale im Bereich von $0 - 1.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ liegen¹⁷⁾ und der Übergang von der *s-trans*- in die *s-cis*-Zwischenstufe mit einer zumindest teilweisen Freisetzung der Ringspannung des *trans*-Cyclooctens verbunden ist, sind derart hohe Rotationsbarrieren mit einem hypothetischen Zwischenstufenmechanismus (Weg B, C) wohl kaum vereinbar. Vielmehr sind die beobachteten Stereoselektivitäten ein wertvolles Kriterium für den konzertierten Charakter dieser [3 + 2]-Cycloadditionen entsprechend Weg A.

2.2.2. Konkurrenzkonstante der Cycloaddition von 1c an *trans*- und *cis*-Cycloocten

Aus den präparativen Einzelreaktionen von 1c mit Cyclooctenen ergab sich bereits für *trans*-Cycloocten eine wesentlich höhere Reaktivität, weshalb wir bei der Ermittlung der Konkurrenzkonstante ein *cis*-/*trans*-Cycloocten-Gemisch im 97.998 : 2.002-Gewichtsverhältnis mit 5.09fachem molarem Überschuß an *trans*-Cycloocten bezogen auf 1c einsetzten. Nach 18stdg. Reaktion mit Unterschub 1c bei Raumtemperatur und dünnschichtchromatographischer Vorreinigung bestimmte man die Produktzusammensetzung mit Hilfe analytischer HPLC. Basierend auf den Werten von vier Bestimmungen ergibt sich nach dem Gesetz pseudoerster Reaktionsordnung für Parallelreaktionen eine Konkurrenzkonstante von $K_{t/c} = 7730$ (s. Exp. Teil). Dieser sehr große Reaktivitätsunterschied zwischen *trans*- und *cis*-Cycloocten – bei offenkettigen *trans*-/*cis*-isomeren Dipolarophilen wurden beispielsweise Faktoren von nur bis etwa 500 beobachtet¹⁴⁾ – geht überwiegend auf das Konto der im Zuge der [3 + 2]-Cycloaddition teilweise freierwerdenden Ringspannung in *trans*-Cycloocten.

2.3. [3 + 2]-Cycloadditionen von 1 an unsymmetrische Alkene

Bei der Umsetzung unsymmetrischer Alkene mit 1 sind je nach Substitutionsmuster grundsätzlich stereo- und/oder regioisomere Cycloaddukte möglich. Die genaue Kenntnis der Stereo- und Regioselektivitäten bei Cycloadditionen ist jedoch für die synthetische Anwendung dieser Reaktionen bedeutsam. Da Reaktivitäten und Additionsrichtungen (Regiochemie) bei [3 + 2]-Cycloadditionen an unsymmetrische Dipolarophile qualitativ^{5,14,18,19)} und semiempirisch^{14,20,21)} gut abschätzbar sind, untersuchten wir zunächst auf der Basis der FMO^{21,22)} und PMO-Theorie²¹⁾ die Frage nach der zu erwartenden Regiochemie im Cycloaddukt.

2.3.1. Theoretische Betrachtungen über die Regioselektivität der [3 + 2]-Cycloadditionen von 1

Für einige unsymmetrisch substituierte Dipolarophile ermittelten wir nach dem MNDO-Verfahren²³⁾ die relevanten Grenzorbinale-Koeffizienten, HO-/LU-Grenzorbinaleenergien und Standardbildungsenthalpien (Tab. 1).

Aus den Eigenwerten der Tab. 1 und den analogen Daten der 1,3-Oxathiolium-4-olate 1²⁾ ergibt sich für alle in Tab. 1 aufgeführten Dipolarophile aus der kleineren energetischen HOMO-LUMO-Separierung ($\Delta E = 6.16 - 7.95 \text{ eV}$) eine bevorzugte LU(1)-HO(Dipolaro-

phil)-Grenzorbitalwechselwirkung, die einer 1,3-Dipolaren Cycloaddition mit *inverser* Elektronenbedarf entspricht. Da der Koeffizient im LUMO von **1** in 2-Stellung wesentlich größer ist als in 5-Position²⁾ und die in Tab. 1 aufgeführten ersten fünf Dipolarophile im HOMO ebenfalls den größeren Koeffizienten in 2- bzw. β -Stellung aufweisen, sollten Cycloadditionen dieser Dipolarophile mit **1** wegen der energetisch günstigeren groß-groß/klein-klein-Koeffizientenkombination regio-spezifisch zu bicyclischen Primäraddukten vom Typ **2**, **8**–**14** führen, die den elektronenliefernden (+ M) Substituenten in 5-Position des Bicyclus enthalten. Im Falle von 1-Methylindol, das im HOMO den größten Koeffizienten in 3-Stellung besitzt, sollte bei der Cycloaddition mit **1c** regio-spezifisch **16** entstehen. – Sind diese Vorhersagen über die Regiochemie mit dem Experiment in Einklang?

Tab. 1. Grenzorbital-Koeffizienten (c_{ij}), -Energien (HO, LU) und Standardbildungsenthalpien (ΔH_f^\ddagger) einiger Dipolarophile

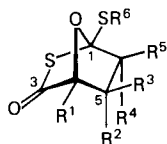
Dipolarophil	Grenzorbital-Koeffizienten		E [eV] HO (LU)	ΔH_f^\ddagger [kcal · mol ⁻¹]
	HO- c_{ij}	LU- c_{ij}		
1-(Diethylamino)- 1-propin	c_1 0.3137	0.6970	-8.61 (2.30)	37.2
	c_2 0.5924	-0.5928		
1,1-Dimethoxyethen	c_1 0.4337	0.7207	-9.03 (1.13)	-65.3
	c_2 0.7513	-0.6155		
<i>cis</i> -1-Propenyl- <i>n</i> -propylether	c_1 0.5278	0.6992	-9.10 (1.11)	-47.0
	c_2 0.6657	-0.6504		
<i>trans</i> -1-Propenyl- <i>n</i> -propylether	c_1 0.5258	0.6992	-9.10 (1.10)	-47.1
	c_2 0.6672	-0.6480		
Styrol	c_α 0.3316	0.2721	-8.84 (-0.10)	38.9
	c_β 0.4622	-0.4235		
6,6-Dimethylfulven	c_1 0.5689	0.3610	-8.91 (-0.60)	40.9
	c_2 0.4196	-0.3494		
	c_5 0.0000	0.3576		
	c_6 0.0000	-0.5745		
1-Methylindol	c_2 0.3748	0.4152	-8.31 (0.20)	44.5
	c_3 0.4829	-0.2401		

2.3.2. Cycloadditionen von **1** an Enolether und Styrol

Schon nach 5 min ist die Reaktion des 1,3-Oxathiol-4-ons **1c** in Gegenwart von 2.01 Moläquvv. 1,1-Dimethoxyethen bei Raumtemperatur beendet, und die verlustreiche Kristallisation liefert 49% farbloses **8**, das im IR-Spektrum C=O-Banden bei 1762 und 1724 cm⁻¹ – also im für Primäraddukte erwarteten Bereich – aufweist. Für die skizzierte Regiochemie spricht im Massenspektrum das Fragment-Ion CH₂=CSCH₃¹⁺ bei $m/z = 73$.

Quantitativ setzt sich **1a** in rascher Reaktion mit Ethylvinylether zu einem 93:7-Regioisomerenmisch mit Schmp. 46–48.5°C um, dessen Hauptkomponente **9** entspricht²⁴⁾. Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Kristalle – bei Raumtemperatur zerfließen sie innerhalb weniger Tage – scheidet allerdings der Versuch einer Trennung. Der im Massenspektrum auftretende Basispeak bei $m/z = 73$ (CH₂CSCH₃⁺) steht mit der in **9** realisierten Additionsrichtung in Einklang.

Analog verläuft die Reaktion von **1b** mit Ethylvinylether, die laut ^{19}F -NMR-Spektrum eine 97:3-Regioisomerenmischung mit **10** als Hauptprodukt liefert²⁴. Die Konstitution **10** folgt zweifelsfrei aus den spektroskopischen Daten. So erscheint der Brückenkohlenstoff C-1 im ^{13}C -NMR-Spektrum von **10** als X-Teil eines ABX-Spinsystems bei $\delta = 103.82$, während C-4 und der Thiollactonkohlenstoff C-3 durch die Fernkopplung mit 5-H zu Dubletts mit $^2J_{\text{CH}} = 1.2$ bzw. $^3J_{\text{CH}} = 5.5$ Hz aufgespalten sind. Wie bereits oben am Beispiel des *cis*-Cycloocten-Addukts **6** diskutiert, spricht die Größe dieser $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante für die *exo*-5-H-Anordnung, aus der sich zwangsweise die *endo*-Stellung der 5-Ethoxygruppe ableitet.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
8	CCl ₃ CO	OCH ₃	OCH ₃	H	H	CH ₃
9	CF ₃ CO	OC ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃
10	CF ₃ CO	OC ₂ H ₅	H	H	H	C(CH ₃) ₃
11	CCl ₃ CO	OC ₃ H ₇	H	CH ₃	H	CH ₃
12	CCl ₃ CO	OC ₃ H ₇	H	H	CH ₃	CH ₃
13	CF ₃ CO	C ₆ H ₅	H	H	H	CH ₃
14	CCl ₃ CO	C ₆ H ₅	H	H	H	CH ₃

Im Hinblick auf den stereochemischen Verlauf dieser Cycloadditionen schien der Einsatz von *cis*-/*trans*-isomeren Enolethern, insbesondere des gut zugänglichen 1-Propenyl-*n*-propylethers, interessant. In Abänderung zu Lit.²⁵ trennt man das anfallende 64:34-*cis*-/*trans*-1-Propenyl-*n*-propylether-Gemisch vorteilhaft durch zweimalige Destillation über eine 1-m-Drehbandkolonne, wobei die Isomeren laut GC in > 98% Reinheit erhältlich sind.

Die Umsetzung von *cis*-1-Propenyl-*n*-propylether mit **1c** bei 20 °C ist bereits nach 5 min abgeschlossen, und nach einer Stunde ergibt die säulenchromatographische Aufarbeitung 64% kristallisiertes **11**, das laut ^{13}C -NMR-Spektrum einheitlich ist.

Für die Konstitutionsaufklärung ist die vicinale Kopplungskonstante $^3J = 9.0$ Hz zwischen 5-H und 6-H im ^1H -NMR-Spektrum bedeutsam; sie belegt – wie schon für das Acenaphthylen-Addukt **5** abgeleitet – die *exo*-Anordnung dieser Wasserstoffe und damit die *endo*-Konfiguration von **11**. Weiterhin zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von **11** wie bei **6** und **10** den Thiollactonkohlenstoff C-3 bei $\delta = 194.60$ mit $^3J_{\text{CH}} = 5.2$ Hz als Dublett, und im Massenspektrum spricht das als Basispeak auftretende Fragment-Ion $\text{CH}_3\text{CHCSCH}_3^{1+}$ bei $m/z = 87$ für die in Formel **11** angegebene Additionsrichtung.

Unter identischen Bedingungen vereinigt sich **1c** mit *trans*-1-Propenyl-*n*-propylether in langsamerer Reaktion zu 80% öligem **12**, das wie **11** im Massenspektrum das Schlüsselfragment-Ion $\text{CH}_3\text{CHCSCH}_3^{1+}$ als Basispeak bei $m/z = 87$ aufweist. Interessanterweise bietet das ^{13}C -NMR-Spektrum des Öls im Bereich der intensiven Signale von **12** – insbesondere von C-6, OCH₂, C-4 und C-1 – noch Resonanzen auf der Tieffeldseite mit relativen Intensitäten von etwa 9%, die vermutlich dem stereoisomeren *trans*-Addukt entstammen. Eine Trennung des öligen

Gemisches durch analytische HPLC unter Verwendung von Normal- und Umkehrphasen-Säulen scheidet jedoch wegen Zersetzung auf der stationären Phase.

Die Konfiguration von **12** ist wiederum aus den NMR-Daten ableitbar. So folgt die *trans*-Stellung von 5-H und 6-H aus dem Vergleich der ^1H - ^1H -Kopplungskonstante $^3J = 2.10$ mit der analogen von **10** (3.00 Hz), und die fast übereinstimmenden ^{13}C -Resonanzen der Thiollactonkohlenstoffe C-3 in **11** und **12** resultieren aus der gleichen Konfiguration an C-5, woraus sich die *endo*-Stellung der 5-Propoxygruppe in **12** ergibt.

Auch Styrol cycloaddiert bei 20°C an **1a** und **1c** unter regiospezifischer Bildung der NMR-spektroskopisch einheitlichen 1:1-Addukte **13** (72%) bzw. **14** (87%). Daß sich in beiden Addukten die Phenylgruppe jeweils in der *endo*-5-Stellung befindet, belegen in den ^{13}C -NMR-Spektren die Größen der vicinalen Kopplungen zwischen 5-H und C-3, die mit $^3J_{\text{CH}} = 9.1$ (**13**) bzw. 7.9 Hz (**14**) wie in den *endo*-Addukten **6**, **10** und **11** die Thiollactonkohlenstoff-Resonanzen zu Dubletts aufspalten.

Im Falle einer umgekehrten Additionsrichtung in den Cycloaddukten **13** und **14** würde man für die C-3-Resonanz zwar ein Triplett erwarten, jedoch könnte zufällig der Diederwinkel zwischen *endo*-5-H und C-3 nahe 90° liegen, und dann wäre diese Kopplung fast Null, was für C-3 ebenfalls eine Dublett-Aufspaltung zur Folge hätte.

Um diese Möglichkeit auszuschließen, leiteten wir die exakte Regiochemie am Beispiel von **14** durch Ermittlung der C-C-Konnektivitäten aus den ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten eines eindimensionalen ^{13}C -NMR-Spektrums mit INADEQUATE-Pulsfolge²⁶⁾ ab. Dabei zeigt beispielsweise der Brückenkopfkohlenstoff C-4 neben den Kopplungen zu C-3 und CCl_3CO noch die direkte Kopplung zu C-5 mit $J_{\text{C}4,\text{C}5} = 31.1$, während die Resonanzlage von C-5 durch die direkten Kopplungen mit C-4 und C-6 sowie mit dem Phenyl-*s*-C ($J_{\text{C}5,\text{Ph}} = 46.4$ Hz) eindeutig identifizierbar ist. Die daraus resultierenden Konnektivitäten C-3-C-4-C-5(Ph)-C-6 sind mit der in **14** skizzierten Regiochemie bestens in Einklang.

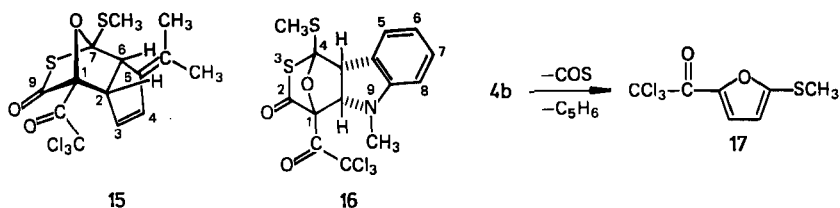
Der elektronenstoßinduzierte Zerfall der Addukte **8**, **9**, **11**–**14** liefert im Massenspektrometer unter anderem die Schlüsselfragment-Ionen $\text{CH}_3\text{SCS}^{1+}$ und $\text{CH}_3\text{SCO}^{1+}$ bei $m/z = 91$ bzw. 75. Auch alle weiteren spektroskopischen Daten stimmen mit den beschriebenen Konstitutionen überein (s. Exp. Teil). Die auf der Basis der FMO- und PMO-Theorie vorhergesagten Additionsrichtungen sind ohne Ausnahme in den Addukten **3a**, **8**–**14** experimentell realisiert worden; dies spricht für die Leistungsfähigkeit solcher theoretischer Betrachtungen.

2.3.3 Cycloadditionen von **1c** an 6,6-Dimethylfulven und 1-Methylindol

Prinzipiell können Fulvene als 2π -, 4π - oder 6π -System an Cycloadditionen teilnehmen, wobei im Falle der Reaktion mit 1,3-Dipolen nach den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie²⁷⁾ eine $[\pi_4s + \pi_2s]$ - oder $[\pi_6s + \pi_4s]$ -Cycloaddition als konzertierter thermischer Prozeß erlaubt wäre. Nach Aussage der FMO-Theorie unterliegen solche Cycloadditionen von **1** wiederum einer LU(1)-HO(Fulven)-Grenzorbitalkontrolle, und die Periselectivität ergibt sich aus der Tatsache, daß im HOMO des 6,6-Dimethylfulvens die Koeffizienten in 5- und 6-Stellung den Wert Null aufweisen (Tab. 1). Folglich ist sowohl eine $[\pi_4s + \pi_2s]$ -Cycloaddition an die exocyclische CC-Doppelbindung als auch eine $[\pi_6s + \pi_4s]$ -Cycloaddition über die 1,6-Stellung in erster Näherung auszuschließen. Dagegen wäre eine

[3 + 2]-Cycloaddition an die endocyclische 1,2-Doppelbindung des 6,6-Dimethylfulvens durchaus zu erwarten, da nicht nur die Koeffizienten im HOMO an diesen Reaktionszentren von Null verschieden sind, sondern auch die korrekten Vorzeichen aufweisen. Da im HOMO des 6,6-Dimethylfulvens der Koeffizient $c_1 > c_2$ und im LUMO von **1c** $c_2 > c_5^{2)}$ ist, sollten im Zuge der [3 + 2]-Cycloaddition die neuen σ -Bindungen zwischen der 1-Stellung des Fulvens und der 2-Position von **1c** bzw. der 2- und 5-Stellung (**1c**) unter regiospezifischer Bildung eines Primäraddukts vom Typ **15** ausgebildet werden.

Tatsächlich liefert die Umsetzung von **1c** mit 6,6-Dimethylfulven bei 20°C 74% kristallisiertes, einheitliches 1:1-Addukt **15**, das im IR-Spektrum C=O-Banden bei 1753 und 1711 sowie eine C=C-Valenzschwingung bei 1655 cm^{-1} , die einer isolierten CC-Doppelbindung entspricht, aufweist.



Schon das verbreiterte AB-Spinsystem bei $\delta = 3.49$ und 3.70 mit $^3J = 9.0$ Hz im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **15** belegt, daß die Cycloaddition tatsächlich an einer endocyclischen CC-Doppelbindung des 6,6-Dimethylfulvens stattgefunden hat. Die Regiochemie folgt zweifelsfrei aus dem eindimensionalen $^{13}\text{C-INADEQUATE-NMR}$ -Spektrum (Abb. 1). Wiederkehrende $^{13}\text{C-}^{13}\text{C}$ -Kopplungsbeträge zeigen die C-C-Verknüpfung $\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}=\text{}$ und damit die Konstitution **15**. Auch weitere Kopplungsbeträge bestätigen Formel **15**, deren skizzierte Regiochemie mit der theoretischen Aussage bestens übereinstimmt. Die *endo*-Konfiguration ergibt sich aus der verhältnismäßig großen Kopplung ($^3J_{\text{CH}} = 5.9$ Hz) zwischen dem Thiollactonkohlenstoff C-9 und dem *exo*-2-H im ^1H -gekoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **15**.

Als Besonderheit bietet das $^{13}\text{C-INADEQUATE-NMR}$ -Spektrum außer den direkten Kopplungen noch eine geminale Kopplung von $^2J_{\text{C-1,CCl}_3} = 18.3$ Hz zwischen dem Brückenkopf-C-1 und dem Kohlenstoff der Trichlormethylgruppe. – Wie dieses und weitere Beispiele demonstrieren, ist die INADEQUATE-Pulsfolge für den Organiker eine elegante, aussagekräftige und damit wertvolle $^{13}\text{C-NMR}$ -Methode zur Unterscheidung von konstitutionsisomeren Verbindungen^{20,28)}.

Eine analoge Additionsrichtung wie in **15**, jedoch mit *exo*-Konfiguration im Cycloaddukt, wurde jüngst auch bei der [3 + 2]-Cycloaddition von mesoionischen 1,3-Dithiol-4-onen an Fulvene beobachtet²⁹⁾. In Übereinstimmung mit PMO-theoretischen Rechnungen cycloaddieren auch 1,3-Oxazolium-5-olate (Münchnone) an die 1,2-Stellung von in 6-Position substituierten Fulvenen^{30,31)}. Demgegenüber wurden mit 1,2,3,4-tetrasubstituierten Fulvenen und einem Münchnon [3 + 2]-Cycloadditionen an die exocyclische 5,6-Doppelbindung von Fulvenen erzielt³²⁾.

Aufgrund der relativ kleinen Energiedifferenz von $\Delta E = 6.16$ eV zwischen den wechselwirkenden LU(**1c**)-HO(1-Methylindol)-Grenzorbitalen sowie der in Ab-

schnitt 2.3.1. abgeleiteten Regiochemie läßt die FMO-Theorie für die Reaktion des mesoionischen 1,3-Oxathiol-4-ons **1c** mit 1-Methylindol eine rasche und regioselektive Bildung des Primäraddukts von Typ **16** erwarten.

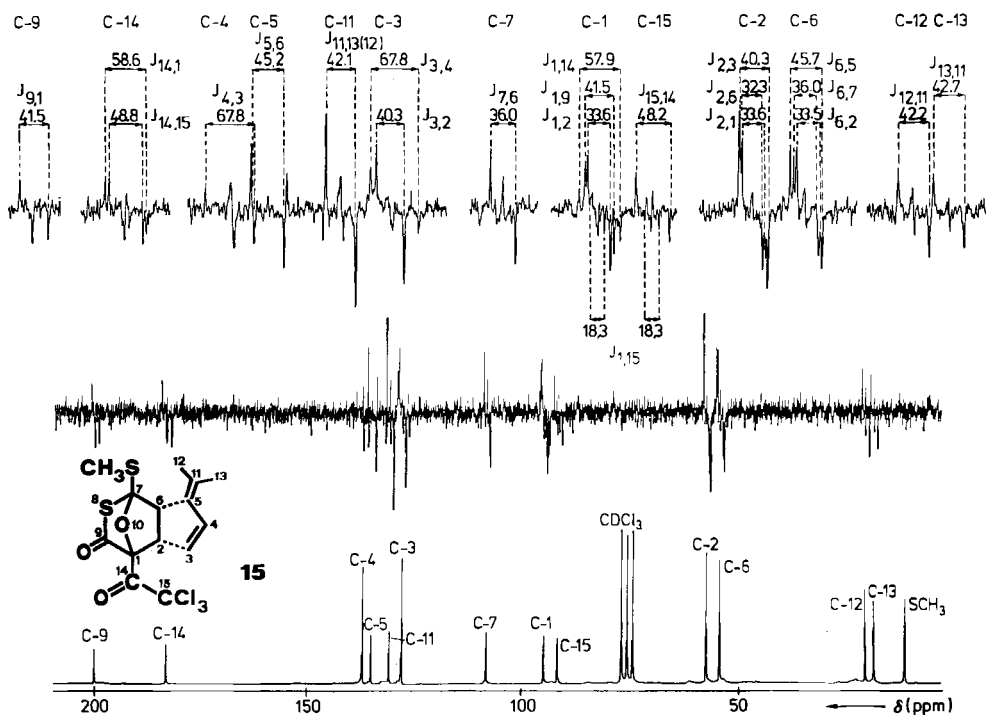


Abb. 1. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (25 MHz) von **15** in CDCl_3 . Unten: konventionelles Spektrum (73000 Durchgänge). Mitte: eindimensionales ^{13}C -INADEQUATE-NMR-Spektrum nach der Wartezeit $\tau = 1/4 J$ ($J = 38$ Hz, 80896 Durchgänge, Gesamtmeßzeit 90 h). Oben: Ausschnitte aus dem gedehnten ^{13}C -INADEQUATE-NMR-Spektrum mit Zuordnungen und relevanten ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten

Versetzt man die Suspension aus **1c** und Dichlormethan bei -30°C mit 1.1 Moläquiv. 1-Methylindol, so bildet sich ab -10°C eine klare, gelborangefarbene Lösung, aus der nach Zusatz von *n*-Pentan und Kühlung auf -25°C 64% gelbe Nadeln von **16** isolierbar sind. **16**, das nur begrenzt lagerfähig ist und sogar bei -25°C eine Farbvertiefung nach Gelborange erfährt, zeigt im ^1H -NMR-Spektrum unter anderem bei $\delta = 4.29$ und 4.54 ein AB-Spinsystem mit $^3J = 10.5$ Hz, woraus sich wie im Falle des Acenaphthylen-Addukts **6** die *endo*-Konfiguration herleitet.

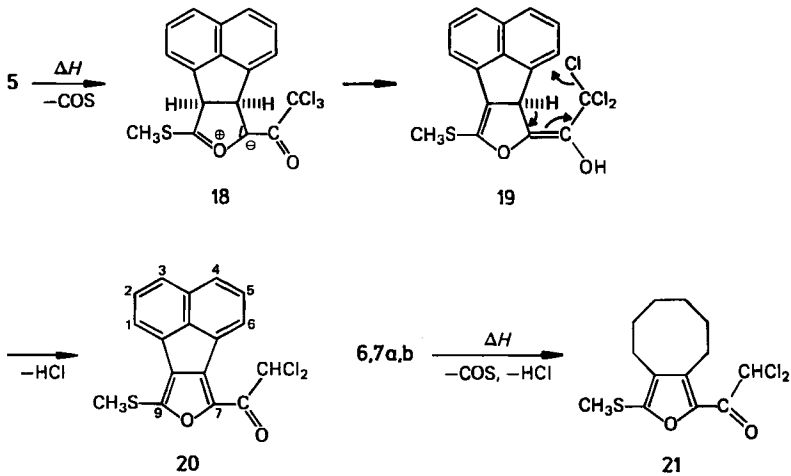
Die in Formel **16** angegebene Regiochemie, die mit der FMO-Theorie bestens in Einklang ist, folgt eindeutig aus der Überführung von **16** in **1d**. Überläßt man nämlich **16** in Dichlormethan vier Stunden bei Raumtemperatur und versetzt anschließend mit *n*-Pentan, dann fallen 49% orangefarbene Kristalle des 1,3-Oxathiol-4-ons **1d** an, das mit authentischem Material²⁾ übereinstimmt. Zum Mechanismus der **1d**-Bildung siehe Lit.²⁾

Die beobachteten strengen *endo*-Selektivitäten bei den [3 + 2]-Cycloadditionen von **1** sind Ergebnis energetisch günstiger sekundärer Grenzorbitalwechselwirkungen zwischen den Edukten.

3. Thermolysen der Addukte **4b**, **5**, **6** und **7a, b**

Schon bei der Ermittlung der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der Alken-Addukte fiel auf, daß der Zersetzungsprozeß häufig unter Gasentwicklung und anschließender Bildung einer klaren Schmelze begleitet ist. Aufgrund dieser Beobachtung untersuchten wir an einigen ausgewählten Primäraddukten das Thermolyseverhalten.

Erhitzt man das 2,5-Norbornadien-Addukt **4b** unter vermindertem Druck auf 120°C, so liefert die dünn-schichtchromatographische Aufarbeitung 9.4% öliges und leicht zersetzliches Furan-Derivat **17** als Ergebnis einer doppelten Retro-Diels-Alder-Reaktion unter Abspaltung von Cyclopentadien und Kohlenoxidsulfid. Die C=O-Bande bei 1668 cm⁻¹ im IR-Spektrum sowie das AX-Spinsystem bei $\delta = 6.40$ und 7.58 mit ³J = 3.8 Hz im ¹H-NMR-Spektrum sind mit Konstitution **17** in Einklang. Einen analogen Reaktionsverlauf fanden wir auch bei der Thermolyse des Addukts aus 2,5-Norbornadien und dem mesoionischen 1,3-Dithiol-4-on⁶⁾.



Einen völlig andersartigen Thermolyseverlauf beobachtet man dagegen beim Erhitzen des Acenaphthylen-Addukts **5** auf 175°C; hier kommt es unter COS- und HCl-Freisetzung zur überraschenden Bildung des gelben **20** (31%), das im IR-Spektrum eine C=O-Valenzschwingung bei 1670 cm⁻¹ und im Massenspektrum das Molekül-Ion bei *m/z* = 348 aufweist. Im ¹H-NMR-Spektrum von **20** erscheint neben den Resonanzen von sechs Aromaten-H und der Methylthio-gruppe noch das Singulett einer CHCl₂-Gruppe bei $\delta = 6.79$.

Die **20**-Bildung wird offensichtlich eingeleitet durch COS-Abspaltung zu einem Carbonyl-ylid **18**, das möglicherweise unter Ladungsausgleich eine Protonenver-

schiebung zu **19** erleidet und anschließend durch HCl-Eliminierung zum isolierten Produkt aromatisiert.

In gleicher Weise thermolysiert man das *cis*-Cycloocten-Addukt **6** oder die entsprechenden *trans*-Addukte **7a, b** bei 140°C zum Hexahydrocycloocta[*c*]furan-Derivat **21** (92 bzw. 66%), dessen Molekül-Ion im Massenspektrum bei $m/z = 306$ liegt und nur noch das Isotopenverteilungsmuster von zwei Chloratomen aufweist. Nimmt man dagegen die Thermolyse von **6** unter Normaldruck vor, so läßt sich in der Gasphase IR-spektroskopisch COS und HCl nachweisen, und die Ausbeute an **21** sinkt dann allerdings auf 46%. Auch die weiteren spektroskopischen Daten sind mit Konstitution **21** in Einklang.

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise durch den *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Thiel, Universität Wuppertal, für die Möglichkeit der Benutzung des MNDO-Rechenprogramms, dem *Hochschulrechenzentrum* für die Durchführung der Rechnungen sowie der *Bayer AG* für großzügige Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Apparative Ausstattung siehe Lit.²⁾ Wenn nicht anders erwähnt, wurden die ¹H-NMR-Spektren bei 90 MHz mit Tetramethylsilan als internem Standard und die ¹⁹F-NMR-Spektren bei 84.67 MHz mit internem CCl₃F-Standard registriert. — Schmelzpunkte: unkorrigiert. — Gaschromatographie (GC): Gerät Siemens Sichromat 1, 108 m Glaskapillarsäule (Ø 0.28 mm), Carbowax 20 M als stationäre Phase. — HPLC: Perkin Elmer Flüssig-Chromatograph Serie 3 B, mobile Phase *n*-Hexan, UV-Detektion bei $\lambda = 231$ nm. — Säulenchromatographie (SC): Kieselgel 60 (Korngröße 0.040–0.063 mm) der Fa. Merck. — Präparative DC-Platten: 2 mm Kieselgel PF_{254 + 366} der Fa. Merck. — Alle Cycloadditionen wurden unter Argon-Schutz durchgeführt. Der Reaktionsverlauf wurde entweder ¹⁹F-NMR-spektroskopisch oder mit Hilfe der analytischen DC verfolgt.

Cycloadditionen an Alkine

3,4-Dibenzoyl-2-(methylthio)-5-(trichloroacetyl)furan (3a): Nach 10 d Rühren einer Suspension aus 1.00 g (3.41 mmol) 2-(Methylthio)-5-(trichloroacetyl)-1,3-oxathiolium-4-olat (**1c**)²⁾, 1.59 g (6.80 mmol) Dibenzoylacetylen und 40 ml absol. Benzol bei Raumtemp. erhält man eine klare, blaßgelbe Lösung, die i. Vak. eingeengt wird. Kristallisation des Rückstands liefert 0.893 g (56%) farblose, flockige Kristalle mit Schmp. 178–179°C (aus Dichlormethan/*n*-Pentan). — IR (KBr): 1682, 1671 und 1640 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 60 MHz): $\delta = 2.78$ (s; 3H, SCH₃), 7.18–7.90 (m; 10H, 2C₆H₅). — MS (142°C): $m/z = 466$ (5%, M⁺), 349 (19, M⁺ – CCl₃), 321 (0.4, M⁺ – CCl₃CO), 145 (0.8, CCl₃CO⁺), 105 (100, C₆H₅CO⁺), 77 (62, C₆H₅⁺).

C₂₁H₁₃Cl₃O₄S (467.8) Ber. C 53.92 H 2.80 Gef. C 53.99 H 2.79

3-[4-(Diethylamino)-3-methyl-5-(trichloroacetyl)-2-furanyl]-1-methylindol (3b): Die Mischung aus 0.100 g (0.266 mmol) 2-(1-Methyl-3-indolyl)-5-(trichloroacetyl)-1,3-oxathiolium-4-olat (**1d**)²⁾ und 2.0 ml absol. Dichlormethan wird bei –50°C (Bad) mit 44.4 mg (0.400 mmol) 1-(Diethylamino)-1-propin versetzt. Man läßt die orangefarbene Suspension langsam auf Raumtemp. kommen, wobei ab –25°C die Reaktion unter Auflösung von **1d** und Bildung einer orangegelben Lösung einsetzt. Man engt i. Vak. ein und trennt den Rückstand durch präparative DC mit Dichlormethan. Die oberste Zone ergibt 47.6 mg (43%) orangefarbene Spieße mit Schmp. 163–163.5°C (Braunfärbung, aus Dichlormethan/*n*-Pentan). — IR

(KBr): 1627 (C=O), 1612, 1589 und 1570 cm^{-1} (C=C). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 228 (4.57), 253 (sh, 4.18), 302 (sh, 3.84), 390.4 nm (4.50). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.10 (t, J = 7.1 Hz; 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2.19 (s; 3H, CH_3), 3.40 (q, J = 7.1 Hz; 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.86 (s; 3H, NCH_3), 7.16–7.30 (m; 3H, Indol-H), 7.36 (s; 1H, Indol-2-H), 8.29–8.43 (m; 1H, Indol-4-H). – MS (135°C): m/z = 426 (12%, M^+), 391 (72, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 354 (22, $\text{M}^+ - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), 319 (100, $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), 309 (57, $\text{M}^+ - \text{CCl}_3$), 281 (11, $\text{M}^+ - \text{CCl}_3\text{CO}$), 169 (63, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}^+$), 168 (61, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}^+$), 158 (70, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}^+$), 130 (15, $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}^+$), 72 (13, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$ (427.8) Ber. C 56.16 H 4.95 N 6.55 Gef. C 56.02 H 5.01 N 6.64

Cycloadditionen an Alkene

syn-3-(Methylthio)-6-(trifluoracetyl)-12-oxa-4-thia-exo-tetracyclo[6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}]dodec-9-en-5-on (4a): 1.00 g (4.10 mmol) 2-(Methylthio)-5-(trifluoracetyl)-1,3-oxathiolium-4-olat (**1a**)³, 2.16 ml (20.0 mmol) 2,5-Norbornadien und eine Spatelspitze Hydrochinon rührt man 12 h bei Raumtemp. und engt die blaßgelbe Lösung i. Vak. ein. Den Rückstand nimmt man in 10 ml *n*-Pentan auf, trennt von ungelöstem Öl ab, kühlt auf -30°C und saugt den Niederschlag ab. Nach erneuter Tieftemperaturkristallisation erhält man 0.580 g (42%) blaßgelbe, feine Kristalle mit Schmp. $61-62^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 1768 und 1722 (C=O), 1684 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.00 (dt, 2J = 9.0, 3J = 1.5 Hz; 1H, *anti*-11-H), 1.96 (dt, 2J = 9.0, 3J = 1.5 Hz; 1H, *syn*-11-H), 1.97 (s; 3H, SCH_3), 2.32 (d, 3J = 6.75 Hz; 1H, 2-H), 2.47 (d, 3J = 6.75 Hz; 1H, 7-H), 2.63 (mc; 1H, 1-H), 2.82 (mc; 1H, 8-H), 5.70 (pseudo-t; 2H, 9-, 10-H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 13.55 (1C, SCH_3), 42.21 (1C, C-1), 43.76 (1C, C-8), 44.71 (1C, C-2), 50.59 (1C, C-7), 61.78 (1C, C-11), 96.86 (1C, C-6), 109.50 (1C, C-3), 131.10 (q, $^1J_{\text{CF}}$ = 300.0 Hz; 1C, CF_3), 139.53 (2C, C-9, -10), 182.40 (q, $^2J_{\text{CF}}$ = 40.0 Hz; 1C, COCF_3), 196.70 (1C, C-5). – $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): δ = -76.30 (s; CF_3). – MS (43°C): m/z = 210 (50%, $\text{M}^+ - \text{COS} - \text{C}_5\text{H}_6$), 141 (38, 210 – CF_3), 113 (4, $\text{C}_5\text{H}_5\text{OS}^+$), 69 (10, CF_3^+), 66 (75, C_5H_5^+), 65 (17, C_5H_5^+), 60 (34, COS^+), 43 (100); Hochauflösung $\text{C}_7\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_2\text{S}$: ber. 209.9962, gef. 209.9961.

syn-3-(Methylthio)-6-(trichloracetyl)-12-oxa-4-thia-exo-tetracyclo[6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}]dodec-9-en-5-on (4b): Nach 12 h Rühren von 1.00 g (3.41 mmol) **1c**², 2.16 ml (20.0 mmol) 2,5-Norbornadien und 40 ml absol. Benzol bei Raumtemp. liefert der Eindampfrückstand nach zweimaligem Umkristallisieren 0.810 g (62%) farblose Spieße mit Schmp. $86.5-87.5^\circ\text{C}$ (aus *n*-Pentan, ab 90°C Gasentwicklung). – IR (KBr): 1758 und 1719 (C=O), 1655 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.33 (dm, 2J = 9.6 Hz; 1H, *anti*-11-H), 2.35 (dm, 2J = 9.6 Hz; 1H, *syn*-11-H), 2.57 (s; 3H, SCH_3), 2.83 (d, 3J = 6.0 Hz; 1H, 2-H), 3.04 (d, 3J = 6.0 Hz; 1H, 7-H), 3.07 (mc; 1H, 1-H), 3.20 (mc; 1H, 8-H), 6.40 (pseudo-t; 2H, 9-, 10-H). – MS (90°C): m/z = 324 (0.5%, $\text{M}^+ - \text{COS}$), 258 (25, $\text{M}^+ - \text{COS} - \text{C}_5\text{H}_6$), 145 (3, CCl_3CO^+), 141 (100, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S}^+$), 117 (3, CCl_3^+), 113 (9, $\text{C}_5\text{H}_5\text{OS}^+$), 98 (6, $\text{C}_4\text{H}_2\text{OS}^+$), 91 (5, CH_3SCS^+), 75 (5, CH_3SCO^+), 66 (25, C_5H_6^+), 60 (20, COS^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_3\text{S}_2$ (385.7) Ber. C 40.48 H 2.88 Gef. C 40.42 H 2.79

anti-6b,7,10,10a-Tetrahydro-7-(methylthio)-10-(trichloracetyl)-9H-7,10-epoxy-8-thia-fluoranthen-9-on (5): 1.00 g (3.41 mmol) **1c**², 0.570 g (3.75 mmol) Acenaphthylen und 30 ml absol. Dichlormethan ergeben nach 18 h Rühren bei Raumtemp. und Umkristallisieren aus Dichlormethan/*n*-Pentan 0.980 g (65%) farblose Nadeln mit Zers.-P. $161-161.5^\circ\text{C}$ (ab 152°C Gelbfärbung). – IR (KBr): 1755 und 1716 (C=O), 1602 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.57 (s; 3H, SCH_3), 4.80 und 5.00 (AB, 3J = 9.0 Hz; 2H, *exo*-6b-H, *exo*-10a-H), 7.33–7.97 (m; 6H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 13.93 (1C, SCH_3), 57.69 (1C, C-6b), 61.51 (1C, C-10a), 93.08 (1C, C-10), 96.63 (1C, CCl_3), 109.34 (1C, C-7), 120.19, 129.67 (2C, C-1, -6), 125.21, 125.35 (2C, C-2, -5), 127.73, 128.54 (2C, C-3, -4), 131.56 (1C, C-3a), 136.09, 139.21 (2C, C-6a, -10b), 140.40 (1C, C-10c), 181.71 (1C, CCl_3CO), 195.21

(1 C, C-9). — MS (112°C): $m/z = 444$ (12%, M^+), 309 (11, $C_{15}H_8Cl_3O^+$), 211 (17, $C_{14}H_{11}S^+$), 192 (17, $C_{14}H_8O^+$), 164 (27, $C_{13}H_8^+$), 152 (100, $C_{12}H_8^+$), 117 (3, CCl_3^+), 91 (50, CH_3SCS^+), 75 (18, CH_3SCO^+), 60 (4, COS^+).

$C_{18}H_{11}Cl_3O_3S_2$ (445.8) Ber. C 48.50 H 2.49 Gef. C 48.53 H 2.49

10-(Methylthio)-1-(trichloroacetyl)-13-oxa-11-thia-endo-2-endo-9-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]tridecan-12-on (6): Zu 1.00 g (3.41 mmol) **1c**²⁾ in 30 ml absol. Dichlormethan tropft man bei Raumtemp. 0.561 g (5.10 mmol) *cis*-Cycloocten, engt nach 1 h i. Vak. ein und kristallisiert den blaßgelben Rückstand zweimal aus Dichlormethan/*n*-Pentan zu 0.650 g (47%) farblosen Würfeln mit Zers.-P. 118.5–119°C (Gasentwicklung) um. — IR (KBr): 1757 und 1722 cm^{-1} (C=O). — ¹H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.12$ –1.95 (m; 12H, 6CH₂), 2.08–2.80 (m; 2H, 2-, 9-H), 2.45 (s; 3H, SCH₃). — ¹³C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 13.47$ (q, ¹ $J_{CH} = 141.6$ Hz; 1 C, SCH₃), 24.33, 25.87 (2 C), 26.18, 29.76, 30.31 (6 C, C-3 bis C-8), 49.39 (dm, ¹ $J_{CH} = 52.7$ Hz; 1 C, C-9), 51.82 (dm, ¹ $J_{CH} = 46.6$ Hz; 1 C, C-2), 93.36 (s; 1 C, CCl₃), 96.44 (m; 1 C, C-1), 110.56 (m; 1 C, C-10), 181.16 (d, ³ $J_{CH} = 3.1$ Hz; 1 C, CCl₃CO), 196.26 (d, ³ $J_{CH} = 7.2$ Hz; 1 C, C-12). — MS (92°C): $m/z = 342$ (4%, $M^+ - COS$), 295 (86, 342 – CH₃S), 225 (23, $M^+ - COS - CCl_3$), 197 (68), 121 (100), 119 (41), 117 (9, CCl_3^+), 91 (50, CH_3SCS^+), 79 (50), 75 (36, CH_3SCO^+), 60 (5, COS^+).

$C_{14}H_{17}Cl_3O_3S_2$ (403.8) Ber. C 41.64 H 4.24 Gef. C 41.55 H 4.19

10-(Methylthio)-1-(trichloroacetyl)-13-oxa-11-thia-exo-2-endo-9-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]tridecan-12-on (7a) und 10-(Methylthio)-1-(trichloroacetyl)-13-oxa-11-thia-endo-2-exo-9-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]tridecan-12-on (7b): Analog erhält man aus 0.500 g (1.70 mmol) **1c**²⁾ und 0.206 g (1.87 mmol) *trans*-Cycloocten in 10 ml absol. Dichlormethan (0.5 h, 20°C) nach Kristallisation aus *n*-Pentan 0.550 g (80%) farblose, verwachsene Kristalle mit Schmp. 80–81°C (ab ca. 102°C Gasentwicklung unter Bildung einer klaren Schmelze). Trotz des scharfen Schmp. zeigt das laut DC einheitliche Produkt im analytischen HPLC-Diagramm (Hibar Fertigsäule RT 125-4 mit stationärer Phase LiChrosorb Si 60, 5 μm , Fa. Merck, Strömungsgeschwindigkeit 0.4 ml/min) zwei Peaks mit den Kapazitätsverhältnissen $k' = 2.52$ und 2.87 (Auflösung 1.21) im Flächenverhältnis 32:68 (7a:7b). Bei Reaktionsführung im Lösungsmittel Benzol ändert sich das 7a:7b-Produktverhältnis drastisch (70:30). — 7a, b: IR (KBr): 1755 und 1716 (C=O); intensive Banden bei 1052, 693 cm^{-1} . — UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 211 (3.77), 231 nm (3.77). — ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.77$ –1.50 (m; 12H, 6CH₂), 1.58–2.70 (m; 2H, 2-, 9-H), 2.07 (s; 3H, SCH₃). — ¹³C{¹H}-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 22.02$, 22.87, 23.81, 24.48, 26.40 (2 C), 26.52, 26.75, 29.63, 30.73, 31.50, 32.74 (12 C, C-3 bis C-8); 7a: $\delta = 13.71$ (1 C, SCH₃), 49.95 (1 C, C-9), 55.50 (1 C, C-2), 93.77 (1 C, CCl₃), 96.57 (1 C, C-1), 109.60 (1 C, C-10), 180.75 (1 C, CCl₃CO), 197.30 (1 C, C-12); 7b: $\delta = 13.94$ (1 C, SCH₃), 48.45 (1 C, C-9), 55.37 (1 C, C-2), 93.77 (1 C, CCl₃), 98.70 (1 C, C-1), 110.06 (1 C, C-10), 178.47 (1 C, CCl₃CO), 196.12 (1 C, C-12). — MS (75°C): $m/z = 342$ (33%, $M^+ - COS$), 225 (100, $M^+ - COS - CCl_3$), 117 (4, CCl_3^+), 91 (24, CH_3SCS^+), 79 (25), 75 (20, CH_3SCO^+), 60 (7, COS^+).

$C_{14}H_{17}Cl_3O_3S_2$ (403.8) Ber. C 41.64 H 4.24 Gef. C 41.60 H 4.15

Bestimmung der Konkurrenzkonstante für die Reaktion von **1c** mit *cis*- und *trans*-Cycloocten: Zur gerührten Suspension aus 0.100 g (0.341 mmol) **1c**²⁾ und 2.0 ml absol. Benzol tropft man bei Raumtemp. ein Gemisch aus 9.35420 g *cis*- und 0.19110 g *trans*-Cycloocten, wobei rasch eine klare, blaßgelbe Lösung entsteht, die man nach 18 h i. Vak. einengt. Den farblosen, öligen Rückstand unterwirft man einer präparativen DC mit Hexan/Essigester (95:5), eluiert die Produktzone ($R_F = 0.72$ –0.73) mit Benzol und ermittelt die Zusammensetzung durch analytische HPLC mit einer Silica-A-Säule (25 cm \times 0.26 cm, Fa. Perkin Elmer) bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1.5 ml/min. Unter Berücksichtigung des

Flächenfaktors $f(6/7\mathbf{a}, \mathbf{b}) = 1.043$ ergibt sich aus vier Bestimmungen eine Produktzusammensetzung von 99.3005% $7\mathbf{a}, \mathbf{b}$ ($R_F = 12.65$ und 14.57) und 0.6995% 6 ($R_F = 11.32$ min). Die Berechnung der Konkurrenzkonstante erfolgte nach dem Gesetz pseudoerster Reaktionsordnung für Parallelreaktionen nach der Gleichung $K_{t/c} = [\lg[t\text{-CO}] - \lg([t\text{-CO}] - [7\mathbf{a}, \mathbf{b}])]/[\lg[c\text{-CO}] - \lg([c\text{-CO}] - [6])]$, wobei $[t\text{-CO}]$ und $[c\text{-CO}]$ die Anfangskonzentrationen von *trans*- bzw. *cis*-Cycloocten sowie $[7\mathbf{a}, \mathbf{b}]$ und $[6]$ die entsprechenden Adduktkonzentrationen bedeuten. Unter der Annahme quantitativer Umsetzung liefert obige Beziehung $K_{t/c} = 7730$.

Ermittlung der Stereospezifität der Reaktion von 1c mit cis- und trans-Cycloocten: Analog setzt man $1\mathbf{c}^2$ in Gegenwart von 5.0 Moläquiv. reinstem *cis*- bzw. *trans*-Cycloocten (Reinheit nach GC > 99.9%) in Benzol um, reinigt die Addukte wie oben beschrieben durch DC vor und ermittelt durch HPLC die Produktzusammensetzung sowie die analytische Nachweisgrenze für das entsprechende andere Isomere. Im Falle der Reaktion mit *trans*-Cycloocten bietet das Chromatogramm nur die Peaks für $7\mathbf{a}$ und \mathbf{b} im 70:30-Verhältnis. Durch Zusatz von reinem 6 zu dieser Mischung wird eine Nachweisgrenze von 0.06% 6 in $7\mathbf{a}, \mathbf{b}$ gefunden. Bei der analogen Umsetzung mit *cis*-Cycloocten zeigt das Diagramm lediglich den Peak für 6 ; hier beträgt die ermittelte Nachweisgrenze 1.0% $7\mathbf{a}, \mathbf{b}$ in 6 . Dieser relativ schlechte Wert ist wohl darauf zurückzuführen, daß es sich bei $7\mathbf{a}, \mathbf{b}$ um zwei aufgetrennte Isomere handelt, deren Signale in den auslaufenden Fuß des Signals von 6 fallen. Aus den ermittelten analytischen Nachweisgrenzen errechnen sich die Stereospezifitäten $6 > 99.0\%$ und $7\mathbf{a}, \mathbf{b} > 99.94\%$, und damit erhält man für die Differenzen der freien Aktivierungsenthalpien $\Delta\Delta G^\ddagger = -RT \cdot \lg(\text{Nachweisgrenze/Stereospezifität}) > 2.76$ bzw. > 4.45 kcal \cdot mol $^{-1}$ sowie für $k_{\text{Cycl}}/k_{\text{Rot}} > 99$ (6) bzw. > 1666 ($7\mathbf{a}, \mathbf{b}$).

5,5-Dimethoxy-1-(methylthio)-4-(trichloroacetyl)-7-oxa-2-thiabicyclo[2.2.1]heptan-3-on (8): Die Mischung aus 0.500 g (1.70 mmol) $1\mathbf{c}^2$ und 10 ml absol. Dichlormethan versetzt man bei 20°C während 5 min mit 0.300 g (3.41 mmol) 1,1-Dimethoxyethen³³, rührt die blaßgelbe Lösung 1 h und kristallisiert den Eindampfdruckstand zweimal aus *n*-Pentan zu 0.318 g (49%) farblosen Nadeln mit Schmp. 91–91.5°C um. – IR (KBr): 1762 und 1724 cm $^{-1}$ (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.98$ (s; 3H, SCH₃), 2.33, 2.43 (AB, $^2J = 12.4$ Hz; 2H, CH₂-6), 2.65 (s; 3H, OCH₃), 3.40 (s; 3H, OCH₃); in CDCl₃ erscheint die CH₂-Gruppe als s bei $\delta = 2.72$. – MS (78°C): $m/z = 320$ (2.5%, M $^+$ – COS), 289 (5, M $^+$ – CH₃SCS), 179 (85), 131 (49), 117 (9, CCl₃ ‡), 91 (100, CH₃SCS $^+$), 75 (30, CH₃SCO $^+$), 73 (49, CH₂CSCH ‡).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_5\text{S}_2$ (381.7) Ber. C 31.47 H 2.91 Gef. C 31.43 H 2.86

endo-5-Ethoxy-1-(methylthio)-4-(trifluoroacetyl)-7-oxa-2-thiabicyclo[2.2.1]heptan-3-on (9): Bei –20°C (Bad) versetzt man 1.00 g (4.10 mmol) $1\mathbf{a}^3$ mit 20 ml frisch dest. Ethylvinylether und läßt die gerührte Suspension innerhalb von 15 min auf 10°C kommen, wobei Reaktion unter Bildung einer farblosen Lösung eintritt. Nach weiteren 15 min engt man i. Vak. zu 1.294 g (100%) farblosen Kristallen mit Schmp. 46–48.5°C ein. Laut $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum liegt ein 93:7-Isomerenmisch vor, dessen Hauptkomponente 9 entspricht. Eine Trennung scheitert an der leichten Zersetzung der Kristalle, die bei Raumtemp. innerhalb weniger Tage zerfließen; unterhalb –25°C sind sie einige Zeit lagerfähig. – IR (CCl₄): 1770, 1733 und 1709 cm $^{-1}$ (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 1.22$ (t, $^3J = 6.9$ Hz; 3H, OCH₂CH₃), 2.45 (s; 3H, SCH₃), 2.32–2.88 (AB von ABX, $^2J_{\text{AB}} = 12.9$ Hz, nur 1 Subspektrum identifizierbar; 2H, CH₂-6), 3.53, 3.63 (2 q, $^3J = 6.9$ Hz; 2H, OCH₂CH₃), 4.28–4.41 (X von ABX; 1H, *exo*-5-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, ^1H -rauschentkoppelt, kursive Multiplizitäten beziehen sich auf das ^1H -teilentkoppelte Spektrum): $\delta = 13.07$ (s, q; 1 C, SCH₃), 14.73 (s, q, 1 C, OCH₂CH₃), 47.34 (s, t; 1 C, C-6), 67.14 (s, t; 1 C, OCH₂CH₃), 77.70 (s, d; 1 C,

C-5), 95.55 (s, s; 1 C, C-4), 105.08 (s, s; 1 C, C-1), 114.69 (q, q, $^1J_{CF} = 291.5$ Hz; 1 C, CF₃), 182.68 (q, q, $^2J_{CF} = 38.6$ Hz; 1 C, CF₃CO), 194.11 (s, s; 1 C, C-3). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl₃, externer CCl₃F-Standard): $\delta = -74.0$ (s; CF₃). — MS: $m/z = 316$ (0.2%, M⁺), 256 (40, M⁺ - COS), 211 (76, M⁺ - COS - OC₂H₅), 209 (22, M⁺ - COS - SCH₃), 165 (71), 163 (16, M⁺ - COS - C₂H₅OH - SCH₃), 105 (60, CH₂C(S)SCH₃), 91 (79, CH₃SCS⁺), 75 (40, CH₃SCO⁺), 73 (100, CH₂C(S)SCH₃), 69 (16, CF₃⁺).

C₁₀H₁₁F₃O₄S₂ (316.3) Ber. C 37.97 H 3.51 Molekülmasse 316.0051

Gef. C 38.25 H 3.62 Molekülmasse 316.0045 (MS)

1-(tert-Butylthio)-endo-5-ethoxy-4-(trifluoracetyl)-7-oxa-2-thiabicyclo[2.2.1]heptan-3-on (**10**): Analog setzen sich 1.84 g (6.43 mmol) 2-(tert-Butylthio)-5-(trifluoracetyl)-1,3-oxathiolium-4-olat (**1b**)³⁾ und 20 ml Ethylvinylether zu 2.30 g (100%) farblosen, empfindlichen Kristallen mit Roh-Schmp. 67.5–68°C um, die nach Umkristallisieren aus absol. Petrolether Schmp. 74–76°C zeigen. Laut $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum besteht das Rohprodukt aus einem 97:3-Isomergemisch mit **10** als Hauptkomponente. — IR (CCl₄): 1771, 1736 und 1711 (C=O); intensive Banden bei 1220, 1172, 1120, 1013, 875 cm⁻¹. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 1.17$ (t, $^3J = 7.2$ Hz; 3H, OCH₂CH₃), 1.56 (s; 9H, C(CH₃)₃), 2.45, 2.63 (AB von ABX, $^2J_{AB} = 12.8$ Hz; 2H, CH₂-6), 3.59, 3.69 (2 q, $^3J = 7.2$ Hz; 2H, OCH₂CH₃), 4.33 (X von ABX, $^3J_{AX} = 9.0$, $^3J_{BX} = 3.0$ Hz; 1H, *exo*-5-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C₆D₆): $\delta = 14.88$ (qt, $^1J_{CH} = 126.3$, $^2J_{CH} = 2.6$ Hz; 1 C, OCH₂CH₃), 31.76 (q, sept, $^1J_{CH} = 127.7$, $^3J_{CH} = 4.5$ Hz; 3 C, SC(CH₃)₃), 49.42 (t, $^1J_{CH} = 139.3$ Hz; 1 C, C-6), 49.85 (Dezett, $^2J_{CH} = 4.1$ Hz; 1 C, SC(CH₃)₃), 67.13 (tq, $^1J_{CH} = 143.0$, $^2J_{CH} = 4.4$ Hz; 1 C, OCH₂CH₃), 76.07 (dt, $^1J_{CH} = 157.0$, $^2J_{CH} = 3.1$ Hz; 1 C, C-5), 95.68 (d, $^2J_{CH} = 1.2$ Hz; 1 C, C-4), 103.82 (X von ABX; 1 C, C-1), 114.55 (q, $^1J_{CF} = 291.7$ Hz; 1 C, CF₃), 182.81 (dq, $^3J_{CH} = 2.5$, $^2J_{CF} = 38.3$ Hz; 1 C, CF₃CO), 194.69 (d, $^3J_{CH} = 5.5$ Hz; 1 C, C-3). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl₃, externer Standard): $\delta = -74.0$ (s; CF₃). — MS: $m/z = 298$ (1%, M⁺ - COS), 69 (5, CF₃⁺), 57 (100, C₄H₉⁺), 41 (21, C₃H₇⁺); Hochoflösung von M⁺ - COS, C₁₂H₁₇F₃O₃S: ber. 298.0851, gef. 298.0841.

C₁₃H₁₇F₃O₄S₂ (358.4) Ber. C 43.57 H 4.78 Gef. C 43.55 H 4.81

endo-6-Methyl-1-(methylthio)-endo-5-propoxy-4-(trichloracetyl)-7-oxa-2-thiabicyclo[2.2.1]heptan-3-on (**11**): Aus 0.500 g (1.70 mmol) **1c**²⁾, 10 ml absol. Dichlormethan und 0.187 g (1.87 mmol) *cis*-1-Propenyl-*n*-propylether²⁵⁾ (Reinheit nach GC > 98%; 1 h, 20°C) erhält man nach SC mit Hexan/Essigester (4:1) 0.660 g blaßgelbes Öl ($R_F = 0.88$), das nach zweimaliger Umkristallisation aus Hexan 0.430 g (64%) farblose Spießle mit Zers.-P. 63.5–64°C ergibt. — IR (KBr): 1752 und 1714 (C=O); intensive Banden bei 1026, 700 cm⁻¹. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 0.92$ (t, $^3J = 6.75$ Hz; 3H, OCH₂CH₂CH₃), 1.13 (d, $^3J = 6.75$ Hz; 3H, 6-CH₃), 1.60 (qdd, $^3J = 6.75$, $^3J = 6.45$, $^3J = 6.45$ Hz; 2H, OCH₂CH₂CH₃), 2.42 (s; 3H, SCH₃), 2.60 (dq, $^3J = 9.0$, $^3J = 6.75$ Hz; 1H, 6-H), 3.48 (dt, $^2J = 9.0$, $^3J = 6.45$ Hz; 1H, OCH₂), 3.82 (dt, $^2J = 9.0$, $^3J = 6.45$ Hz; 1H, OCH₂), 4.19 (d, $^3J = 9.0$ Hz; 1H, 5-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 10.56$ (qm, $^1J_{CH} = 133.7$ Hz; 1 C, 6-CH₃), 11.93 (qm, $^1J_{CH} = 135.0$ Hz; 1 C, OCH₂CH₂CH₃), 13.23 (q, $^1J_{CH} = 143.3$ Hz; 1 C, SCH₃), 23.05 (m; 1 C, OCH₂CH₂CH₃), 48.19 (ddq, $^1J_{CH} = 137.0$, $^2J_{CH} = 6.2$, $^2J_{CH} = 3.1$ Hz; 1 C, C-6), 74.62 (m; 1 C, OCH₂), 81.88 (m; 1 C, C-5), 93.34 (s; 1 C, CCl₃), 97.00 (d, $^2J_{CH} = 2.1$ Hz; 1 C, C-4), 109.68 (m; 1 C, C-1), 181.45 (d, $^3J_{CH} = 2.3$ Hz; 1 C, CCl₃CO), 194.60 (d, $^3J_{CH} = 5.2$ Hz; 1 C, C-3). — MS (45°C): $m/z = 332$ (5%, M⁺ - COS), 273 (7, M⁺ - COS - C₃H₇O), 128 (18, 273 - CCl₃CO), 119 (50), 117 (5, CCl₃⁺), 91 (65, CH₃SCS⁺), 87 (100, CH₃CHC(S)CH₃⁺), 75 (39, CH₃SCO⁺), 60 (5, COS⁺).

C₁₂H₁₅Cl₃O₄S₂ (393.8) Ber. C 36.60 H 3.84 Gef. C 36.58 H 3.82

exo-6-Methyl-1-(methylthio)-endo-5-propoxy-4-(trichloracetyl)-7-oxa-2-thiabicyclo[2.2.1]heptan-3-on (**12**): 0.500 g (1.70 mmol) **1c**²⁾, 0.187 g (1.87 mmol) *trans*-1-Propenyl-*n*-

propylether²⁵⁾ und 10 ml absol. Dichlormethan (5 h, 20°C) liefern nach Trennung durch SC mit Hexan/Essigester (4:1) 0.533 g (80%) blaßgelbes Öl ($R_F = 0.87$). — IR (Film): 1756 und 1726 (C=O); intensive Banden bei 1097, 1031, 689 cm^{-1} . — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.92$ (t, ³J = 6.75 Hz; 3H, OCH₂CH₂CH₃), 1.28 (d, ³J = 7.50 Hz; 3H, 6-CH₃), 1.61 (qdd, ³J = 6.75, ³J = 6.60, ³J = 6.60 Hz; 2H, OCH₂CH₂CH₃), 2.43 (s; 3H, SCH₃), 2.82 (qd, ³J = 7.50, ³J = 2.10 Hz; 1H, 6-H), 3.52 (dt, ²J = 9.0, ³J = 6.60 Hz; 1H, OCH₂), 3.75 (dt, ²J = 9.0, ³J = 6.60 Hz; 1H, OCH₂), 3.82 (d, ³J = 2.10 Hz; 1H, 5-H). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = 10.43$ (1 C, 6-CH₃), 13.36 (1 C, SCH₃), 17.65 (1 C, OCH₂CH₂CH₃), 22.93 (1 C, OCH₂CH₂CH₃), 53.31 (1 C, C-6), 73.93 (1 C, OCH₂), 88.49 (1 C, C-5), 93.37 (1 C, CCl₃), 95.97 (1 C, C-4), 108.24 (1 C, C-1), 180.66 (1 C, CCl₃CO), 194.23 (1 C, C-3). — MS (30°C): $m/z = 332$ (3%, M⁺ - COS), 273 (17, M⁺ - COS - C₃H₇O), 145 (5, CCl₃CO⁺), 128 (21, 273 - CCl₃CO), 119 (37), 117 (5, CCl₃⁺), 91 (49, CH₃SCS⁺), 87 (100), 75 (37, CH₃SCO⁺), 60 (9, COS⁺); Hochoauflösung von M⁺ - COS, C₁₁H₁₅Cl₃O₃S; ber. 331.9808, gef. 331.9797.

C₁₂H₁₅Cl₃O₄S₂ (393.8) Ber. C 36.60 H 3.84 Gef. C 36.62 H 3.80

1-(Methylthio)-endo-5-phenyl-4-(trifluoracetyl)-7-oxa-2-thiabicyclo[2.2.1]heptan-3-on (13): 0.500 g (2.05 mmol) **1a**³⁾, 0.260 g (2.50 mmol) frisch dest. Styrol, eine Spatelspitze Hydrochinon und 20 ml absol. Benzol (18 h, 20°C) ergeben nach Umkristallisieren aus Benzol/*n*-Pentan 0.515 g (72%) farblose, feine Nadeln mit Zers.-P. 127–127.5°C (Gasentwicklung, gelbe Schmelze). — IR (KBr): 1775 und 1695 (C=O), 1602 (C=C); intensive Banden bei 1217, 1195, 1148 cm^{-1} . — ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 2.01$ (s; 3H, SCH₃), 2.25–2.68 (AB von ABX, nicht aufgelöst; 2H, CH₂-6), 3.35–3.52 (X von ABX; 1H, *exo*-5-H), 6.98–7.38 (m; 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 13.89$ (q, ¹J_{CH} = 141.7 Hz; 1 C, SCH₃), 47.06 (td, ¹J_{CH} = 138.0, ²J_{CH} = 4.8 Hz; 1 C, C-6), 47.22 (dt, ¹J_{CH} = 135.1, ²J_{CH} = 3.4 Hz; 1 C, C-5), 96.44 (d, ²J_{CH} = 6.2 Hz; 1 C, C-4), 106.32 (tq, ²J_{CH} = 3.5, ³J_{CH} = 1.1 Hz; 1 C, C-1), 117.20 (q, ¹J_{CF} = 292.1 Hz; 1 C, CF₃), 128.70 (m; 1 C, *p*-C), 128.94 (m; 2 C, 2 *o*-C), 129.56 (m; 2 C, 2 *m*-C), 133.70 (m; 1 C, *s*-C), 184.65 (q, ²J_{CF} = 38.0 Hz; 1 C, CF₃CO), 194.23 (d, ³J_{CH} = 9.1 Hz; 1 C, C-3). — ¹⁹F-NMR (C₆D₆): $\delta = -75.0$ (s; CF₃). — MS (78°C): $m/z = 348$ (0.1%, M⁺), 288 (100, M⁺ - COS), 241 (25, 288 - CH₃S), 213 (17, 288 - CH₃SCO), 176 (17, 288 - CH₃ - CF₃CO), 144 (13, M⁺ - CH₃S - CF₃CO), 104 (12, C₈H₈⁺), 91 (57, CH₃SCS⁺), 75 (51, CH₃SCO⁺), 73 (74), 69 (14, CF₃⁺), 60 (4, COS⁺).

C₁₄H₁₁F₃O₃S₂ (348.4) Ber. C 48.27 H 3.18 Gef. C 48.57 H 3.21

1-(Methylthio)-endo-5-phenyl-4-(trichloracetyl)-7-oxa-2-thiabicyclo[2.2.1]heptan-3-on (14): Analog erhält man aus 1.00 g (3.41 mmol) **1c**²⁾, 0.520 g (5.00 mmol) Styrol, etwas Hydrochinon und 10 ml absol. Benzol 1.18 g (87%) farblose, feine Kristalle mit Zers.-P. 126.5–127°C (Gasentwicklung, blaßgelbe Schmelze). — IR (KBr): 1759, 1716 sh und 1703 (C=O), 1603 (C=C); intensive Banden bei 1045, 878, 755, 724 cm^{-1} . — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.50$ (s; 3H, SCH₃), 2.87, 2.99 (AB von ABX, ²J_{AB} = 12.83 Hz; 2H, CH₂-6), 3.98 (X von ABX, ³J_{AX} = 10.46, ³J_{BX} = 6.04 Hz; 1H, *exo*-5-H), 7.23–7.53 (m; 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 25 MHz): $\delta = 14.46$ (q, ¹J_{CH} = 136.0 Hz; 1 C, SCH₃), 47.43 (td, ¹J_{CH} = 136.0, ³J_{CH} = 2.7 Hz; 1 C, C-6), 50.34 (ddd, ¹J_{CH} = 136.0, ²J_{CH} = 3.35, ²J_{CH} = 5.5 Hz; 1 C, C-5), 92.97 (s; 1 C, CCl₃), 96.29 (d, ²J_{CH} = 6.4 Hz; 1 C, C-4), 104.23 (dd, ²J_{CH} = 4.5, ²J_{CH} = 0.9 Hz; 1 C, C-1), 127.94 (m; 3 C, *p*-C, 2 *o*-C), 128.63 (m; 2 C, 2 *m*-C), 133.26 (m; 1 C, *s*-C), 179.66 (d, ³J_{CH} = 2.7 Hz; 1 C, CCl₃CO), 194.40 (d, ³J_{CH} = 7.9 Hz; 1 C, C-3). — ¹³C-INADEQUATE-NMR (1.0 g/2.0 ml CDCl₃, 10 mg Cr(acac)₃, 25 MHz, Pulsfolge: 90°(x)-τ-180°(±y)-τ-90°(x)-Δ-90°, (Φ)-Datenaufnahme, τ eingestellt für J_{CC} = 38 Hz): J_{C-1,C-6} = 36.0 (C-1); J_{C-3,C-4} = 41.5 (C-3); J_{C-4,C-3} = 42.0, J_{C-4,C-5} = 31.1, J_{C-4,CO} = 57.3 (C-4); J_{C-5,C-4} = 30.4, J_{C-5,C-6} = 35.1, J_{C-5,Ph} = 46.4 (C-5); J_{C-6,C-1} = 36.0, J_{C-6,C-5} = 35.4 (C-6); J_{CCl₃,CO} = 47.6 (CCl₃CO); J_{CO,CCl₃} = 48.2, J_{CO,C-4} = 58.0 (CCl₃CO); J_{s-C,C-5} = 46.4, J_{s-C,o-C} = 60 Hz (Aromaten-s-C). — MS (75°C):

$m/z = 336$ (37%, $M^+ - \text{COS}$), 219 (35, 336 - CCl_3), 191 (16, 336 - CCl_3CO), 145 (4, CCl_3CO^+), 137 (51), 117 (8, CCl_3^+), 115 (78), 104 (20, C_8H_8^+), 91 (100, CH_3SCS^+), 75 (53, CH_3SCO^+), 60 (8, COS^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_3\text{S}_2$ (397.7) Ber. C 42.28 H 2.79 Gef. C 42.07 H 2.84

5-Isopropyliden-7-(methylthio)-1-(trichloroacetyl)-10-oxa-8-thia-endo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-dec-3-en-9-on (15): 1.00 g (3.41 mmol) **1c**², 0.360 g (3.40 mmol) 6,6-Dimethylfulven³⁴) und 30 ml absol. Dichlormethan (2 h, 20°C) liefern nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/*n*-Pentan 1.00 g (74%) farblose, feine Kristalle mit Zers.-P. 130.5–131°C (Gasentwicklung, braune Schmelze). – IR (KBr): 1753 und 1711 (C=O), 1655 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 1.52$ (s; 3H, CH_3), 1.73 (s; 3H, CH_3), 2.07 (s, 3H, SCH_3), 3.49, 3.70 (AB, br., ³J = 9.0 Hz; 2H, *exo*-6-H, *exo*-2-H), 5.78 (dd mit Feinstruktur, ³J_{cis} = 5.7, ³J_{3-H,2-H} = 2.4 Hz; 1H, 3-H), 6.16 (dd, ³J_{cis} = 5.7, ⁴J_{4-H,2-H} = 1.5 Hz; 1H, 4-H). – ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 14.35$ (q, ¹J_{CH} = 141.6 Hz; 1C, SCH_3), 21.47 (qq, ¹J_{CH} = 126.4, ³J_{CH} = 4.7 Hz; 1C, C(CH_3)₂), 23.42 (qq, ¹J_{CH} = 126.4, ³J_{CH} = 4.3 Hz; 1C, C(CH_3)₂), 56.48 (dd, ¹J_{CH} = 141.5, ²J_{CH} = 4.2 Hz; 1C, C-6), 59.43 (ddd, ¹J_{CH} = 146.7, ³J_{CH} = 6.3, ²J_{CH} = 3.5 Hz; 1C, C-2), 93.13 (s; 1C, CCl_3), 96.23 (d, ²J_{CH} = 4.5 Hz; 1C, C-1), 108.90 (m, Feinstruktur nicht aufgelöst; 1C, C-7), 128.23 (dd, ¹J_{CH} = 180.1, ²J_{CH} = 5.3 Hz; 1C, C-3), 130.96 (qq, ²J_{CH} = 1.5, ²J_{CH} = 1.5 Hz; 1C, C=C(CH_3)₂), 135.15 (m, Feinstruktur nicht aufgelöst; 1C, C-5), 137.01 (ddd, ¹J_{CH} = 169.5, ²J_{CH} = 1.5, ³J_{CH} = 1.5 Hz; 1C, C-4), 181.32 (d, ³J_{CH} = 3.1 Hz; 1C, CCl_3CO), 197.37 (d, ³J_{CH} = 5.9 Hz; 1C, C-9). – ¹³C-INADEQUATE-NMR (0.90 g/1.5 ml CDCl_3 , 15 mg $\text{Cr}(\text{acac})_3$, 25 MHz, Pulsfolge wie bei **14**; zur Ermittlung der ¹J_{C-4,C-5} und ¹J_{C-5,C(CH₃)₂}-Werte mußten zwei INADEQUATE-Experimente mit den Wartezeiten $\tau = 1/4 J$ ($J = 38$ oder 76 Hz) durchgeführt werden): ¹J_{C-1,C-9} = 41.5, ¹J_{C-1,C-2} = 33.6, ¹J_{C-1,CO} = 57.9, ²J_{C-1,CCl₃} = 18.3 (C-1); ¹J_{C-2,C-1} = 33.6, ¹J_{C-2,C-3} = 40.2, ¹J_{C-2,C-6} = 32.3 (C-2); ¹J_{C-3,C-2} = 40.2, ¹J_{C-3,C-4} = 67.8 (C-3); ¹J_{C-4,C-3} = 67.8, ¹J_{C-4,C-5} = 58.5 (C-4); ¹J_{C-5,C-4} = 58.5, ¹J_{C-5,C-6} = 45.2, ¹J_{C-5,C(CH₃)₂} = 78 (C-5); ¹J_{C-6,C-2} = 33.5, ¹J_{C-6,C-5} = 45.7, ¹J_{C-6,C-7} = 36.0 (C-6); ¹J_{C-7,C-6} = 36.0 (C-7); ¹J_{C-9,C-1} = 41.5 (C-9); ¹J_{C(CH₃)₂,C-5} = 78, ¹J_{C(CH₃)₂,C(CH₃)₂} = 42.1 (C(CH₃)₂), ¹J_{CO,C-1} = 58.6, ¹J_{CO,CCl₃} = 48.8 (CCl_3CO), ¹J_{CCl₃,CO} = 48.2, ²J_{CCl₃,C-1} = 18.3 Hz (CCl_3CO). – MS (70°C): $m/z = 398$ (6%, M^+), 292 (2, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_3\text{S}_2^+$), 175 (3, $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{S}_2^+$), 145 (2, CCl_3CO^+), 117 (7, CCl_3^+), 106 (100, C_8H_8^+), 91 (31, CH_3SCS^+), 75 (11, CH_3SCO^+), 60 (2, COS^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}_3\text{S}_2$ (399.8) Ber. C 42.06 H 3.28 Gef. C 41.99 H 3.49

anti-4,4a,9,9a-Tetrahydro-9-methyl-4-(methylthio)-1-(trichloroacetyl)-1,4-epoxy-3-thia-9-azafluoren-2(1H)-on (16): Zur gerührten Suspension aus 0.500 g (1.70 mmol) **1c**² und 6 ml absol. Dichlormethan spritzt man bei –30°C (Bad) langsam durch ein Septum die Lösung aus 0.245 g (1.87 mmol) 1-Methylindol in 1.0 ml absol. Dichlormethan und erwärmt die gelbe Suspension auf –10°C, wobei sich eine klare, gelborangefarbene Lösung bildet. Man rührt noch 1/2 h bei –10°C, versetzt mit 20 ml *n*-Pentan, kühlt auf –25°C ab und saugt von 80 mg **1c** ab. Das gelbe Filtrat wird mit weiteren 20 ml *n*-Pentan verdünnt, und nach mehrstündiger Kühlung auf –25°C erhält man 0.390 g (64%) gelbe Nadeln mit Zers.-P. 82–83°C (Gasentwicklung, tiefrote Schmelze). Bei Lagerung unter Argon bei –25°C erleiden die Kristalle nach mehreren Tagen Zersetzung unter Rotfärbung. – IR (KBr): 1751 und 1710 (C=O), 1609 (C=C); intensive Banden bei 1050, 744 cm^{-1} . – UV (Dichlormethan): λ_{max} (lg ϵ) = 238 (3.94), 251 (3.93), 310.8 nm (3.49). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 2.47$ (s; 3H, SCH_3), 3.00 (s; 3H, NCH_3), 4.29, 4.54 (AB, ³J = 10.5 Hz; 2H, 4a-, 9a-H), 6.44–7.34 (ABCD; 4H, Aromaten-H). – MS (50°C): $m/z = 423$ (2.4%, M^+), 292 (1.3, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_3\text{S}_2^+$), 174 (70, $\text{C}_5\text{H}_8\text{NCS}^+$), 158 (100, $\text{C}_5\text{H}_8\text{NCO}^+$), 145 (2, CCl_3CO^+), 131 (78, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}^+$), 130 (68, $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}^+$), 117 (7, CCl_3^+), 91 (48, CH_3SCS^+), 75 (48, CH_3SCO^+), 60 (23, COS^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{S}_2$ (424.8) Ber. C 42.42 H 2.85 N 3.30 Gef. C 42.61 H 3.07 N 3.43

Überführung von 16 in 1d: Nach 4 h Rühren von 0.200 g (0.471 mmol) **16** in 2.0 ml absol. Dichlormethan versetzt man mit 10 ml Pentan, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus Dichlormethan zu 85.9 mg (49%) orangefarbenen Kristallen mit Zers.-P. 207–207.5°C (Gasentwicklung) um. Das Produkt stimmt mit authent. Material²⁾ überein (Misch.-Schmp., IR-, ¹H-NMR-Vergleich).

Thermolysen der Addukte 4b, 5, 6, 7a, b

2-(Methylthio)-5-(trichloroacetyl)furan (17): Nach 35 min Erhitzen von 0.500 g (1.30 mmol) **4b** im Wasserstrahlvak. auf 120°C (Bad) ist die anfänglich starke Gasentwicklung beendet, und als Rückstand verbleiben 0.220 g gelbbraunes Öl, das man einer Reinigung durch dreimalige DC mit Dichlormethan/Petrolether (2:3) unterwirft. Die hellgelbe Zone ($R_F = 0.87$) liefert nach Elution mit Dichlormethan 31.6 mg (9.4%) blaßgelbes Öl, das sich bei einer Lagertemp. von –25°C langsam zersetzt. Das Thermolysegas enthält laut IR-Spektrum COS. – IR (Film): 1668 (C=O), 1535 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.60$ (s; 3H, SCH₃), 6.40, 7.58 (AX, ³J = 3.8 Hz; 2H, 3-H, 4-H). – MS (130°C): $m/z = 258$ (7%, M⁺), 141 (100, M⁺ – CCl₃), 117 (3, CCl₃⁺), 113 (13, M⁺ – CCl₃CO), 98 (12, C₄H₂OS⁺), 85 (87); Massenfnebestimmung von M⁺, C₇H₅³⁵Cl₃O₂S: ber. 257.9076, gef. 257.9100, C₇H₅³⁵Cl₃³⁷ClO₂S: ber. 259.9046, gef. 259.9071.

7-(Dichloroacetyl)-9-(methylthio)acenaphtho[1,2-c]furan (20): 0.400 g (0.90 mmol) **5** erhitzt man 75 min im Wasserstrahlvak. auf 175°C (Bad) und trennt den Rückstand durch SC mit Dichlormethan ($R_F = 0.90$). Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan ergibt 97.3 mg (31%) gelbe Nadeln mit Schmp. 122–123°C. Laut IR-Spektrum besteht das Abgas aus COS und HCl. – IR (KBr): 1670 (C=O), 1607 und 1519 (C=C); intensive Banden bei 818, 768 cm^{-1} . – UV (Dichlormethan): λ_{max} (lg ϵ) = 240 (4.30), 266.7 (3.97), 280 (3.97), 315 (4.15), 343 (sh, 3.82), 356 (sh, 3.77), 405 nm (3.86). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.76$ (s; 3H, SCH₃), 6.79 (s; 1H, CHCl₂), 7.56–8.42 (m; 6H, Aromaten-H). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = 15.89$ (1C, SCH₃), 66.93 (1C, CHCl₂), 121.57 (1C, C-1), 126.06 (1C, C-6), 126.35 (1C, C-3), 127.88 (1C, C-4), 128.36 (1C, C-9a), 128.79 (1C, C-6a), 128.98 (2C, C-2, -5), 130.69 (2C, C-3a, -9c), 138.68 (1C, C-9b), 140.24 (1C, C-6b), 142.53 (1C, C-7), 145.64 (1C, C-9), 173.62 (1C, C=O). – MS (104°C): $m/z = 348$ (50%, M⁺), 313 (33, M⁺ – Cl), 265 (92, M⁺ – CHCl₂), 237 (23, M⁺ – CHCl₂CO), 222 (63, M⁺ – C₁₀H₆), 194 (100), 150 (58, C₁₂H₈⁺), 111 (48, CHCl₂CO⁺), 75 (11, CH₃SCO⁺).

C₁₇H₁₀Cl₂O₂S (349.3) Ber. C 58.47 H 2.89 Gef. C 58.17 H 3.07

1-(Dichloroacetyl)-4,5,6,7,8,9-hexahydro-3-(methylthio)cycloocta[c]furan (21)

a) 40 min Erhitzen von 0.400 g (0.99 mmol) **6** im Wasserstrahlvak. auf 140°C (Bad) liefert nach Kristallisation aus *n*-Pentan 0.281 g (92%) farblose Nadeln mit Schmp. 69–69.5°C (Gelbfärbung). Führt man die Thermolyse unter Normaldruck unter Argon durch, so lassen sich in der Gasphase COS und HCl IR-spektroskopisch nachweisen. Die Ausbeute sinkt dann auf 46%.

b) Analog ergibt die Thermolyse von 0.500 g (1.24 mmol) **7a, b** 0.251 g (66%) farblose Nadeln, die mit obigem Produkt übereinstimmen (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). – IR (KBr): 1673 (C=O), 1586 und 1504 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.07$ –1.90 (m; 8H, 4CH₂), 2.53 (s; 3H, SCH₃), 2.47–2.63 (m; 2H, CH₂), 2.88–3.03 (m; 2H, CH₂), 6.73 (s; 1H, CHCl₂). – MS (35°C): $m/z = 306$ (18%, M⁺) 223 (100, M⁺ – CHCl₂), 167 (24, M⁺ – CHCl₂ – C₄H₈), 75 (4, CH₃SCO⁺).

C₁₃H₁₆Cl₂O₂S (307.3) Ber. C 50.82 H 5.25 Gef. C 50.92 H 5.08

CAS-Registry-Nummern

1a: 82979-47-3 / **1b:** 8297948-4 / **1c:** 82979-47-3 / **1d:** 101998-90-7 / **3a:** 102435-74-5 / **3b:** 102435-75-6 / **4a:** 102435-76-7 / **4b:** 102435-77-8 / **5:** 102435-78-9 / **6:** 102435-79-0 / **7a:** 102517-62-4 / **7b:** 102517-63-5 / **8:** 102435-80-3 / **9:** 102435-81-4 / **10:** 102435-82-5 / **11:** 102435-83-6 / **12:** 102517-64-6 / **13:** 102435-84-7 / **14:** 102435-85-8 / **15:** 102435-86-9 / **16:** 102435-87-0 / **17:** 102435-88-1 / **20:** 102435-89-2 / **21:** 102435-90-5 / PhCH=CH₂: 100-42-5 / (MeO)₂C=CH₂: 922-69-0 / EtOCH=CH₂: 109-92-2 / (cis)-PrOCH=CHCH₃: 14360-78-2 / (trans)-PrOCH=CHCH₃: 21087-24-1 / PhCOC≡CCOPh: 1087-09-8 / H₃CC≡CNEt₂: 4231-35-0 / 2,5-Norbornadien: 121-46-0 / Acenaphthylen: 208-96-8 / cis-Cycloocten: 931-87-3 / trans-Cycloocten: 931-89-5 / 1-Methylindol: 603-76-9 / 6,6-Dimethylfulven: 2175-91-9

- ¹⁾ Aus der Diplomarbeit H.-G. Kinzelmann, Bergische Univ. Wuppertal 1985.
- ²⁾ H. Gotthardt und H.-G. Kinzelmann, Chem. Ber. **119**, 2308 (1986), vorstehend.
- ³⁾ H. Gotthardt, U. Feist und S. Schoy-Tribbensee, Chem. Ber. **118**, 774 (1985).
- ⁴⁾ H. Gotthardt, C. M. Weissshuhn und K. Dörhöfer, Chem. Ber. **111**, 3336 (1978).
- ⁵⁾ H. Gotthardt und U. Feist, Chem. Ber. **118**, 785 (1985), und dort zitierte Literatur.
- ⁶⁾ H. Gotthardt, C. M. Weissshuhn und B. Christl, Chem. Ber. **111**, 3037 (1978).
- ⁷⁾ M. P. Cava und F. M. Scheel, J. Org. Chem. **32**, 1304 (1967).
- ⁸⁾ S. Inagaki, H. Fujimoto und K. Fukui, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4054 (1976).
- ⁹⁾ W. Brügel, Handbook of NMR Spectral Parameters, Bd. 1, S. 105, Heyden & Sons, London 1979.
- ¹⁰⁾ H. Gotthardt und B. Christl, Chem. Ber. **111**, 3029 (1978).
- ¹¹⁾ J. L. Marshall, Carbon-Carbon and Carbon-Proton NMR Couplings: Applications to Organic Stereochemistry and Conformational Analysis, S. 22, Verlag Chemie International, Deerfield Beach, Florida 1983.
- ¹²⁾ H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1984.
- ¹³⁾ R. Huisgen, J. Org. Chem. **33**, 2291 (1968); **41**, 403 (1976).
- ¹⁴⁾ R. Huisgen, in: A. Padwa (Hrsg.), 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Vol. 1, S. 1, Wiley & Sons, New York 1984.
- ¹⁵⁾ R. A. Firestone, J. Org. Chem. **33**, 2285 (1968); **37**, 2181 (1972); Tetrahedron **33**, 3009 (1977).
- ¹⁶⁾ K. N. Houk, R. A. Firestone, L. L. Munchausen, P. H. Mueller, B. H. Arison und L. A. Garcia, J. Am. Chem. Soc. **107**, 7227 (1985).
- ¹⁷⁾ P. J. Krusic, P. Meakin und J. P. Jesson, J. Phys. Chem. **75**, 3438 (1971).
- ¹⁸⁾ H. Gotthardt und C. M. Weissshuhn, Chem. Ber. **111**, 2028 (1978).
- ¹⁹⁾ H. Gotthardt, C. M. Weissshuhn und B. Christl, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 360.
- ²⁰⁾ H. Gotthardt und R. Jung, Chem. Ber. **118**, 3438 (1985).
- ²¹⁾ I. Fleming, Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1979, und dort zitierte Literatur.
- ²²⁾ K. Fukui, Acc. Chem. Res. **4**, 57 (1971).
- ²³⁾ M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899, 4907 (1977).
- ²⁴⁾ H. Gotthardt, S. Schoy-Tribbensee und U. Feist, Angew. Chem. **94**, 797 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 779 (1982).
- ²⁵⁾ R. Huisgen, L. A. Feiler und G. Binsch, Chem. Ber. **102**, 3460 (1969).
- ²⁶⁾ A. Bax, R. Freeman und S. P. Kempell, J. Am. Chem. Soc. **102**, 4849 (1980).
- ²⁷⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).
- ²⁸⁾ J. Buddrus, H. Bauer, H. Gotthardt und R. Jung, Angew. Chem. **95**, 565 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 548 (1983).
- ²⁹⁾ H. Kato, N. Aoki, Y. Kawamura und K. Yoshino, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1985**, 1245.
- ³⁰⁾ W. Friedrichsen und W.-D. Schröer, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 476.
- ³¹⁾ W. Friedrichsen, W.-D. Schröer und T. Debaerdemaeker, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 491.
- ³²⁾ T. Debaerdemaeker, W.-D. Schröer und W. Friedrichsen, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 502.
- ³³⁾ E. J. Corey, J. D. Bass, R. Le Mahieu und R. B. Mitra, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5570 (1964).
- ³⁴⁾ J. Thiele, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 666 (1900).

[22/86]