

Reaktivität σ -bishomoaromatischer Heterocyclen: Elektrocyclische Reaktionen und Cycloadditionen von *syn*- und *anti*-Bishomofuran und -Bishomothiophen[☆]

Thomas Golz, Susann Hammes und Frank-Gerrit Klärner^{*†}

Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, W-4630 Bochum 1, F.R.G.

Eingegangen am 27. Juli 1992

Key Words: Carbonyl ylides, generation from *syn*-bishomofuran / Thiocarbonyl ylides, generation from *syn*-bishomothiophene / Ylides, carbonyl and thiocarbonyl, 1,3-dipolar cycloaddition, electrocyclization, and sigmatropic 1,4-hydrogen shift of

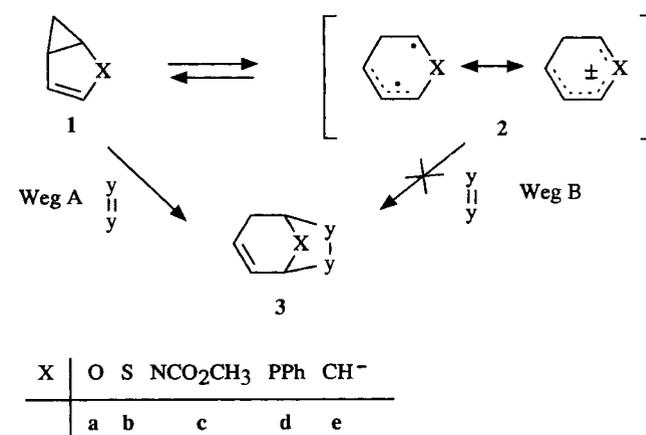
Reactivity of σ -Bishomoaromatic Heterocycles: Electrocyclic Reactions and Cycloadditions of *syn*- and *anti*-Bishomofuran and -Bishomothiophene^{*}

The title compounds *syn*-**4a,b** and *anti*-**4a,b**, synthesized by the CuCl-catalyzed reaction of homofuran **1a** or homothiophene **1b** with diazomethane, are very different in their thermal stability. *syn*-**4a** isomerizes to 2,3-dihydrooxepine (**7a**) readily at 130°C whereas the rearrangement *anti*-**4a** → **7a** requires a temperature of about 370°C. A similar difference in thermal reactivity is observed between *syn*-**4b** and *anti*-**4b**. But *syn*-**4b** undergoes in addition to the rearrangement to 2,3-dihydrothiepine (**7b**) a dimerization (to **12**?) on thermolysis in [D₆]benzene solution at 140°C, whereas mainly isomerization to **9b**, *cis*-**10b**, and **11** (product of the elimination of sulfur from *cis*-**10b**) occurs on thermolysis in the gas phase. The formation of **7a** and **7b**, respectively, is explained by the electrocyclic ring opening of *syn*-**4a** or *syn*-**4b** leading to the carbonyl ylide **5a** or the thiocarbonyl ylide **5b** followed by a sigmatropic 1,4 hydrogen shift. To rationalize the additional products in the thermolysis of *syn*-**4b** an electrocyclic conrotatory ring closure in **5b** leading to the highly strained episulfide *trans*-**10b** is assumed to compete with the hydrogen shift. Under the re-

action conditions *trans*-**10b** is unstable and either dimerizes in solution or isomerizes in the gas phase. The formation of **9b** in the thermolysis of *syn*-**4b** indicates that a two-step pathway may compete with the concerted process. *syn*-**4a,b** react with various π acceptor-substituted olefins to form cycloadducts of the general type **6a,b**. The cycloaddition occurs stereospecifically *cis* with respect to the configuration of the starting olefin and non-stereoselectively with respect to the *endo*/*exo* ratio. The kinetic analysis of the reaction of *syn*-**4a** with fumaronitrile (FN), *N*-phenylmaleinimide (NPMI) or dimethyl dicyanofumarate (DCFM) shows unambiguously, that the adducts are formed by a 1,3-dipolar cycloaddition of the intermediate carbonyl ylide **5a** rather than a homo-Diels-Alder reaction of *syn*-**4a** (in contrast to the cycloaddition of homofuran **1a**). A comparison between the enthalpies of reactions *syn*-**4a** → **5a** ($\Delta H_R \leq 22.4$ kcal/mol) and *syn*-**4d** → **5d** ($\Delta H_R \geq 47.5$ kcal/mol) shows the carbonyl ylide to be a 1,3-diradical, highly resonance-stabilized by the heteroatom (resonance energy R.E. ≈ -25 kcal/mol).

Carbonylylide, Thiocarbonylylide und Azomethinylylide – die Produkte einer elektrocyclischen Oxiran-, Thiiran- oder Aziridin-Ringöffnung – haben z.B. als Partner in 1,3-dipolaren Cycloadditionen erhebliches Interesse gefunden^[1–5]. Die 1,5-elektrocyclische Ringöffnung^[6] der mit dem Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Anion **1e** isoelektronischen Heterocyclen Homofuran **1a**, Homothiophen **1b**, Homopyrrol **1c** und Homophosphol **1d** führt jeweils zu einem Produkt, das als vinyloges Carbonyl-, Thiocarbonyl-, Azomethin- bzw. Phosphomethinylylid **2a–d** aufgefaßt werden kann. Mit π -Akzeptorsubstituierten Alkenen reagieren die Heterocyclen **1a–c**^[7–9] zu Cycloaddukten vom Typ **3**, die entweder durch Homo-Diels-Alder-Reaktion von **1** (Weg A) oder durch 1,3-dipolare Cycloaddition von **2** (Weg B) entstanden sein können. Die Analyse der Reaktion von optisch aktivem Homofuran **1a** bzw. *endo*- und *exo*-6-Methylhomofuran mit Alkenen wie Fumarsäuredinitril (FN), *N*-Phenylmaleinimid (NPMI) oder Tetracyanethylen (TCNE) zeigte aber, daß die Reaktion im Sinne einer Homo-Diels-Alder- $[(\pi_s^2 + \sigma_s^2) + \sigma_s^2]$ -Cycloaddition direkt an **1a** und nicht im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition an das intermediär gebildete Carbonylylid **2a** stattfindet^[9].

Schema 1

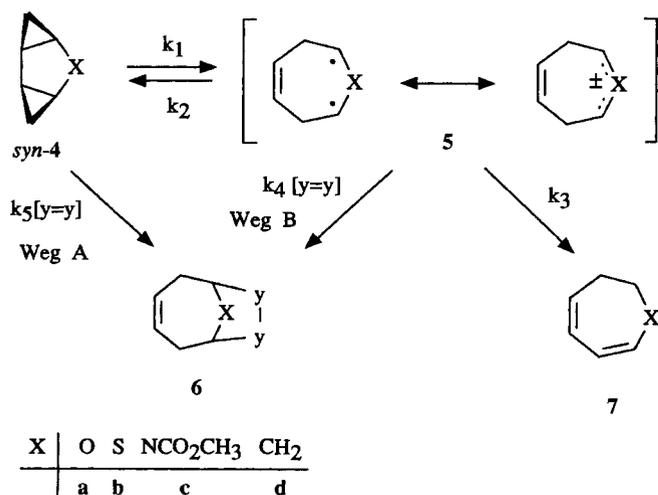


Es stellt sich die Frage, ob die entsprechenden Bishomoaromaten **4** ebenfalls eine thermisch induzierte Ringöffnung eingehen, die zu den Yliden **5** führen sollte, und ob sie mit Alkenen zu den Cycloaddukten **6** reagieren, für deren

[†] Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität-GH – Essen, Universitätsstraße 5, W-4300 Essen 1.

Bildung wiederum zwei Wege – Homo-Diels-Alder-Reaktion (Weg A) oder 1,3-dipolare Cycloaddition (Weg B) – in Betracht zu ziehen sind. Die Bishomopyrrolester *syn*- und *anti*-**4c** wurden bereits 1973 von Fowler und Tanny synthetisiert^[10] und auf ihre reaktive Eigenschaften hin untersucht^[11]. Beide Verbindungen lagern sich thermisch (*syn*-**4c** bei 121°C und *anti*-**4c** erst bei 350°C) zu dem 2,3-Dihydroazepin-Derivat **7c** um, das die Autoren als Produkt einer 1,4-Wasserstoffverschiebung im intermediär gebildeten Azomethinylid **5c** erklärt haben. Mit NPMI reagiert *syn*-**4c** bei 121°C zu Cycloaddukten vom Typ **6c**. Die Beobachtung, daß hier die Reaktionsgeschwindigkeit über einen weiten Bereich unabhängig von der NPMI-Konzentration ist, kann als ein Indiz dafür gewertet werden, daß in diesem Fall, anders als bei den Homoaromaten **1**, im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das Azomethinylid **5c** entsteht, das im nachfolgenden schnellen Schritt mit NPMI im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zu **6c** reagiert. In dieser Arbeit berichten wir über Synthese und reaktive Eigenschaften der Bishomofuran- und -thiophen-Derivate *syn*- und *anti*-**4a,b**, von denen *syn*-**4a,b** und *anti*-**4b** noch unbekannt waren^[12]. Mit Hilfe einer vollständigen kinetischen Analyse der Reaktion von *syn*-**4a** mit Fumarsäuredinitril (FN) in Abhängigkeit von Temperatur und FN-Konzentration war es möglich, einen Mindestwert für die Energie-Delle des Carbonylylids **5a** zu gewinnen, die durch Vergleich mit dem carbocyclischen System *syn*-**4d** → **5d** Informationen über die vom Sauerstoff verursachte, überraschend große Resonanzstabilisierung in **5a** liefert.

Schema 2

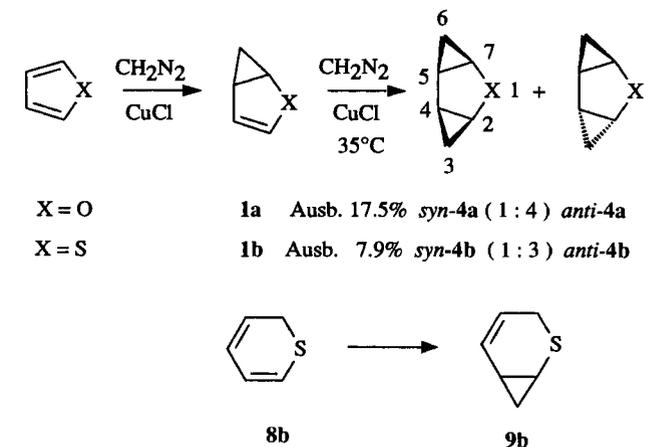


Synthese und Reaktionen der Bishomofurane und Bishomothiophene *syn*- und *anti*-**4a,b**

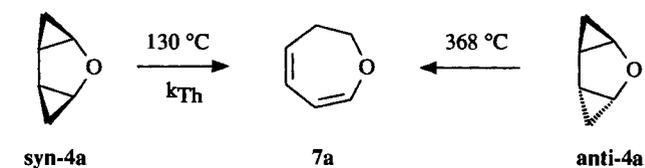
Die Bishomofuran- und Bishomothiophen-Derivate ließen sich, wie schon zum Teil beschrieben^[13,14], durch Umsetzung von **1a,b** mit Diazomethan in Gegenwart von CuCl herstellen. Dabei wurde im Gegensatz zur Literaturvorschrift^[13] etherische Diazomethanlösung anstelle des explosiven gasförmigen Diazomethans verwendet. Bei der Bishomofuran-Herstellung aus **1a** stellte sich heraus, daß das

Verhältnis *anti*-**4a**:*syn*-**4a** temperaturabhängig ist und bei Temperaturerhöhung von 0 auf 35°C von 6.5:1 auf 4:1 verschoben wird. Bei der Reaktion von Thiophen mit etherischer Diazomethanlösung in Gegenwart von CuCl entstand außer **1b** auch 2*H*-Thiopyran (**8b**)^[15], das bei erneuter Umsetzung mit Diazomethan 2-Thiabicyclo[4.1.0]hept-4-en (**9b**) ergibt. Die Diastereomeren *syn*- und *anti*-**4a,b** ließen sich in jedem Fall gaschromatographisch abtrennen und mit Hilfe ihrer im experimentellen Teil angegebenen spektroskopischen Daten identifizieren.

Schema 3



Schema 4

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung *syn*-**4a** → **7a**

CH ₃ CN-Lösung		Gasphase	
T [°C]	k _{Th} · 10 ⁵ [s ⁻¹]	T [°C]	k _{Th} · 10 ⁵ [s ⁻¹]
108.3	0.32±0.01	129.6	0.47±0.01
118.4	1.02±0.01	138.9	1.19±0.01
128.3	2.85±0.03	148.5	2.95±0.02
138.4	8.22±0.07	158.5	7.34±0.03
148.2	20.0±0.3	168.3	17.3±0.1
		178.8	39.9±0.2
		189.5	93.0±4.0

Die Bishomofuran-Derivate *syn*- und *anti*-**4a** weisen eine sehr unterschiedliche thermische Stabilität auf. Während sich *syn*-**4a** bereits bei Temperaturen um 130°C quantitativ zu 2,3-Dihydrooxepin (**7a**) umlagert, erfordert die Umlagerung *anti*-**4a** → **7a** Temperaturen um 370°C. Anhand der gaschromatographisch verfolgten Zeitabhängigkeit der Um-

lagerung *syn-4a* \rightarrow **7a** wurden bei verschiedenen Temperaturen sowohl in der Gasphase als auch in Acetonitril-Lösung die in Tab. 1 aufgeführten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten ermittelt, deren Temperaturabhängigkeit sich jeweils befriedigend durch die angegebenen Arrhenius-Gleichungen beschreiben läßt. Bei der kinetischen Analyse der Umlagerung *syn-4a* \rightarrow **7a** blieb unberücksichtigt, daß **7a** unter den Reaktionsbedingungen nicht völlig stabil ist und sich bei 138 °C mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $k = (2.4 \pm 0.9) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ zersetzt. Der dadurch verursachte Fehler bei der kinetischen Analyse liegt innerhalb von etwa 2%, bezogen auf entstandenes **7a**.

$$k_{\text{Th}} = 3.66 \cdot 10^{13} \exp[-(33.29 \pm 0.29) \text{ kcal mol}^{-1}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (\text{CH}_3\text{CN})$$

$$T_{\text{M}} = 128.3^\circ\text{C}: \Delta H^\ddagger = (32.49 \pm 0.29) \text{ kcal/mol}, \\ \Delta S^\ddagger = (0.95 \pm 2.99) \text{ cal/(mol K)}, \\ \Delta G^\ddagger = (32.09 \pm 0.01) \text{ kcal/mol}$$

$$k_{\text{Th}} = 2.55 \cdot 10^{13} \exp[-(32.70 \pm 0.07) \text{ kcal mol}^{-1}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (\text{Gasphase})$$

$$T_{\text{M}} = 159.5^\circ\text{C}: \Delta H^\ddagger = (31.84 \pm 0.07) \text{ kcal/mol}, \\ \Delta S^\ddagger = (0.33 \pm 0.66) \text{ cal/(mol K)}, \\ \Delta G^\ddagger = (31.81 \pm 0.01) \text{ kcal/mol}$$

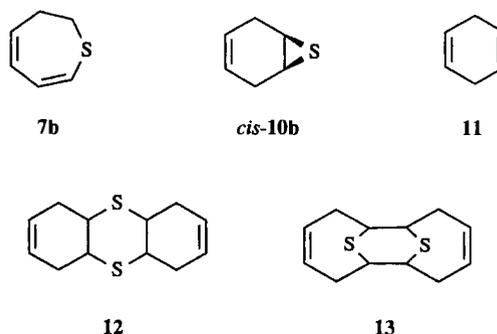
Als Fehler sind die Standardabweichungen der Ausgleichsgeraden angegeben.

Unter den Bedingungen der Thermolyse von *anti-4a*, bei Temperaturen oberhalb von 350 °C, ist das Umlagerungsprodukt **7a** auch in der Gasphase nicht mehr stabil, so daß wir uns begnügt haben, lediglich die Geschwindigkeitskonstanten der Abnahme von *anti-4a* und **7a** bei 368.2 °C zu $k = (2.71 \pm 0.05) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bzw. $(3.98 \pm 0.14) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($\Delta G^\ddagger = 48.99$ bzw. 51.43 kcal/mol) gegenüber Toluol als internem Standard zu ermitteln.

syn-Bishomothiophen *syn-4b* zeigt eine ähnliche thermische Stabilität wie *syn*-Bishomofuran *syn-4a* und reagiert schon ab 130 °C, während die Reaktion von *anti-4b* Temperaturen oberhalb 350 °C erfordert (375 °C, Abnahme von *anti-4b*: $k = (5.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger = 48.5$ kcal/mol). Bemerkenswert ist das unterschiedliche Reaktionsverhalten von *syn-4b* in Lösung ([D₆]Benzol) und in der Gasphase. Die Thermolyse von *syn-4b* in [D₆]Benzol (140 °C, 10 h) führte in 30proz. Ausbeute zu einem isolierbaren Umlagerungsprodukt, das aufgrund seiner im experimentellen Teil angegebenen spektroskopischen Eigenschaften als 2,3-Dihydrothiepin (**7b**) identifiziert werden konnte. Die restlichen 70% wurden nach der Kurzwegdestillation der flüchtigen Anteile der Reaktionsmischung als farbloser Feststoff isoliert, bei dem es sich laut Massenspektrum um ein Dimer von *syn-4b* handelt. Die Beobachtung von vier Signalen im ¹H-NMR-Spektrum und nur drei Signalen im ¹³C-NMR-Spektrum [$\delta = 31.41$ (CH₂); 45.14 (CH); und 124.96 (CH)] legt für das Dimer eine Struktur mit hoher Symmetrie, z. B. **12** oder **13**, nahe. Eine eindeutige Strukturidentifizierung durch Röntgenstrukturanalyse scheiterte vorerst daran, daß es bisher nicht gelang, hierfür geeignete Kristalle des Di-

meren zu gewinnen. Das gleiche Dimer läßt sich auch aus dem Cyclohexadiensulfid *cis-10b* herstellen. Bei der Thermolyse unter hohem Druck (90 °C, 7 kbar) ergibt *cis-10b* das oben beschriebene Dimer als Hauptprodukt (Ausb. 90%), während bei Normaldruck (120 °C, 1 bar) hauptsächlich Cyclohexadien **11** unter Abspaltung von elementarem Schwefel entsteht. Da unter diesen Bedingungen vermutlich die C–S- und nicht die C–C-Bindung des Episulfidrings gespalten wird, halten wir für das Dimer aufgrund seiner Bildung aus *cis-10b* die Struktur **12** für wahrscheinlicher.

Schema 5

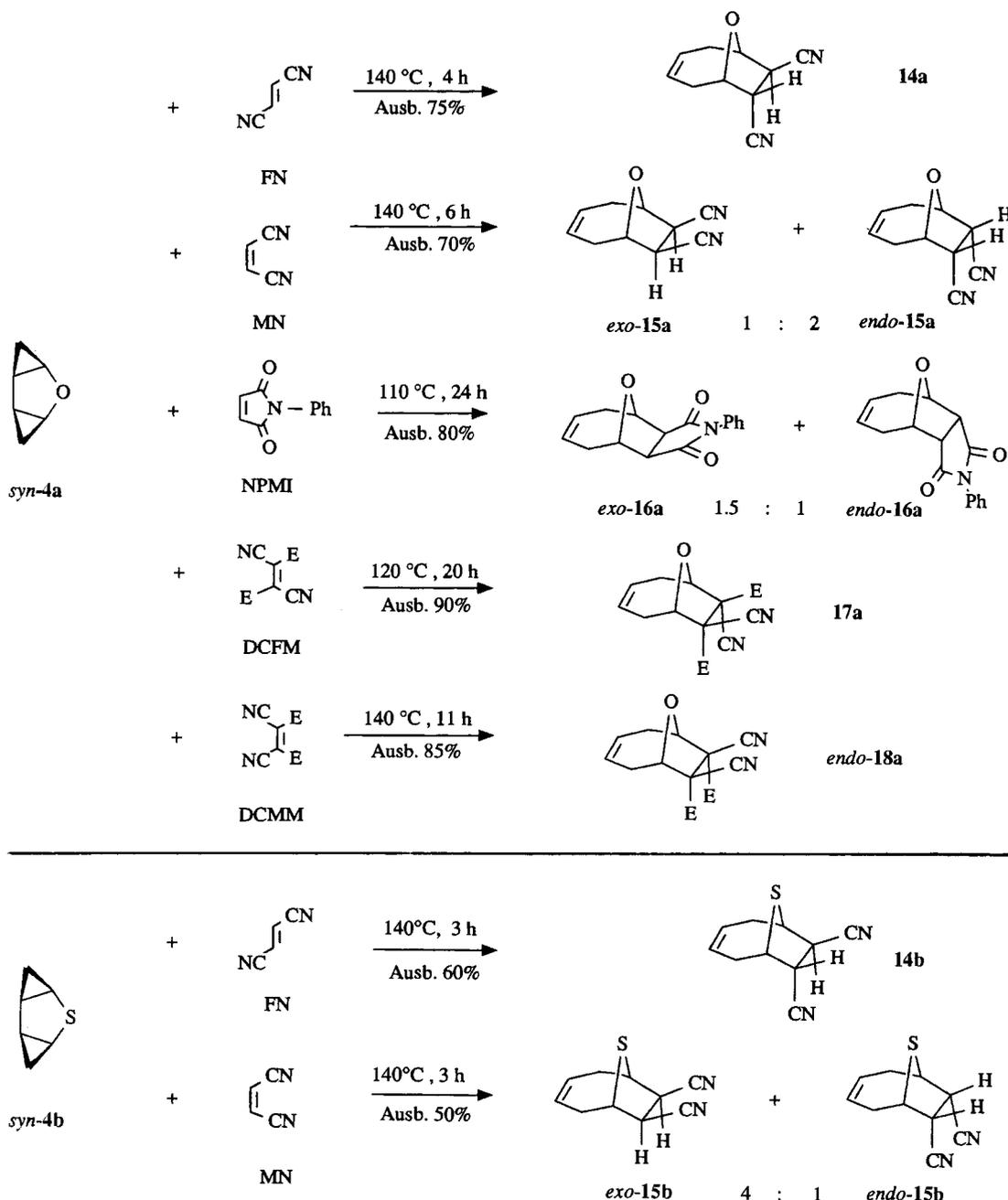


Die Gasphasen-Thermolyse von *syn-4b* bei 151 °C führt zu fünf flüchtigen Produkten, deren Verhältnis nicht konstant ist und von der Thermolysezeit abhängt. Daraus kann man bereits schließen, daß nicht alle der hier beobachteten Produkte primär, sondern durch Folgereaktionen entstanden sein müssen. Der gegen Undecan als internem Standard gemessenen Stoffmengenbilanz ($\geq 87\%$) kann man entnehmen, daß in der hochverdünnten Gasphase keine signifikante Dimerisierung von *syn-4b* ($\leq 10\%$) stattfindet. Durch Vergleich von GC-Retentionszeiten mit authentischen Proben ließen sich die Strukturen von drei Produkten **7b**, **9b** und *cis-10b* zuordnen, die bei 151.1 °C nach einem 70prozentigen Umsatz von *syn-4b* im Verhältnis 37%:12%:9% gebildet worden sind. *cis-10b* spaltet auch in der Gasphase langsam Schwefel zu **11** ab.

syn-Bishomofuran *syn-4a* reagiert bei Temperaturen zwischen 110 und 140 °C mit π -Akzeptor-substituierten Alkenen zu den in Schema 6 gezeigten Cycloaddukten, die sich in jedem Fall chromatographisch trennen und anhand ihrer spektroskopischen Eigenschaften charakterisieren ließen. Durch Verwendung eines etwa fünffachen Alken-Überschusses läßt sich jeweils die in Abwesenheit beobachtete Isomerisierung von *syn-4a* zu 2,3-Dihydrooxepin (**7a**) weitgehend unterdrücken. In ähnlicher Weise reagiert auch *syn*-Bishomothiophen *syn-4b* mit Fumarsäure- (FN) und Maleinsäuredinitril (MN). Hier beobachtete man in jedem Fall 2,3-Dihydrothiepin (**7b**) als Nebenprodukt (ca. 30%), aber keine Dimerenbildung.

Wie die in Schema 6 aufgeführten Reaktionen zeigen, verlaufen die Cycloadditionen von *syn-4a* und *syn-4b* stereospezifisch *cis* bezüglich der Alken-Komponente, aber nicht spezifisch im Hinblick auf die *exo,endo*-Selektivität. Für die Bildung der Addukte **14a** bis *endo-17a* kommen die schon

Schema 6



eingangs erwähnten beiden Wege in Betracht: 1. Auf Weg A führt eine Bishomo-Diels-Alder-Reaktion direkt zu den beobachteten Cycloaddukten; 2. Auf Weg B entsteht durch eine reversible elektrocyclische Ringöffnung die Zwischenstufe **5a** bzw. **5b**, die dann mit dem jeweiligen Alken im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition weiterreagiert. Die Klärung des Mechanismus war hier mit Hilfe der kinetischen Analyse der Reaktion von **syn-4a** mit FN, NPMI und DCFM in Abhängigkeit von der jeweiligen Alken-Konzentration $[y=y]$ möglich.

Kinetische Analyse der Cycloadditionsreaktionen von *syn*-Bishomofuran **syn-4a**

Die kinetische Analyse wurde hier in ähnlicher Weise durchgeführt wie sie von Huisgen et al.^[16] für den kinetischen

Nachweis reaktiver Zwischenstufen bei anderen Cycloadditionen beschrieben wurde. Unter den Bedingungen einer Reaktion pseudo-erster Ordnung ($[y=y]_{t=0} \gg [\text{syn-4a}]_{t=0}$) gilt für die beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_{obs} der Abnahme von **syn-4a** Gleichung (1). In Abwesenheit von Alkenen ($[y=y] = 0$) ist k_{obs} gleich der Geschwindigkeitskonstanten k_{Th} der thermischen Umlagerung **syn-4a** \rightarrow **7a** [Gleichung (2)]. Im Fall der Homo-Diels-Alder-Reaktion (Schema 2, Weg A) sollte k_{obs} unter den Bedingungen einer Reaktion pseudo-erster Ordnung stets proportional der Konzentration $[y=y]$ sein ($k_{\text{obs}} = k_3[y=y]$), so daß man in diesem Fall über den gesamten Konzentrationsbereich von $[y=y]$ einen linearen Zusammenhang zwischen k_{obs} und $[y=y]$ erwartet. Legt man für die Cycloaddition den Weg B zugrunde und bedient sich für die Konzentrationsände-

zung der reaktiven Zwischenstufe **5a** der Näherung des quasistationären Zustandes [Bodenstein-Theorem^[17], Gleichung (3)], dann läßt sich der in den Gleichungen (4)–(7) gezeigte Zusammenhang zwischen den experimentell zugänglichen Größen k_{obs} , k_{Th} und $[y=y]$ und den mechanistischen Geschwindigkeitskonstanten k_1 bis k_4 herstellen.

$$-(d[\text{syn-4a}]/dt) = k_{\text{obs}}[\text{syn-4a}] \quad [y=y]_{t=0} \neq 0 \quad (1)$$

$$-(d[\text{syn-4a}]/dt) = k_{\text{Th}}[\text{syn-4a}] \quad [y=y]_{t=0} = 0 \quad (2)$$

$$[\mathbf{5a}] = k_1[\text{syn-4a}]/(k_2 + k_3 + k_4[y=y]) \quad (3)$$

$$-(d[\text{syn-4a}]/dt) = k_1[\text{syn-4a}] - k_2[\mathbf{5a}] \quad (4)$$

$$k_{\text{obs}} = k_1(k_3 + k_4[y=y])/(k_2 + k_3 + k_4[y=y]) \quad [y=y]_{t=0} \neq 0 \quad (5)$$

$$k_{\text{Th}} = k_1 k_3/(k_2 + k_3) \quad [y=y]_{t=0} = 0 \quad (6)$$

$$k_{\text{obs}} = k_1 - ((k_2 + k_3)/k_4)((k_{\text{obs}} - k_{\text{Th}})/[y=y]) \quad (7)$$

Aus Gleichung (5) folgt, daß bei einer Messung von k_{obs} in Abhängigkeit von der Alken-Konzentration $[y=y]$, wenn $[y=y]$ sehr groß wird und damit $k_4[y=y] \gg k_2$ bzw. k_3 ist, ein Plateau erreicht werden sollte, dessen Höhe durch k_1 bestimmt wird. Umformung von Gleichung (5) unter Berücksichtigung von Gleichung (6) ergibt einen linearen Zusammenhang zwischen k_{obs} und $(k_{\text{obs}} - k_{\text{Th}})/[y=y]$ [Gleichung (7)]. Aus dem Achsenabschnitt sollte k_1 , aus der Steigung das Verhältnis $(k_2 + k_3)/k_4$ und unter Berücksichtigung von Gleichung (6) die individuellen Verhältnisse k_2/k_3 , k_2/k_4 und k_3/k_4 bestimmbar sein. Die Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} und k_{Th} der Reaktion von **syn-4a** mit Fumarsäuredinitril ($[\text{syn-4a}]_{t=0} = 0.0265$ mol/l; $[y=y]_{t=0} = [\text{FN}]_{t=0} = 0.13 - 1.99$ mol/l bzw. 0.0 mol/l in CH_3CN) wurden im Temperaturbereich von 108–148 °C ermittelt. Mit Hilfe der 400-MHz-¹H-NMR-Spektroskopie haben wir überprüft, daß bei der Reaktion von **syn-4a** mit FN nur das Umlagerungsprodukt **7a** und das Cycloaddukt **14a** (\equiv **6a**) entstehen, und daß **7a** unter den Reaktionsbedingungen nicht mit überschüssigem FN weiterreagiert. Die Konzentrationen $[\text{syn-4a}]$, $[\mathbf{7a}]$ und $[\mathbf{14a}]$ wurden dann jeweils aus der gaschromatographischen Analyse des Verhältnisses $[\text{syn-4a}]:[\mathbf{7a}]$ und der gegen *o*-Xylol als internem Standard ermittelten Mengenbilanz bestimmt. Die Auftragung der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten $(k_{\text{obs}} - k_{\text{Th}})$ vs. $[\text{FN}]$ bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 1) zeigt, daß kein linearer Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen besteht und schließt damit schon den Reaktionsweg A aus. Wie für Weg B erwartet, nähern sich die Werte für $(k_{\text{obs}} - k_{\text{Th}})$ mit steigender Konzentration $[\text{FN}]$ einem Plateau, das durch die jeweilige, der Reaktionstemperatur entsprechende Geschwindigkeitskonstante k_1 begrenzt wird.

Die Auftragung von k_{obs} vs. $(k_{\text{obs}} - k_{\text{Th}})/[\text{FN}]$ in Abb. 2 ergibt erwartungsgemäß für jede Temperatur eine Gerade, aus deren Achsenabschnitt und Steigung sich k_1 , k_2/k_3 , k_2/k_4 und k_3/k_4 berechnen lassen.

Unabhängig von der hier vorgestellten geschlossenen Lösung läßt sich das kinetische Schema durch numerische In-

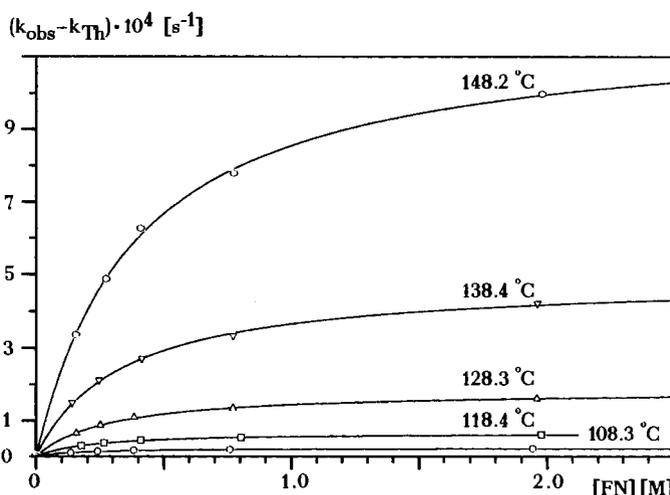


Abb. 1. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von **syn-4a** mit FN in Abhängigkeit von der $[\text{FN}]$ -Konzentration bei verschiedenen Temperaturen

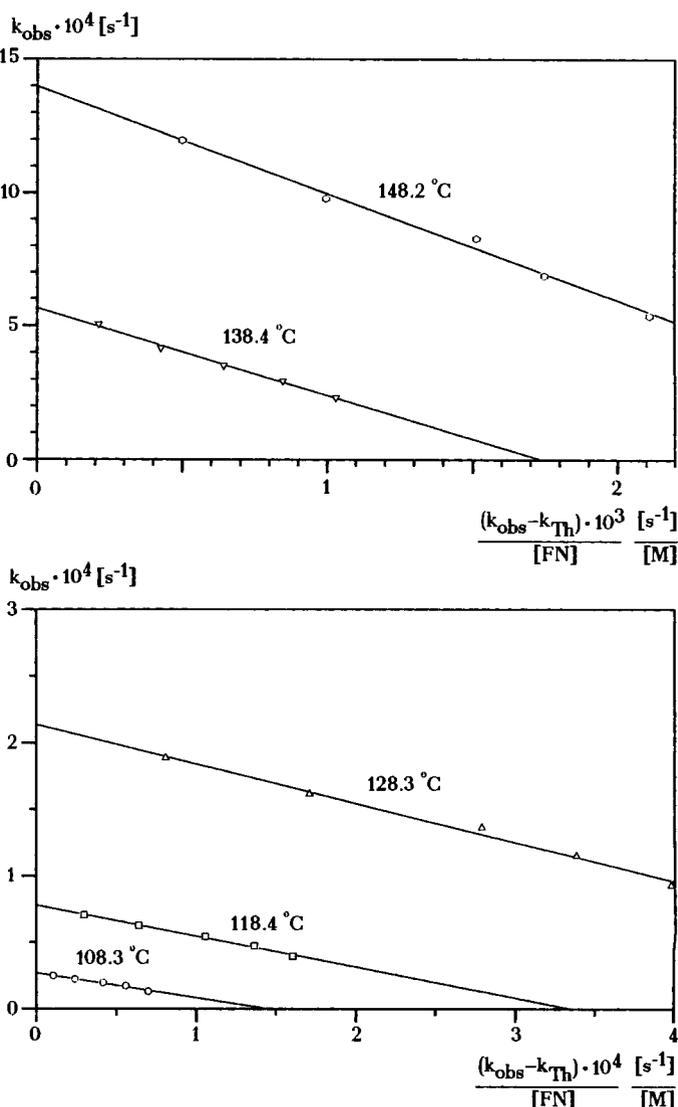


Abb. 2. Auftragung von k_{obs} vs. $(k_{\text{obs}} - k_{\text{Th}})/[\text{FN}]$ für die Reaktion von **syn-4a** mit FN bei verschiedenen Temperaturen

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter aus der mit Hilfe des Marquardt-Verfahrens durchgeführten kinetischen Analyse der Reaktion von *syn-4a* mit FN

T [°C]	$k_1 \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	(k_2/k_3)	(k_2/k_4) [mol/l]	(k_3/k_4) · 10 ² [mol/l]
108.3	2.66 ± 0.03	7.79 ± 0.32	0.150 ± 0.004	1.93 ± 0.13
118.4	7.91 ± 0.12	7.06 ± 0.40	0.190 ± 0.011	2.69 ± 0.31
128.3	21.1 ± 0.17	6.56 ± 0.17	0.239 ± 0.007	3.64 ± 0.20
138.4	55.9 ± 0.39	5.89 ± 0.15	0.260 ± 0.007	4.41 ± 0.23
148.2	139 ± 0.15	5.79 ± 0.17	0.329 ± 0.007	5.68 ± 0.29
E_a bzw. $\Delta E_a^a)$	31.62 ± 0.10	-2.49 ± 0.23	6.04 ± 0.45	8.52 ± 0.36
log A bzw. $\Delta \log A$	13.53 ± 0.06	-0.54 ± 0.09	2.64 ± 0.24	3.17 ± 0.20
$\Delta H^\#$ bzw. $\Delta \Delta H^\# b)$	30.83 ± 0.10	-2.49 ± 0.23	6.04 ± 0.45	8.52 ± 0.36
$\Delta S^\#$ bzw. $\Delta \Delta S^\# c)$	0.79 ± 1.09	-2.47 ± 0.58	12.11 ± 1.11	14.54 ± 0.91
$\Delta G^\#$ bzw. $\Delta \Delta G^\# b)$	30.51 ± 0.54	-1.50 ± 0.46	1.18 ± 0.90	2.68 ± 0.73

^{a)} [kcal/mol]; $T_m = 128.5^\circ\text{C}$. – ^{b)} [kcal/mol]. – ^{c)} [cal/(mol K)].

tegration nach Runge-Kutta berechnen. Die Optimierung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt nach dem Marquardt-Verfahren^[18]. Beide Lösungswege ergeben übereinstimmende Resultate, die in Tab. 2 zusammengestellt sind. Aus der Temperaturabhängigkeit von k_1 sowie der Verhältnisse k_2/k_3 , k_2/k_4 und k_3/k_4 lassen sich die in Tab. 2 mitaufgeführten Aktivierungsparameter berechnen.

Um die Energiedelle der reaktiven Zwischenstufe **5a** zu bestimmen, müßte man die Größe der Geschwindigkeitskonstanten der bimolekularen Abfangreaktion k_4 kennen. Die maximale Geschwindigkeitskonstante k_{Diff} dieser Reaktion ist durch die Diffusionskontrolle gegeben, die sich mit der Näherungsformel $k_{\text{Diff}} = 8RT/(3 \cdot 10^3 \cdot \eta)$ berechnen läßt. Die Werte für die dynamische Viskosität η von Acetonitril im Temperaturbereich 108–140°C wurden durch Extrapolation der für 0–80°C bekannten Werte^[19] erhalten. Aus der Temperaturabhängigkeit der daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 3) wurde die Aktivierungsenergie für diesen diffusionskontrollierten Prozeß zu $E_{\text{Diff}} \approx 2.4$ kcal/mol abgeschätzt.

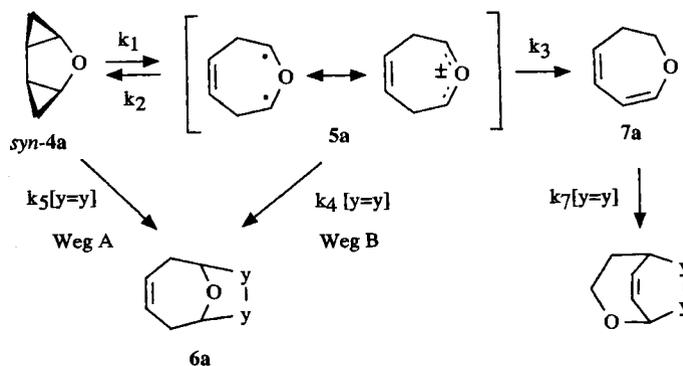
Tab. 3. Extrapolierte Viskositäten η von Acetonitril und Geschwindigkeitskonstanten k_{Diff} des diffusionskontrollierten Prozesses **5** → **6**

T [°C]	108.3	118.4	128.3	138.4	148.2
η (CH ₃ CN) [cP]	0.189	0.178	0.170	0.161	0.154
$k_{\text{Diff}} \cdot 10^{-10}$ [1/(mol s)]	4.47	4.88	5.23	5.67	6.06

Als Test, ob es sich bei der intermolekularen 1,3-dipolaren Cycloaddition von **5a** an FN um einen diffusionskontrollierten Prozeß handelt, haben wir bei 138.4°C zusätzlich die kinetische Analyse von *syn-4a* mit zwei weiteren Alkenen (NPMI und DCFM) durchgeführt. Mit diesen reaktiveren

Alkenen reagiert auch 2,3-Dihydrooxepin (**7a**) im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion, so daß sich hier das kinetische Schema um diese Reaktion erweitert (Schema 7).

Schema 7



138.4°C: $y=y$: NPMI und DCFM; $k_7 = (4.92 \pm 0.33) \cdot 10^{-4}$ bzw. $(5.92 \pm 0.43) \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Ausgehend von isoliertem 2,3-Dihydrooxepin (**7a**) wurde die Geschwindigkeitskonstante k_7 für beide Alkene auf unabhängigem Wege ermittelt und bei der Simulation des kinetischen Schemas 7 mit Hilfe des beschriebenen Marquardt-Verfahrens als konstante Größen vorgegeben. Die aus der Simulation erhaltenen in Tab. 4 aufgeführten Werte für die Verhältnisse k_2/k_4 und k_3/k_4 zeigen, daß DCFM mit **5a** um den Faktor 2.4 bzw. 2.6 schneller als FN oder NPMI reagiert (siehe auch Abb. 3). (Erwartungsgemäß stimmen bei allen drei Dipolarophilen die Werte für k_1 und k_2/k_3 innerhalb der Fehlergrenzen überein.) Daraus läßt sich schließen, daß die 1,3-dipolare Cycloaddition von **5a** mit FN noch nicht diffusionskontrolliert abläuft, und der aus den Vis-

kositäten von CH_3CN berechnete Wert $E_{\text{Diff}} \approx 2.4 \text{ kcal/mol}$ nur ein Mindestwert für die Aktivierungsbarriere der dipolaren Cycloaddition von **5a** mit den genannten Alkenen darstellt.

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von *syn*-**4a** mit FN, NPMI und DCFM bei 138.4°C in Acetonitril

Alken	$k_1 \cdot 10^5$ [s^{-1}]	(k_2/k_3)	(k_2/k_4) [mol/l]	$(k_3/k_4) \cdot 10^2$ [mol/l]
FN	5.59 ± 0.03	5.89 ± 0.15	0.260 ± 0.007	4.41 ± 0.30
NPMI	5.67 ± 0.28	5.91 ± 0.70	0.287 ± 0.044	4.86 ± 1.32
DCFM	5.59 ± 0.22	5.96 ± 0.58	0.109 ± 0.018	1.83 ± 0.48

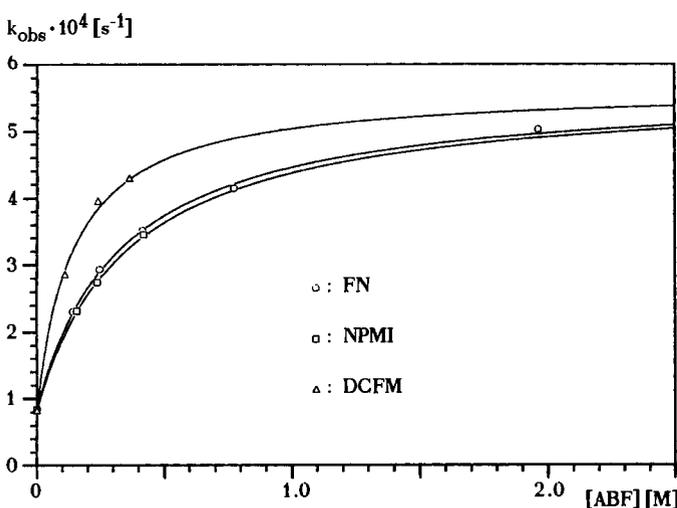


Abb. 3. Vergleich der Reaktivität von FN, NPMI und DCFM in der Reaktion mit *syn*-**4a**

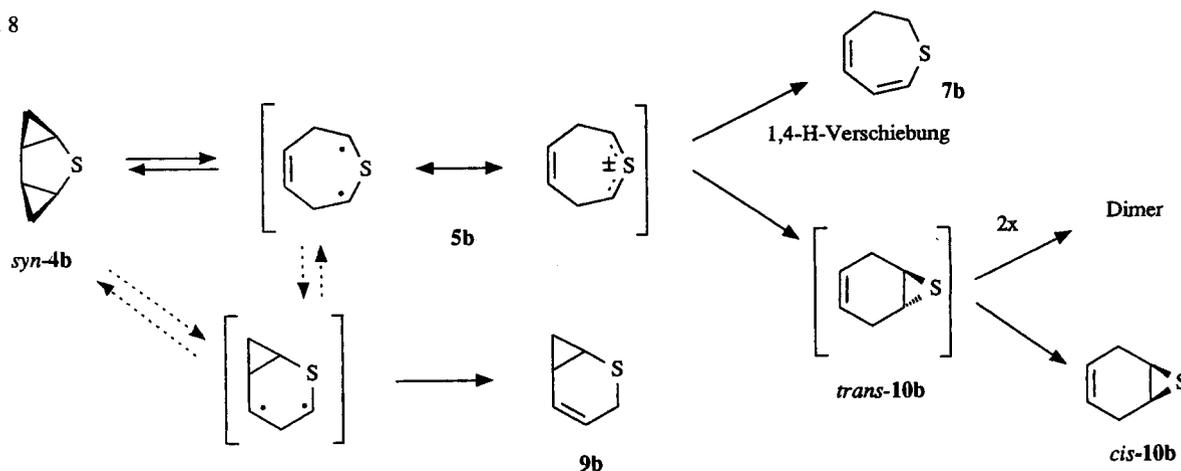
Diskussion der Ergebnisse

Der große Reaktivitätsunterschied bei der Ringöffnung der *syn*- und *anti*-Bishomoderivate *syn*- und *anti*-**4a–d** läßt sich ebenso wie der von *syn*- und *anti*-Bishomobenzol-Derivaten^[20] durch stereoelektronische Effekte erklären.

Beim *syn*-Isomeren ist der Diederwinkel zwischen den Walsh-Orbitalen^[21] der beiden zu spaltenden Cyclopropanbindungen mit 0° äußerst günstig für die Ausbildung einer neuen π -Bindung in der reaktiven Zwischenstufe **5a–d**, während im *anti*-Isomeren die entsprechenden Walsh-Orbitale nahezu orthogonal zueinander stehen, so daß hier keine frühzeitige π -Wechselwirkung möglich ist^[22]. Aufgrund der vorgestellten kinetischen Analyse ist 2,3-Dihydrooxepin (**7a**) ein Folgeprodukt des Carbonylylids **5a** und entsteht vermutlich, wie schon früher für das 2,3-Dihydroazepin **7c** angenommen, durch eine Orbitalsymmetrie-erlaubte sigmatrope 1,4-Wasserstoffverschiebung. Überraschend ist, daß bei der Thermolyse von Bishomothiophen *syn*-**4b** außer 2,3-Dihydrothiepin (**7b**) noch ein Dimer sowie *cis*-**10b** und **9b** entstehen. Offensichtlich können hier auf der Stufe des Thiocarbonylylids **5b** weitere Reaktionen mit der sigmatropen 1,4-Wasserstoffverschiebung konkurrieren; vermutlich der electrocyclische Ringschluß, der bei Orbitalsymmetrie-Kontrolle zum hochgespannten *trans*-konfigurierten Episulfid *trans*-**10b** führen sollte, das entweder in der Gasphase eine Umlagerung zu *cis*-**10b** oder in Lösung eine Dimerisierung erfährt. Für das unterschiedliche thermische Verhalten von *syn*-**4a** und *syn*-**4b** sind sicherlich die durch den Übergang von Sauerstoff zu Schwefel geänderten strukturellen Parameter verantwortlich. Aufgrund der gegenüber der CO-Bindungen längeren CS-Bindungen, [$d(\text{C}-\text{O}) = 1.43 \text{ \AA}$ (in CH_3OH), $d(\text{C}-\text{S}) = 1.81 \text{ \AA}$ (in CH_3SH), $d(\text{C}=\text{O}) = 1.23 \text{ \AA}$ (in Ketonen), $d(\text{C}=\text{S}) = 1.71 \text{ \AA}$ (in Thioharnstoff)]^[23], dürfte die sigmatrope 1,4-Wasserstoffverschiebung im Thiocarbonylylid **5b** ungünstiger sein als die im Carbonylylid **5a**, so daß dadurch in **5b** andere Prozesse konkurrenzfähig werden. Die Bildung des Produkts **9b** bei der Thermolyse von *syn*-**4b** in der Gasphase deutet darauf hin, daß die durch Öffnung bzw. Bildung beider Cyclopropanringe bedingte wechselseitige Umlagerung *syn*-**4b** \rightleftharpoons **5b** hier von der Öffnung bzw. Bildung nur eines Cyclopropanringes (mit nachfolgender Wasserstoffverschiebung) begleitet wird^[24].

Die im vorherigen Kapitel beschriebene kinetische Analyse der Reaktion von Bishomofuran *syn*-**4a** mit den Alkenen FN, NPMI und DCFM hat gezeigt, daß es sich bei dieser Cycloaddition anders als bei der von Homofuran **1a**

Schema 8



nicht um eine Homo-Diels-Alder-Reaktion an *syn-4a*, sondern um eine 1,3-dipolare Cycloaddition an das intermediär gebildete Carbonylylid **5a** handelt. Der Ersatz beider Doppelbindungen im Furan durch Cyclopropanringe vermindert offensichtlich die „Dien“-Reaktivität von *syn-4a* soweit, daß eine direkte Cycloaddition nicht mehr mit der Ringöffnung und der anschließenden 1,3-dipolaren Cycloaddition konkurrenzfähig ist.

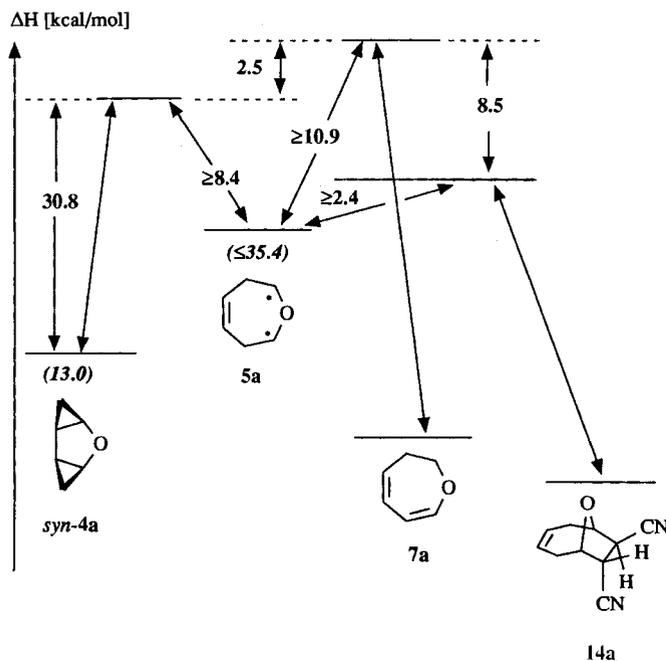


Abb. 4. Energie-Diagramm der Umlagerung und Cycloaddition von *syn-4a*

Mit den in Tab. 2 angegebenen Aktivierungsparametern und der Annahme, daß die 1,3-dipolare Cycloaddition von **5a** nicht schneller als diffusionskontrolliert ablaufen kann, lassen sich Mindestwerte für die Aktivierungsenthalpien der intramolekularen Reaktionen **5a** → *syn-4a* und **5a** → **7a** angeben (Abb. 4). Mit Hilfe der durch Vergleich mit *syn-Bishomocyclopentadien syn-4d* ermittelten Bildungsenthalpie von *syn-4a* ($\Delta H_f = 13.0$ kcal/mol)^[25] läßt sich nun ein „pseudoexperimenteller“ Wert für die Bildungsenthalpie von **5a** ($\Delta H_f \leq 35.4$ kcal/mol) abschätzen. Dieser Wert stimmt im Rahmen der hier möglichen Fehlerquellen mit einem Rechenwert überein, der mit Hilfe der in Schema 9 gezeigten isodesmischen Reaktion aus einer Ab-initio-Rechnung von Jean et al.^[26] für das Stamm-Carbonylylid **19a**

Schema 9



abgeleitet wurde. Der Vergleich der Reaktionsenthalpie von *syn-4a* → **5a** ($\Delta H_R \leq 22.4$ kcal/mol) mit der von *syn-4d* → **5d** ($\Delta H_R \geq 47.5$ kcal/mol)^[27] zeigt, daß das Carbonylylid als ein Singulett-1,3-Diradikal^[28] aufzufassen ist, daß durch Konjugation der radikalischen Zentren mit dem Sauerstoff eine hohe Resonanzstabilisierung erfährt, die sich unter Vernachlässigung von Grundzustandseffekten in diesem Fall zu R.E. ≈ -25 kcal/mol (R.E. = Resonanzenergie) ergibt und damit wesentlich größer ist als z.B. die Allyl- oder Benzyl-Resonanzenergie freier Radikale^[27].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmp. und Sdp. sind unkorrigiert. — ¹H- und ¹³C-NMR: WP-80 oder AM-400 (Bruker); bei der ¹H-NMR-Zuordnung werden mit *x* *exo*- und mit *n* *endo*-ständige Wasserstoffatome bezeichnet. — IR: Infrarot-Gitter-Spektrometer 681 (Perkin-Elmer). — MS: CH-5 MAT Varian (70 eV); Feinbestimmung: CH-7 MAT Varian (15 eV). — UV: Cary 17 (Varian). — GC-Analysen: F-22 (Perkin-Elmer); HP-5890 (Hewlett-Packard); Trägergas N₂; Säule A: Siliconöl, OV 17, 25-m-Quarzkapillare, *p*_{N₂} = 17 psi, Teilungsverhältnis 1:85; Säule B: Carbowax 20M, 50-m-Quarzkapillare, *p*_{N₂} = 14 psi; Teilungsverhältnis 1:80; quantitative Auswertung mit M-3 Calculating Integrator (Perkin-Elmer), HP-3390A (Hewlett-Packard) oder Minigrator (Spectraphysics). — GC-Trennungen: Aerograph 90 P mit WLD (Varian), gepackte Säulen, Trägergas He, 60–100 ml/min). — HPLC-Analysen: Solvent-Delivery-System SP-8700 (Spectra-Physics); Organiser SP-8750 (Spectra-Physics); UV-Photometer 153 (Altex) (254 nm); Differential-Refraktometer (Knauer). — HPLC-Trennungen: Liquid Chromatograph 830 (DuPont Instruments); UV-Photometer 153 (Altex) (254 nm). — Die *Thermolysen der kinetischen Messungen* wurden in durch Erhitzen mit Triethylamin unter Rückfluß desaktivierten und anschließend i. Vak. getrockneten Schmelzpunktröhrchen aus Natronglas in einem Heiluftthermostaten [Temperaturkonstanz: ± 0.1 °C; Temperaturmessung: geeichtes Digitalthermometer S 1223 mit PT-100-Meßfühler (Burstler)] durchgeführt.

2-Oxabicyclo[3.1.0]hex-3-en (Homofuran) (**1a**)

a) *Mit Diazomethan in Furan*^[29]: Zu der gerhrtten, auf 75–80 °C erwärmten Lösung von 140 ml dest. Diethylenglykol-monomethylether (Carbitol), 40 ml frisch destilliertem Furan und 24 g KOH in 40 ml Wasser wurde in einem 500-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit einem 250-ml-Tropftrichter, Argonzufuhr und einer Trockeneis-Destillationsbrücke, unter Rhren während etwa 30 min eine Lösung von 86 g (0.4 mol) *p*-Toluolsulfonsäure-*N*-nitrosomethylamid (Diazogen) in 160 ml Furan getropft. Diazomethan wurde zusammen mit Furan im leichten Argonstrom über die mit Aceton/Trok-

keneis gekühlte Destillationsbrücke in einen ebenfalls mit Aceton/Trockeneis gekühlten, mit ca. 10 g KOH-Plätzchen gefüllten 250-ml-Kolben destilliert. Es wurde davon ausgegangen, daß die in der Literatur^[29] angegebene Ausbeute an Diazomethan von ca. 65% (0.26 mol in 160 ml Furan) erreicht wurde. Die Diazomethanlösung wurde über KOH im Eisschrank getrocknet und umgehend weiterverarbeitet.

b) **1a**: In einem 500-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler, 250-ml-Aceton/Trockeneis-gekühltem Tropftrichter mit Druckausgleich und einem Stopfen, wurde zu der gerührten Mischung von 70 ml über CaH₂ getrocknetem und destilliertem Furan und 5 g (0.05 mol) getrocknetem (4 h bei 0.01 Torr und 110°C) CuCl innerhalb von 3 h in der Siedehitze die unter a) hergestellte Diazomethan-Furan-Lösung getropft. Während des Zutropfens wurden zwei weitere Portionen von je 5 g getrocknetem CuCl hinzugegeben. Nach ca. 1stdg. Nachrühren wurde die Reaktionsmischung filtriert und das Furan über eine 30-cm-Füllkörperkolonne mit Dephlegmator (Rücklaufverhältnis 10:1) abdestilliert (Sdp. bis 40°C). Nach Kurzwegdestillation des Rückstandes (Raumtemp., 0.01 Torr) wurden 18 g Rohprodukt erhalten. GC-Analyse: Säule A, 70°C: 70% **1a**, t_r 2.06 min; 5% Bisaddukt *anti-4a*, t_r 3.57 min, 25% Lösungsmittel (Furan). Ausb. 12.6 g **1a** (68%). Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt.

anti- und syn-2-Oxatricyclo[4.1.0.0^{3,5}]heptan (Bishomofuran) (anti-4a, syn-4a): In einem 1-l-Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Aceton/Trockeneis-gekühltem 500-ml-Tropftrichter mit Druckausgleich, Rückflußkühler und Stopfen, wurden zu der heftig gerührten Mischung aus 9 g der im vorherigen Schritt hergestellten Lösung aus **1a** in Furan sowie 10 g (0.10 mol) getrocknetem CuCl 400 ml 1.6 M etherische Diazomethanlösung (4facher^[26] Ansatz) während ca. 6 h in dem Maße in der Siedehitze getropft, daß sich das CuCl nicht vollständig schwarz färbte. Während der Reaktion wurden noch zwei 5-g-Portionen CuCl zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde ca. 12 h gerührt und anschließend filtriert. Der Ether des Filtrats wurde über eine 30-cm-Füllkörperkolonne mit Dephlegmator (Rücklaufverhältnis 8:1) (Sdp. bis 40°C) abdestilliert. Nach Kurzwegdestillation bei 70°C/0.01 Torr wurde der Rückstand gaschromatographisch aufgetrennt: Säule A, 70°C: 31% **1a**, t_r 2.06 min; 19% *anti-4a*, t_r 3.57 min; 5% *syn-4a*, t_r 5.07 min. Präp. GC-Trennung: Apiezon, 3 m, 70°C: **1a**, t_r 4 min; *anti-4a*, t_r 12 min; *syn-4a*, t_r 19 min. Ausb. nach zweimaliger GC-Trennung: *anti-4a*: 1.1 g (14%), *syn-4a*: 0.25 g (3.5%). — *anti-4a*: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.42 (ddd, 2H, 4x,7x-H, $J_{4x,4n} = J_{7x,7n} = 6.0$, $J_{4x,5} = J_{7x,6} = 8.5$, $J_{4x,3} = J_{7x,1} = 5.0$ Hz), 0.61 (ddd, 2H, 4n,7n-H, $J_{4n,5} = J_{7n,6} = 4.5$, $J_{4n,3} = J_{7n,1} = 2.0$ Hz), 1.58 (ddd, 2H, 5,6-H, $J_{5,3} = J_{6,1} = 5.5$ Hz), 3.45 (ddd, 2H, 1,3-H). — ¹³C-NMR (100.61 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 14.14 (CH₂, C-4,7), 21.72 (CH, C-5,6), 56.71 (CH, C-1,3). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3060–3000 cm⁻¹ (Cycloprop.-C–H); 2980 (C–C–H); 1435, 1360, 1330, 1320 (C–H); 1170, 1120, 1010 (C–O). — MS (70 eV), m/z (%): 96 (2) [M⁺], 95 (5) [M⁺ – H], 68 (54) [C₄H₄O⁺], 67 (100) [C₄H₃O⁺], 65 (18) [C₃H⁺], 53 (33) [C₄H₅⁺], 42 (84) [C₃H₅⁺], 39 (61) [C₃H₃⁺]. — C₆H₈O ber. 96.0575, gef. 96.0572 (MS). — *syn-4a*: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.45 (m, 2H, 4x,7x-H, $J_{4x,4n} = J_{7x,7n} = 6.0$, $J_{4x,5} = J_{7x,6} = 7.0$, $J_{4x,3} = J_{7x,1} = 5.5$ Hz), 0.56 (m, 2H, 4n,7n-H, $J_{4n,5} = J_{7n,6} = 5.0$, $J_{4n,3} = J_{7n,1} = 1.5$ Hz), 1.75 (m, 2H, 5,6-H, $J_{5,3} = J_{6,1} = 4.5$ Hz), 4.28 (m, 2H, 1,3-H). — ¹³C-NMR (100.61 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 13.81 (CH₂, C-4,7), 17.09 (CH, C-5,6), 70.25 (CH, C-1,3). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3100–3000 cm⁻¹ (Cycloprop.-C–H); 1450, 1350, 1320 (C–H); 1170, 1130, 1030, 1020 (C–O). — MS (70 eV), m/z (%): 96 (3) [M⁺], 95 (9) [M⁺ – H], 68 (58) [C₄H₄O⁺], 67 (100) [C₄H₃O⁺], 65 (22)

[C₅H₅⁺], 53 (33) [C₄H₅⁺], 41 (76) [C₃H₅⁺], 39 (63) [C₃H₃⁺]. — C₆H₈O ber. 96.0575, gef. 96.0576 (MS).

9-Oxabicyclo[4.2.1]non-3-en-exo-7,endo-8-dicarbonitril (14a): Eine Lösung von 10 mg (0.104 mmol) *syn-4a* und 40.6 mg (0.52 mmol) frisch sublimiertes Fumarsäuredinitril in 0.5 ml C₆D₆ wurde in einem evakuierten, abgeschmolzenen NMR-Röhrchen im gerührten Ölbad bei 140°C thermolysiert. Der Reaktionsverlauf wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 4 h hatte sich das Edukt vollständig umgesetzt. Das Lösungsmittel sowie überschüssiges Fumarsäuredinitril wurde im Ölpumpenvak. (0.01 Torr) bei 80°C entfernt. Das Produkt blieb in Form farbloser Kristalle zurück. Schmp. 124°C. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.43 (dd, 1H, 5n-H, $J_{5n,5x} = 18.0$, $J_{5n,6} = 3.0$, $J_{5n,4} = 7.5$, $J_{5n,3} = 3.0$ Hz), 2.62 (m, 2H, 2n,2x-H, $J_{2n,1} = 3.5$, $J_{2x,1} = 1.0$ Hz), 2.68 (dm, 1H, 5x-H, $J_{5x,6} = 1.0$ Hz); 3.27 (dd, 1H, 7-H, $J_{7,8} = 8.0$, $J_{7,6} = 3.0$ Hz); 3.49 (t, 1H, 8-H, $J_{8,1} = 8.0$ Hz), 4.79 (dt, 1H, 1-H), 4.83 (qd, 1H, 6-H), 5.68 (m, 1H, 4-H, $J_{4,3} = 11.0$ Hz), 5.88 (m, 1H, 3-H). — ¹³C-NMR (100.61 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 34.95 (CH₂, C-5), 37.25 (CH₂, C-2, CH, C-8), 38.19 (CH, C-7), 78.61 (CH, C-6), 81.85 (CH, C-1), 116.23 (C, 7-CN), 119.13 (C, 8-CN), 126.27 (CH, C-4), 129.15 (CH, C-3). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020 cm⁻¹ (C=C–H); 2980–2920 (C–C–H); 2225 (CN); 1430, 1350, 1320, 1310 (C–H); 1260, 1230, 1210, 1200 (C–O); 1120, 1100, 1070, 1000, 940 (C–O–C). — MS (70 eV), m/z (%): 174 (16) [M⁺]; 145 (20) [M⁺ – CHO], 118 (13) [M⁺ – 2 · H₂CN], 106 (29) [M⁺ – CN, – O], 105 (33) [M⁺ – CN, – O, – H], 95 (23) [C₆H₇O⁺], 79 (31) [C₆H₇⁺], 67 (100) [C₄H₃O⁺], 41 (27) [C₃H₅⁺], 39 (33) [C₃H₃⁺]. — C₁₀H₁₀N₂O ber. 174.0793, gef. 174.0791 (MS).

9-Oxabicyclo[4.2.1]non-3-en-endo-6,endo-7- und -exo-6,exo-7-dicarbonitril (endo- und exo-15a): Eine Lösung von 15 mg (0.16 mmol) *syn-4a* und 61 mg (0.78 mmol) frisch sublimiertes Maleinsäuredinitril in 0.5 ml C₆D₆ wurde in einem evakuierten, abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 140°C thermolysiert. Der Reaktionsverlauf wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 6 h hatte sich das Edukt vollständig umgesetzt. Laut ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung waren die Addukte *endo-15a* und *exo-15a* im Verhältnis 2:1 entstanden. Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahlvak. verdampft und überschüssiges Maleinsäuredinitril im Ölpumpenvakuum (0.01 Torr) bei 100°C entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde in so wenig C₆D₆ wie möglich gelöst. Nach Stehenlassen über Nacht im Eisschrank wurden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und im Wasserstrahlvak. von reslichem Lösungsmittel befreit. Es waren deutlich zwei unterschiedliche Kristallformen zu erkennen, nämlich würfelförmige Kristalle von *endo-15a* und lange Nadeln von *exo-15a*. Sortieren der unterschiedlichen Kristalle mit der Hand führte zu isomerenreinen Produkten. — *endo-15a*: Schmp. 170–172°C. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.52 (dm, 2H, 2x,5x-H, $J_{2x,2n} = J_{5x,5n} = 17.0$, $J_{2x,1} = J_{5x,6} = 2.0$ Hz), 2.70 (m, 2H, 2n,5n-H, $J_{2n,1} = J_{5n,6} = 2.5$, $J_{2n,3} = J_{5n,4} = 2.5$ Hz), 3.64 (AA'XX' AA'-Teil, 2H, 7,8-H, $J_{7,8} = 7.5$, $J_{7,6} = J_{8,1} = 6.5$, $J_{7,1} = J_{8,6} = 4.0$ Hz), 4.79 (m, 2H, 1,6-H, $J_{1,6} = 5.0$ Hz), 5.89 (m, 2H, 3,4-H). — ¹³C-NMR (100.61 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 35.41 (CH₂, C-2,5), 37.34 (CH, C-7,8), 78.34 (CH, C-1,6), 115.89 (C, 7,8-CN), 127.91 (CH, C-3,4). — MS (70 eV), m/z (%): 174 (18) [M⁺], 145 (21) [M⁺ – CHO], 118 (8) [M⁺ – 2 · H₂CN], 106 (26) [M⁺ – CN, – O], 105 (28) [M⁺ – CN, – O, – H], 95 (20) [C₆H₇O⁺], 79 (34) [C₆H₇⁺], 67 (100) [C₄H₃O⁺], 41 (32) [C₃H₅⁺], 39 (37) [C₃H₃⁺]. — C₁₀H₁₀N₂O ber. 174.0793, gef. 174.0796 (MS). — *exo-15a*: Schmp. 132–134°C. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.48 (m, 2H, 2n,5n-H, $J_{2n,2x} = J_{5n,5x} = 18.0$, $J_{2n,1} = J_{5n,6} = 2.5$ Hz), 2.67 (m, 2H, 2x,5x-H, $J_{2x,3} = J_{5x,4} = 3.0$ Hz), 3.29 (m, 2H, 7,8-H, $J_{1,8} = J_{6,7} < 1.0$ Hz), 4.93 (m, 2H, 1,6-H), 5.18 (m, 2H, 3,4-H). — ¹³C-NMR (100.61 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 37.65 (CH₂, C-2,5),

38.61 (CH, C-7,8), 82.23 (CH, C-1,6), 117.88 (C, 7,8-CN), 127.74 (CH, C-3,4). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020 cm^{-1} (C=C-H); 2980–2900 (C–C-H); 2225 (CN); 1430, 1410, 1400, 1370, 1350, 1330, 1310 (C–H); 1240, 1200, 1170 (C–O); 1090, 1070, 1060, 1020, 1010, 980, 970, 940 (C–O–C). — MS (70 eV), m/z (%): 174 (27) $[\text{M}^+]$, 145 (20) $[\text{M}^+ - \text{CHO}]$, 118 (10) $[\text{M}^+ - 2 \cdot \text{H}_2\text{CN}]$, 106 (30) $[\text{M}^+ - \text{CN}, - \text{O}]$, 105 (43) $[\text{M}^+ - \text{CN}, - \text{O}, - \text{H}]$, 95 (27) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+]$, 79 (39) $[\text{C}_6\text{H}_7^+]$, 67 (100) $[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}^+]$, 41 (38) $[\text{C}_3\text{H}_3^+]$, 39 (42) $[\text{C}_3\text{H}_3^+]$. — $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$ ber. 174.0793, gef. 174.0788 (MS).

N-Phenyl-9-oxabicyclo[4.2.1]non-3-en-*exo*-6,*exo*-7- und *endo*-6,*endo*-7-dicarboximid (*exo*- und *endo*-16a): Eine Lösung von 14.5 mg (0.15 mmol) *syn*-4a und 130 mg (0.75 mmol) *N*-Phenylmaleinimid (NPMI) in 0.6 ml C_6D_6 wurde in einem evakuierten, abgeschmolzenen NMR-Röhrchen im Röhrchenofen bei 110°C thermolysiert. Der Reaktionsverlauf wurde ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Das Edukt hatte sich nach 24 h vollständig zu einem Produktverhältnis von 1:1.5 umgesetzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak. wurde der größte Teil des NPMI im Ölpumpenvakuum (0.01 Torr) bei ca. 90°C entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Benzol aufgenommen und die Lösung durch eine Pasteurpipette mit Kieselgel filtriert. Die Auftrennung der Produkte erfolgte mit Hilfe der HPLC: Diolsäule, UV-Detektor (254 nm), 1050 psi, 12.4 ml/min, Hexan/MTBE (1:1), t_r = 11 min NPMI; t_r = 15 min *exo*-16a; t_r = 20 min *endo*-15a + Abfangprodukt von 2,3-Dihydrooxepin (7a) als Verunreinigung. Es wurden *endo*- und *exo*-Abfangprodukt *endo*-16a und *exo*-16a im Verhältnis 1:2 abgetrennt. — *endo*-16a: Schmp. 177–179°C. — ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.63 (dd, 2H, 2x,5x-H, $J_{2x,2n} = J_{5x,5n} = 17.0$ Hz), 2.72 (ddd, 2H, 2n,5n-H, $J_{2n,3} = J_{5n,4} = 2.5$ Hz), 3.86 (AA'XX' AA'-Teil, 2H, 7,8-H, $J_{7,8} = 7.0$, $J_{7,6} = J_{8,1} = 6.5$, $J_{7,1} = J_{8,6} = 3.5$ Hz), 4.85 (m, 2H, 1,6-H, $J_{1,6} = 4.0$ Hz), 5.69 (dd, 2H, 3,4-H); 7.21, 7.39, 7.47 (m, m, m, 2H, 1H, 2H, Ph). — ^{13}C -NMR (100.61 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 34.61 (CH₂, C-2,5), 50.05 (CH, C-7,8), 77.61 (CH, C-1,6), 126.33 (CH, C-3,4), 169.42 (C, C=O), 127.87–131.78 (CH, Ph). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm^{-1} , 3020 (C=C-H); 2980–2880 (C–C-H); 1720 (O=C–N–C=O); 1600, 1500 (arom. C=C); 1460, 1390 (C–H); 1200, 1180 (C–O); 1080–800 (C–H); 730, 690 (monosubst. Aromat). — *exo*-16a: Schmp. 116–117°C. — ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.47 (ddt, 2H, 2n,5n-H, $J_{2n,2x} = J_{5n,5x} = 16.5$, $J_{2n,3} = J_{5n,4} = 3.0$ Hz), 2.68 (dm, 2H, 2x,5x-H), 3.15 (s, 2H, 7,8-H, $J_{7,6} = J_{8,1} < 0.5$ Hz), 4.85 (t, 2H, 1,6-H), 5.76 (m, 2H, 3,4-H), 7.28, 7.40, 7.47 (m, m, m, 1H, 2H, 2H, Ph). — ^{13}C -NMR (100.61 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 38.36 (CH₂, C-2,5), 50.98 (CH, C-7,8), 80.90 (CH, C-1,6), 125.99 (CH, C-3,4), 174.97 (C, C=O), 127.87–131.78 (CH, Ph). — MS (70 eV), m/z (%): 269 (100) $[\text{M}^+]$, 174 (27) $[\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+]$, 119 (25) $[\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_6]$, 107 (31) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+]$, 95 (38) $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}^+]$, 91 (30) $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$, 77 (37) $[\text{C}_6\text{H}_5^+]$, 68 (53) $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^+]$, 41 (24) $[\text{C}_3\text{H}_3^+]$, 39 (27) $[\text{C}_3\text{H}_3^+]$. — $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ ber. 269.1052, gef. 269.1051 (MS).

4-Phenyl-8-oxa-4-azatricyclo[5.3.2.0^{2,6}]dodec-11-en-3,5-dion: Eine Lösung von 10 mg (0.104 mmol) 7a und 180 mg (1.04 mmol) NPMI in 0.5 ml C_6D_6 wurde in einer abgeschmolzenen, evakuierten 1-ml-Glasampulle im Röhrchenofen bei 140°C thermolysiert. Der Reaktionsverlauf wurde ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 20 h hatte sich das Edukt vollständig umgesetzt. Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahlvak. verdampft und überschüssiges NPMI im Ölpumpenvak. (0.01 Torr) bei leichtem Erhitzen weitgehend entfernt. Das Produkt wurde über eine Kieselgelsäule (15 cm lang, 0.5 cm Durchmesser, Laufmittel Hexan/Essigester 1:1) gereinigt [R_f (NPMI) = 0.6, R_f (Endion) = 0.35] und aus Diethylether kristallisiert. Schmp. 153–155°C. — ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.87 (m, 2H, 10-H, $J_{10,1} = 3$, $J_{10,9} = 4.5/7.5$ Hz), 3.26 (dd, 1H, 2-H, $J_{2,6} = 8.0$, $J_{2,7} = 2.5$ Hz), 3.29 (m, 1H, 6-H), 3.65 (dd, 1H, 1-H, $J_{1,11}$

= 8.0 Hz), 3.76 (dd, 2H, 9-H), 4.84 (ddd, 1H, 7-H, $J_{7,12} = 6.5$, $J_{7,11} = 3.0$ Hz), 6.17 (ddd, 1H, 12-H, $J_{11,12} = 9.0$ Hz), 6.45 (dd, 1H, 11-H), 7.18, 7.37, 7.42 (m, m, m, 2H, 1H, 2H, Ph). — ^{13}C -NMR (100.61 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 32.02 (CH₂, C-10), 33.96 (CH, C-2), 45.89 (CH, C-6), 48.23 (CH, C-1), 69.67 (CH₂, C-9), 126.29 (CH, C-11), 126.38 (CH, C-12); 128.67, 129.08, 131.73, 135.29 (CH, Ph); 175.44, 177.56 (C, C=O). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm^{-1} (C=C–H); 2940–2880 (C–C–H); 1770, 1710 (O–C–N–C=O); 1600, 1500 (arom. C=C); 1460, 1390 (C–H); 1190 (C–O); 1100 (C=C–H); 730, 690 (monosubst. Aromat). — MS (70 eV), m/z (%): 269 (13) $[\text{M}^+]$, 149 (10) $[\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}]$, 96 (100) $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}^+]$, 91 (10) $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$. — $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ ber. 269.1052, gef. 269.1056 (MS).

exo-7,*endo*-8-Dicyan-9-oxabicyclo[4.2.1]non-3-en-*endo*-7,*exo*-8-dicarbonsäure-dimethylester (17a): Eine Lösung von 10 mg (0.104 mmol) *syn*-4a und 100 mg (0.52 mmol) Abfangreagenz in 0.5 ml CD_3CN wurde in einem evakuierten, abgeschmolzenen NMR-Röhrchen im Röhrchenofen bei 120°C thermolysiert. Der Reaktionsverlauf wurde ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 20 h hatte sich das Edukt vollständig umgesetzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak. wurde der Rückstand mit Diethylether über eine kurze Kieselgelsäule eluiert ($R_{f\text{Abfänger}}$ 0.8, R_{f17a} 0.6), Schmp. 184–187°C. — ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.53–2.89 (m, 4H, 2,5-H, $J_{2n,2x} = J_{5n,5x} = 18$, $J_{2n,1} = 5.0$, $J_{2x,1} = 2.5$, $J_{5n,6} = 5.0$, $J_{5x,6} = 3.0$ Hz), 3.95 (s, 3H, 8-CO₂CH₃), 3.97 (s, 3H, 7-CO₂CH₃), 5.05 (ddd, 1H, 1-H, $J_{1,3} = 1.2$ Hz), 5.47 (ddd, 6-H, $J_{6,4} = 0.8$ Hz), 5.63 (m, 1H, 4-H), 5.82 (m, 1H, 3-H). — ^{13}C -NMR (100.61 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 34.27 (CH₂, C-5), 35.83 (CH₂, C-2), 54.94 (CH₃, 8-OCH₃), 55.70 (CH₃, 7-OCH₃), 83.69 (CH, C-1), 86.40 (CH, C-6), 114.35 (C, 7-CN), 117.38 (C, 8-CN), 124.19, 125.42 (CH, C-7, CH, C-8), 126.42 (CH, C-4), 128.59 (CH, C-3), 161.87 (C, 8-CO₂Me), 165.08 (C, 7-CO₂Me). — MS (70 eV), m/z (%): 164 (36) $[\text{M}^+ - 2 \cdot \text{CN}, - \text{CO}_2\text{CH}_3, - \text{OCH}_3]$, 163 (42) $[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2^+]$, 106 (15) $[\text{C}_7\text{H}_8\text{N}^+]$, $[\text{M}^+ - 2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3, - \text{CN}, - \text{O}]$, 95 (92) $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}^+]$, 91 (40) $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$, 78 (22) $[\text{C}_6\text{H}_6^+]$, 67 (17) $[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}^+]$, 59 (100) $[\text{CO}_2\text{CH}_3^+]$, 41 (16) $[\text{C}_3\text{H}_3^+]$, 39 (9) $[\text{C}_3\text{H}_3^+]$. — M^+ konnte nicht gefunden werden, daher war keine MS-Feinbestimmung möglich.

exo-7,*exo*-8-Dicyan-9-oxabicyclo[4.2.1]non-3-en-*endo*-7,*endo*-8-dicarbonsäure-dimethylester (*endo*-18a): Eine Lösung von 10 mg (0.104 mmol) *syn*-4a und 80 mg (0.42 mmol) 2,3-Dicyanmalonsäure-dimethylester in 0.5 ml C_6D_6 wurden in einem abgeschmolzenen, evakuierten NMR-Röhrchen bei 140°C thermolysiert. Der Reaktionsverlauf wurde ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 11 h hatte sich das Edukt vollständig umgesetzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak. wurde der Rückstand über eine 20-cm-Kieselgelsäule von überschüssigem Abfangreagenz befreit (Lösungsmittel Diethylether, $R_{f\text{Abfänger}}$ 0.6, $R_{f\text{endo-18a}}$ 0.4). Schmp. 169–171°C. — ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.69–2.88 (m, 4H, 2,5-H), 5.15 (t, 2H, 1,6-H), 5.85 (m, 2H, 3,4-H). — MS (70 eV), m/z (%): 164 (38) $[\text{M}^+ - 2 \cdot \text{CN}, - \text{CO}_2\text{CH}_3, - \text{OCH}_3]$, 163 (88) $[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2^+]$, 106 (13) $[\text{C}_7\text{H}_8\text{N}^+]$, $[\text{M}^+ - 2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3, - \text{CN}, - \text{O}]$, 91 (60) $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$, 76 (26) $[\text{C}_6\text{H}_6^+]$, 59 (100) $[\text{CO}_2\text{CH}_3^+]$. — M^+ konnte nicht beobachtet werden, daher war keine MS-Feinbestimmung möglich.

2-Thiabicyclo[3.1.0]hex-3-en (Homothiophen) (1b): In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Aceton/Trockeneis-gekühltem Tropftrichter mit Druckausgleich, KPG-Rührer und Rückflußkühler wurden zu der unter Rückfluß siedenden, gerührten Mischung von 159.3 g (1.6 mol) Thiophen, 10 ml Diethylether und 5 g (0.05 mol) getrocknetem CuCl unter Ar während 3 h 200 ml einer 1.6 M (0.32 mol) etherischen Diazomethanlösung getropft, wobei noch einmal weitere 5 g CuCl zugegeben wurden. Nach 1stdg. Nachrühren bei

Raumtemp. wurde filtriert und Ether bei Normaldruck, überschüssiges Thiophen im leichten Wasserstrahlvakuum (200 Torr, Badtemp. 50–60°C) über eine 30-cm-Füllkörperkolonne mit Dephlegmator (Rücklaufverhältnis 10:1, Sdp. bis 45°C) abdestilliert. Nach Kurzwegdestillation (0.01 Torr/70°C) wurden 12 g einer Lösung folgender Zusammensetzung erhalten: GC-Analyse: Säule A; 90°C: 55.2% **1b** (Homothiophen), t_r 3.44 min; 4.6% **8b** (2*H*-Thiopyran), t_r 3.63 min; 38.5% Thiophen, t_r 1.97 min. Ausb. 6.9 g (72 mmol) **1b** (22.5%). Die oben erhaltene Homothiophenlösung wurde ohne weitere Aufarbeitung für die weiteren Synthesestufen eingesetzt.

syn- und anti-2-Thiatriacyclo[4.1.0.0^{3,5}]heptan (Bishomothiophen) (*syn- und anti-4b*): In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Aceton/Trockeneis-gekühltem Tropftrichter mit Druckausgleich, KPG-Rührer und Rückflußkühler wurden zu einer heftig gerührten, unter Rückfluß siedenden Mischung von 12 g der oben erhaltenen Homothiophenlösung, 10 ml Diethylether und 5 g (0.05 mol) trockenem CuCl 200 ml einer möglichst frisch hergestellten, etherischen 1.6 M (0.32 mol) Diazomethanlösung in dem Maße getropft, daß sich das CuCl gerade vollständig schwarz färbte. Während des 6–8stdg. Zutropfens unter Rückfluß wurden noch vier weitere 3-g-Portionen CuCl zugegeben. Nach weiterem Rühren bei Raumtemp. (ca. 12 h) wurde filtriert und der Ether über eine 30-cm-Füllkörperkolonne mit Dephlegmator (Rücklaufverhältnis 4:1, Sdp. bis 40°C) weitestgehend abdestilliert. GC-Analyse: Säule A, 90°C: 90.20% **1b**; 1.17% **8b**; 2.98% *anti-4b* (*anti*-Bishomothiophen), t_r 5.62 min; 0.80% **9b**, t_r 6.82 min; 0.88% *syn-4b* (*syn*-Bishomothiophen), t_r 8.50 min. Die so erhaltene Rohlösung (5 g) wurde ein zweites Mal, wie oben beschrieben, mit CuCl und Diazomethan umgesetzt. Von der eingeeengten Reaktionsmischung wurde überschüssiges Thiophen im Wasserstrahlvak. (30 Torr, max. Badtemp. 60°C) mit dem Dephlegmator bei einem Rücklaufverhältnis von 8:1 weitgehend abdestilliert. Das Rohprodukt wurde kurzwegdestilliert (0.005 Torr/90°C) und der polymere Rückstand noch zweimal mit etwas Ether aufgenommen und kurzwegdestilliert. Die vereinigten Destillate wurden unter oben beschriebenen Bedingungen nochmals weiter eingeeengt. Es wurden 5.4 g Lösung erhalten. Die Produkte wurden gaschromatographisch aufgetrennt. GC-Analyse: Säule A; 90°C: 84.43% **1b**; 2.52% **8b**; 4.16% *anti-4b*, t_r 5.62 min; 1.18% **9b**, t_r 6.82 min; 1.35% *syn-4b*, t_r 8.50 min. Präp. GC-Trennung: Carbowax 20 M, 2.5 m, 95°C: **1b**, t_r 18 min; **8b**, t_r 21.5 min; *anti-4b*, t_r 31 min; **9b**, t_r 39.5 min; *syn-4b*, t_r 57 min. Ausb. bezogen auf umgesetztes Homothiophen (36.4%) nach zweimaliger GC-Trennung: *anti-4b* 160 mg (6.0%); *syn-4b* 50 mg (1.9%); **9b** 50 mg. – *syn-4b*: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.51 (qm, 2H, 4x, 7x-H, $J_{4x,4n} = J_{7x,7n} = 5.5$, $J_{4x,5} = J_{7x,6} = 4.0$, $J_{4x,3} = J_{7x,1} = 3.5$ Hz), 0.96 (qm, 2H, 4n, 7n-H, $J_{4n,5} = J_{7n,6} = 9.0$, $J_{4n,3} = J_{7n,1} = 7.5$ Hz), 2.07 (m, 2H, 5,6-H, $J_{5,3} = J_{6,1} = 6.0$ Hz), 2.99 (m, 2H, 1,3-H). – ¹³C-NMR (100.61 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 19.75 (CH₂, C-4,7), 23.58 (CH, C-5,6), 38.90 (CH, C-1,3). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 3030, 3000 (Cyclopropyl-H); 1450, 1340, 1230 (C–H); 1080, 1070, 1030, 810, 650 (C–S). – MS (70 eV), m/z (%): 112 (100) [M⁺], 111 (82) [M⁺ – 1], 97 (97) [M⁺ – 1, – CH₂], 85 (65) [C₄H₃S⁺], 84 (43) [C₄H₂S⁺], 79 (90) [M⁺ – 1, – S], 77 (63) [C₆H₅⁺], 67 (54) [C₅H₇⁺], 59 (69) [C₂H₃S⁺], 58 (33) [C₂H₂S⁺], 45 (98) [CSH⁺], 41 (52) [C₃H₅⁺], 39 (66) [C₃H₃⁺]. – C₆H₈S ber. 112.0347, gef. 112.0347 (MS). – *anti-4b*: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.63 (q, 2H, 4x, 7x-H, $J_{4x,4n} = J_{7x,7n} = 5.0$, $J_{4x,5} = J_{7x,6} = 5.5$, $J_{4x,3} = J_{7x,1} = 5.0$ Hz), 0.95 (ddd, 2H, 4n, 7n-H, $J_{4n,5} = J_{7n,6} = 8.5$, $J_{4n,3} = J_{7n,1} = 6.5$ Hz), 1.83 (ddd, 2H, 5,6-H, $J_{5,3} = J_{6,1} = 7.0$ Hz), 2.94 (m, 2H, 1,3-H). – ¹³C-NMR (100.61 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 19.16 (CH₂, C-4,7), 21.58 (CH, C-5,6), 28.15 (CH, C-1,3). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 3000, 2930, 2870 (C–H); 1430, 1350, 1230 (C–H); 110, 1020, 800, 650 (C–S). – MS (70 eV), m/z (%): 112 (91) [M⁺], 111 (67)

[M⁺ – 1], 97 (94) [M⁺ – 1, – CH₂], 85 (53) [C₄H₃S⁺], 84 (41) [C₄H₂S⁺], 79 (80) [M⁺ – 1, – S], 77 (51) [C₆H₅⁺], 67 (42) [C₅H₇⁺], 59 (60) [C₂H₃S⁺], 58 (32) [C₂H₂S⁺], 45 (100) [CSH⁺], 41 (39) [C₃H₅⁺], 39 (62) [C₃H₃⁺]. – C₆H₈S ber. 112.0347, gef. 112.0348 (MS). – **9b**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (q, 1H, 7x-H, $J_{7x,6} = 8.5$, $J_{7x,7n} = 4.5$, $J_{7x,1} = 8.0$ Hz), 1.22 (m, 1H, 6-H, $J_{6,1} = 5.5$, $J_{6,5} = 6.0$ Hz), 1.63 (q, 1H, 7n-H), 1.70 (qt, 1H, 1-H, $J_{1,3x} = 2.0$ Hz, $J_{1,3n} = 2.5$ Hz), 2.79 (dt, 1H, 3x-H, $J_{3x,3n} = 12.5$, $J_{3x,4} = 0.5$ Hz), 2.89 (dd, 1H, 3n-H), 5.74 (d, 1H, 4-H, $J_{4,5} = 9.5$ Hz), 6.22 (dd, 1H, 5-H). – ¹³C-NMR (100.61 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 7.49 (CH₂, C-7), 9.07 (CH, C-6), 19.09 (CH, C-1), 23.47 (CH₂, C-3), 114.98 (CH, C-4), 126.04 (CH, C-5). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹, 3040 (Cyclopropyl-H); 3000–2820 (C–H); 1600 (C=C); 1430 (C–H); 1100, 1030, 980 (C–S); 780 (C=C–H); 710, 670, 650 (C–S). – MS (70 eV), m/z (%): 112 (84) [M⁺], 111 (30) [M⁺ – 1], 97 (58) [M⁺ – 1, – CH₂], 85 (30) [C₄H₃S⁺], 84 (43) [C₄H₂S⁺], 79 (100) [M⁺ – 1, – S⁺], 77 (57) [C₆H₅⁺], 67 (17) [C₅H₇⁺], 59 (16) [C₂H₃S⁺], 58 (18) [C₂H₂S⁺], 45 (57) [CSH⁺], 41 (19) [C₃H₅⁺], 39 (41) [C₃H₃⁺]. – C₆H₈S ber. 112.0347, gef. 112.0351 (MS).

Thermolyseprodukte von syn-Bishomothiophen: Eine Lösung von 10 mg (0.089 mmol) *syn-4b* in 0.5 ml C₆D₆ wurde in einem abgeschmolzenen, evakuierten NMR-Röhrchen 10 h bei 140°C thermolysiert. Wie die GC-Analyse zeigte, hatte sich das Edukt vollständig umgesetzt; es war nur ein Hauptprodukt zu sehen (Säule A; 90°C, t_r 7.80 min), dessen Integration jedoch nur etwa 30% des Eduktes betrug. Durch Dünnschichtchromatographie konnte ebenfalls kein weiteres Produkt nachgewiesen werden. Die Probe wurde kurzwegdestilliert (0.005 Torr/100°C), und sowohl vom Destillat als auch vom Rückstand (weißer Feststoff) wurden NMR-Spektren aufgenommen. Bei dem flüchtigen, mit Hilfe der GC detektierbaren Produkt handelte es sich um 2,3-Dihydrothiopin (**7b**); die spektroskopischen Daten legen nahe, daß es sich bei dem Rückstand um das Dimerisierungsprodukt **12** handelt. – **7b**: ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 2.39 (d, 2H, 3-H, $J_{3,2} = 5.0$, $J_{3,4} = 7.0$, $J_{3,5} = 1.0$ Hz), 2.58 (m, 2H, 2-H), 5.52 (m, 1H, 6-H, $J_{6,4} = 1.0$, $J_{6,5} = 7.5$, $J_{6,7} = 10.0$ Hz), 5.76 (tm, 1H, 4-H, $J_{4,5} = 7.0$ Hz), 5.81 (tm, 1H, 5-H), 6.12 (q, 1H, 7-H). – ¹³C-NMR (100.61 MHz, DEPT, C₆D₆): δ = 32.21 (CH₂, C-3), 36.57 (CH₂, C-2), 123.88 (CH, C-6), 125.76 (CH, C-4), 128.58 (CH, C-5), 132.99 (CH, C-7). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960–2850 cm⁻¹ (C–H); 1650 (C=C–C=C); 1100–1000, 800 (C–S). – **12**: ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 2.15–2.35, 2.77–3.00 (m, m, 4H, 4H, 4,7,11,14-H), 3.20–3.43 (m, 4H, 1,3,8,10-H), 5.50–5.68 (m, 4H, 5,6,12,13-H). Die Halbwertsbreite der Peaks beträgt ca. 0.1 ppm. – ¹³C-NMR (100.61 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 31.41 (CH₂, C-4,7,11,14), 45.14 (CH, C-1,3,8,10), 124.96 (CH, C-5,6,12,13). Die Halbwertsbreite der Peaks beträgt ca. 0.5 ppm. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3040 cm⁻¹ (C=C–H); 2970–2830 (C–H); 1450 (C–H); 1260, 1220, 1500–1000, 800, 690 (C–S). – MS (70 eV), m/z (%): 256 (2.2) [S₈⁺], 225 (3.0) [M⁺ + 1], 224 (2.3) [M⁺], 191 (2.3) [M⁺ – S, – H], 176 (3.0) [C₆H₈S⁺], 170 (1.5) [C₆H₁₀S₂⁺], 145 (2.5) [M⁺ + 1 – C₆H₈], 113 (22) [C₆H₈S⁺ + 1, M⁺/2 + 1], 79 (100) [C₆H₇⁺]. – Eine MS-Feinbestimmung war nicht möglich.

9-Thiabiacyclo[4.2.1]non-3-en-exo-7,endo-8-dicarbonitril (14b): Eine Lösung von 7 mg (0.062 mmol) *syn*-Bishomothiophen *syn-4b* und 24 mg (0.31 mmol) Fumarsäuredinitril in 0.5 ml C₆D₆ wurden in einem evakuierten, abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 140°C thermolysiert. Der Reaktionsverlauf wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 3 h hatte sich das Edukt vollständig umgesetzt. Das Lösungsmittel sowie überschüssige Abfänger wurden weitgehend im Ölpumpenvak. (0.01 Torr) entfernt, und der Rückstand wurde über eine kleine Kieselgelsäule (Hexan/Essigester 3:1, R_f 0.5) gereinigt. Schmp. 135°C. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.26 (dm, 2H, 2x, 5x-H, $J_{2x,2n} = J_{5x,5n} = 18.0$, $J_{2x,1} = 3.0$, $J_{5x,6} = 2.0$ Hz),

2.89 (dm, 1H, 5n-H), 3.09 (dm, 1H, 2n-H), 3.27 (dd, 1H, 7-H, $J_{7,8} = 8.0$, $J_{7,6} = 2.0$ Hz), 3.56 (dd, 1H, 8-H, $J_{8,1} = 7.0$ Hz), 3.88 (dd, 1H, 1-H), 4.09 (m, 6-H), 5.59 (m, 1H, 4-H, $J_{4,3} = 11.0$ Hz), 5.74 (m, 1H, 3-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 37.54$ (CH_2 , C-5), 41.47 (CH_2 , C-2), 47.55 (CH, C-6), 50.20 (CH, C-1), 116.55 (C, 7-CN), 119.63 (C, 8-CN), 125.27 (CH, C-4), 128.10 (CH, C-3). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3060$ cm^{-1} , 3020 (C=C-H); 2940, 2890 (C-C-H); 2240 (CN); 1420, 1260 (C-H); 950, 800, 750, 670 (C-S). — MS (70 eV), m/z (%): 190 (34) [M^+], 136 (8) [$\text{M}^+ - 2 \cdot \text{HCN}$], 106 (7) [$\text{C}_6\text{H}_8\text{CN}^+$], 97 (10) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{S}^+$], 85 (100) [$\text{C}_4\text{H}_5\text{S}^+$], 79 (17) [C_6H_7^+], 45 (37) [CSH^+], 39 (35) [C_3H_3^+]. — $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ ber. 190.0565, gef. 190.0569 (MS).

9-Thiabicyclo[4.2.1]non-3-en-endo-7,endo-8- und -exo-7,exo-8-dicarbonitril (endo- und -exo-15b): Eine Lösung von 10 mg (0.104 mmol) *syn-4b* und 40.6 mg (0.52 mmol) Maleinsäuredinitril in 0.5 ml C_6D_6 wurden in einem evakuierten, abgeschmolzenen NMR-Röhrchen in einem gerührten Ölbad bei 140°C thermolysiert. Der Reaktionsverlauf wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Nach 3 h hatte sich das Edukt vollständig zu den Produkten *endo-15b* und *exo-15b* im Verhältnis 1:4 umgesetzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels und überschüssigen Abfängers im Ölpumpenvak. (0.005 Torr, 80°C) wurde der Rückstand über eine kurze Kieselsäule (Hexan/Essigester 1:1) vorgereinigt und die Isomere durch HPLC aufgetrennt. Präp. HPLC-Trennung: Säule 250×4.6 Spherisorb S 3 W, Vorsäule 30×40 Spherisorb S 3 W, Flow 1.5 ml/min, Lösungsmittel Hexan/Essigester 80:20. Es wurden die Produkte *endo-15b* (t_r 6.5 min) und *exo-15b* (t_r 10.5 min) im Mengenverhältnis 1:4 abgetrennt. — *endo-15b*: Schmp. $188-192^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.62$ (dm, 2H, 2x,5x-H, $J_{2x,5n} = J_{5x,5n} = 12.0$, $J_{2x,3} = J_{5x,4} = 3.0$ Hz), 3.10 (dtd, 2H, 2n,5n-H, $J_{2n,1} = J_{5n,6} = 4.0$ Hz), 3.77 (AA'XX' AA'-Teil, 2H, 7,8-H, $J_{7,8} = 7.5$, $J_{7,6} = J_{8,1} = 5.5$, $J_{7,1} = J_{8,6} = 1.5$ Hz), 3.92 (m, 2H, 1,6-H, $J_{1,6} = 5.0$ Hz), 5.78 (m, 2H, 3,4-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 38.52$ (CH_2 , C-2,5), 40.01 (CH, C-7,8), 46.61 (CH, C-1,6), 116.09 (C, 7,8-CN), 127.00 (CH, C-3,4). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3010$ (C=C-H); 2980–2880 (C-C-H); 2240 (CN); 1430, 1415, 1260, 1240, 1220, 1210 (C-H); 1130, 1000, 810, 765, 700, 660 (C-S). — MS (70 eV), m/z (%): 190 (27) [M^+], 136 (8) [$\text{M}^+ - 2 \cdot \text{HCN}$], 106 (7) [$\text{C}_6\text{H}_8\text{CN}^+$], 97 (13) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{S}^+$], 85 (100) [$\text{C}_4\text{H}_5\text{S}^+$], 79 (16) [C_6H_7^+], 45 (28) [CSH^+], 39 (26) [C_3H_3^+]. — $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ ber. 190.0565, gef. 190.0564 (MS). — *exo-15b*: Schmp. $140-142^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.64$ (dm, 2H, 2n,5n-H, $J_{2n,2x} = J_{5n,2x} = 18.0$, $J_{2n,1} = J_{5n,6} = 3.5$, $J_{2n,3} = J_{5n,4} = 2.0$ Hz), 2.83 (dm, 2H, 2x,5x-H, $J_{2x,1} = J_{5x,6} = 3.5$, $J_{2x,3} = J_{5x,4} = 2.5$ Hz), 3.96 (t, 2H, 7,8-H), 4.12 (t, 2H, 1,6-H), 5.58 (dd, 2H, 3,4-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 40.71$ (CH_2 , C-2,5), 43.31 (CH, C-7,8), 51.00 (CH, C-1,6), 118.26 (C, 7,8-CN), 126.41 (CH, C-3,4). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3010$ cm^{-1} (C=C-H); 2970, 2960, 2940, 2880, 2820 (C-C-H); 2040 (CN); 1420, 1260, 1210 (C-H); 1090, 1070, 1040, 960, 940, 780, 760, 740, 670, 615 (C-S). — MS (70 eV), m/z (%): 190 (34) [M^+], 135 (7) [$\text{M}^+ - \text{H}$, $- 2 \cdot \text{HCN}$], 106 (7) [$\text{C}_6\text{H}_8\text{CN}^+$], 97 (8) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{S}^+$], 85 (100) [$\text{C}_4\text{H}_5\text{S}^+$], 79 (13) [C_6H_7^+], 45 (24) [CSH^+], 39 (22) [C_3H_3^+]. — $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ ber. 190.0565, gef. 190.0565 (MS).

Versuche zur Darstellung des *syn-Bishomothiophen-Dimeren 12 oder 13*

a) Thermolyse von *cis-7-Thiabicyclo[4.1.0]hept-3-en (cis-10b)* unter Normaldruck: Eine Lösung von $30 \mu\text{l}$ *cis-10b* in 0.3 ml C_6D_6 und 3 Tropfen Triethylamin wurde in einer evakuierten, abgeschmolzenen 1-ml-Glasampulle 3 h bei 120°C thermolysiert. Das Edukt hatte zu 75% reagiert. Als Produkte wurden in der GC-Analyse wie auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausschließlich 1,4-Cy-

clohexadien sowie H_2S gefunden. Bei einer Thermolyse bei 165°C entstanden auch deutliche Mengen von Benzol und Schwefel.

b) Thermolyse von *cis-10b* unter Hochdruck: Eine Lösung von $100 \mu\text{l}$ *cis-10b* und $100 \mu\text{l}$ Toluol wurde in einem PTFE-Druckschlauch 20 h bei 90°C und 7 kbar thermolysiert. Das Edukt hatte zu 80% reagiert (GC-Analyse); 1,4-Cyclohexadien war zu nur 5–10% entstanden. Nach Entfernen des Lösungsmittels und der Nebenprodukte im Ölpumpenvak. wurde ein farbloses, kristallines Produkt erhalten, welches laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit dem aus der *syn-Bishomothiophen*-Thermolyse erhaltenen Produkt ist. Schmp. 291°C .

Kinetische Analyse der Reaktion von *syn-4a* mit den Dienophilen FN, NPMI und DCFM: In einem 1-ml-Meßkölbchen wurde für jede Meßtemperatur eine Stammlösung aus einer genau eingewogenen Menge *syn-4a* (ca. 0.05 mol/l) und einer etwa gleich großen Menge *o*-Xylol als interner GC-Standard in Acetonitril hergestellt. Für die Thermolyse wurde dann jeweils die eingewogene Menge Abfangreagenz in $100 \mu\text{l}$ der Stammlösung gelöst und die Lösung mit Acetonitril auf $200 \mu\text{l}$ verdünnt. Die so hergestellte Thermolyselösung wurde auf die mit Triethylamin desaktivierten Schmelzpumpenröhrchen verteilt ($20 \mu\text{l}$ pro Röhrchen, 6 Röhrchen je Abfängerkonzentration für 6 Meßzeiten). Die Schmelzpumpenröhrchen wurden in den Bohrungen eines Messingblocks, der sich in einem thermostatisierten Heißluftofen (Temperaturkonstanz 0.05°C) befand,

Tab. 5. Vergleich der gemessenen und berechneten Konzentrationen bei der kinetischen Analyse der Reaktion von *syn-4a* mit FN exemplarisch für die Temperatur $T = 138.4^\circ\text{C}$

[FN] [mol/l]	t [s]	[<i>syn-4a</i>] [%]	ber. [%]	[7a] [%]	ber. [%]	[14a] [%]	ber. [%]
0	0	100.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	660	94.69	94.70	5.36	5.23	0.00	0.00
	1320	89.87	89.85	10.22	10.15	0.00	0.00
	1980	85.40	85.16	15.04	14.84	0.00	0.00
	2640	80.46	80.72	19.13	19.28	0.00	0.00
	3906	72.20	72.53	27.14	27.47	0.00	0.00
0.143	0	100.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	660	85.91	85.76	3.26	3.39	10.83	10.85
	1320	73.52	73.63	6.05	6.31	20.43	20.06
	1980	62.74	63.28	8.93	8.83	28.34	27.88
	2640	54.31	54.43	11.03	11.01	34.66	34.56
	3960	40.36	40.35	14.44	14.51	45.20	45.13
0.248	0	100.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	660	81.66	82.32	2.63	2.69	15.71	14.98
	1320	67.59	67.84	5.00	4.92	27.41	27.24
	1980	55.71	55.95	6.84	6.77	37.45	37.28
	2640	45.86	46.18	8.30	8.30	45.84	45.52
	3960	31.35	31.51	10.46	10.62	58.20	57.87
0.417	0	100.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	660	79.91	79.02	2.01	2.02	18.08	18.96
	1320	63.06	62.49	3.63	3.63	33.33	33.88
	1980	49.76	49.45	4.92	4.90	45.32	45.65
	2640	39.46	39.15	5.95	5.92	54.60	54.94
	3960	25.06	24.56	7.43	7.36	67.51	68.08
0.775	0	100.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	660	76.01	75.59	1.29	1.32	22.70	23.09
	1320	57.70	57.16	2.27	2.32	40.02	40.51
	1980	43.53	43.24	3.04	3.09	53.43	53.67
	2640	32.79	32.72	3.55	3.66	63.66	63.62
	3960	19.58	17.74	4.02	4.43	76.40	76.83
1.967	0	100.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	660	72.08	72.13	0.64	0.61	27.28	27.26
	1320	51.77	52.03	1.05	1.06	47.17	46.91
	1980	36.75	37.53	1.39	1.38	61.86	61.09
	2640	26.69	27.08	1.56	1.61	71.75	71.31
	3960	13.72	14.10	1.77	1.90	84.52	84.01

Tab. 6. Beobachtete Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} für die Reaktion von *syn*-4a mit FN in Abhängigkeit von der [FN]-Konzentration

T = 108.3°C		T = 118.4°C		T = 128.3°C		T = 138.4°C		T = 148.2°C	
[FN] a)	k_{obs} b)								
0.138	0.13±0.01	0.178	0.39±0.01	0.160	0.92±0.01	0.143	2.30±0.02	0.158	5.35±0.08
0.243	0.17±0.01	0.269	0.47±0.01	0.254	1.14±0.01	0.248	2.92±0.01	0.277	6.86±0.05
0.384	0.19±0.01	0.412	0.54±0.01	0.385	1.36±0.01	0.417	3.51±0.02	0.412	8.26±0.04
0.762	0.22±0.01	0.806	0.62±0.01	0.774	1.61±0.01	0.775	4.14±0.04	0.779	9.77±0.04
1.948	0.24±0.01	1.980	0.70±0.01	1.964	1.88±0.01	1.967	5.02±0.02	1.985	12.0±0.10

a) [mol/l], — b) [10^4 s^{-1}].Tab. 7. Beobachtete Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} für die Reaktion von *syn*-4a mit NPMI und DCFM bei 138.3°C in Abhängigkeit von der [NPMI]- bzw. [DCFm]-Konzentration

[NPMI] [mol/l]	0.159	0.240	0.421
$k_{\text{obs}} \cdot 10^4 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	2.31±0.04	2.73±0.04	3.44±0.03
[DCFm] [mol/l]	0.112	0.241	0.365
$k_{\text{obs}} \cdot 10^4 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	2.84±0.03	3.94±0.03	4.28±0.03

thermolysiert. Die Thermolyselösungen wurden gaschromatographisch analysiert. Pro Meßzeit wurden zur Mittelwertbildung 3 GC-Analysen durchgeführt, wobei die Konzentration an *syn*-4a und 7a bestimmt wurde. Mit authentischen Substanzen wurde gezeigt, daß die GC-Faktoren von *syn*-4a und 7a innerhalb der Meßgenauigkeit gleich sind. Die Berechnung der Konzentrationen aus den GC-Analysen erfolgte mit Hilfe des Standards, indem das Verhältnis *syn*-4a/Standard zur Zeit $t = 0$ jeweils 100% gesetzt wurde. Die Konzentrationen an gebildetem Addukt wurden dann durch Differenzbildung aus der Stoffmengenbilanz berechnet. Ergebnisse in Tab. 5–7.

* Professor William von E. Doering zum 75. Geburtstag gewidmet.

^[1] W. J. Linn, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3665–3672.^[2] R. Huisgen, W. Scheer, H. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1753–1755.^[3] ^[3a] R. Huisgen, V. Markowski, H. Hamberger, A. Dahmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1192–1194. — ^[3b] R. Huisgen, V. Markowski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 439–440. — ^[3c] R. Huisgen, V. Markowski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 440–442.^[4] N. J. Turro, Y. Cha, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1723–1724.^[5] R. Huisgen, G. Mloston, E. Langhals, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6401.^[6] ^[6a] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 979–1005; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 947–953. — ^[6b] F.-G. Klärner, D. Schröer, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1295–1297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1294–1295. — ^[6c] D. Oebels, F.-G. Klärner, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3525–3528. — ^[6d] F.-G. Klärner, D. Oebels, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 473–484.^[7] ^[7a] R. Herges, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 596–597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 594–595. — ^[7b] *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 829–836.^[8] S. R. Tanny, F. W. Fowler, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2715–2718.^[9] F.-G. Klärner, D. Schröer, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 179–185.^[10] S. R. Tanny, J. Grossman, F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6495–6501.^[11] S. R. Tanny, F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7320–7324.^[12] Bekannt sind mehrere überbrückte *syn*-Bishomofuran- und *syn*-Bishomopyrrol-Derivate (Oxa- bzw. Azaquadricyclane)^[30]. In diesen Derivaten findet eine zu den Stammsystemen entsprechende elektrocyclische Umlagerung zu Carbonylyliden bzw. Azomethinylyden statt, die sich durch eine weitere Ringöffnung zum Oxepin- bzw. Azepinsystem stabilisieren. Mit Olefinen reagieren diese Derivate zu den entsprechenden Cycloaddukten.^[13] E. Müller, H. Kessler, H. Fricke, H. Suhr, *Tetrahedron Lett.* **1963**, *16*, 1047–1049.^[14] ^[14a] G. Wittig, F. Winkler, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 2146–2164. — ^[14b] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323–5324.^[15] I. Degani, R. Fochi, C. Vincenci, *Gazz. Chim. Ital.* **1967**, *97*, 397–409.^[16] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 783–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 751–760.^[17] ^[17a] M. Bodenstern, *Z. Phys. Chem.* **1913**, *85*, 329. — ^[17b] A. A. Frost, R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1964**, S. 159.^[18] ^[18a] D. W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **1963**, *11*, 431. — ^[18b] R. Fink, *Fortran-Programm Kinetik*, Ruhr-Universität Bochum, **1989**.^[19] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus der physikalischen Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, 6. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1969**, II/5, S. 246.^[20] J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 215–222.^[21] ^[21a] A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **1949**, *45*, 179. — ^[21b] R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1475–1485.^[22] ^[22a] H. Prinzbach, M. Breuninger, B. Gallenkamp, R. Schwesinger, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 349–350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 348–349. — ^[22b] E. Vogel, H.-J. Altenbach, D. Cremer, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 983–985; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 935–937. — ^[22c] H. Prinzbach, R. Schwesinger, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 988–989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 940–941. — ^[22d] E. Vogel, H.-J. Altenbach, E. Schmidbauer, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 862–864; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 838–840.^[23] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 64. Aufl., CRC-Press, Florida, **1983**, F-172.^[24] Die Umlagerung **5b** → *syn*-**4b** kann als intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition eines Thiocarbonylylids aufgefaßt werden. Im Falle unsymmetrisch substituierter Thiocarbonylylide haben Huisgen et al.^[5] einen nicht konzertierten Verlauf nachgewiesen. Die Bildung von **9b** könnte ebenfalls ein Indiz dafür sein, daß auch in diesem Fall ein mehrstufiger Prozeß mit dem konzertierten Konkurrenzfähig ist.^[25] Aus der Bildungsenthalpie von *syn*-**4d** ($\Delta H_f \leq 41.9 \text{ kcal/mol}$; Kraftfeldrechnung (MM2ERW)^[27], 40.1 kcal/mol) läßt sich mit Hilfe von Benson-Inkrementen^[31] die Spannungsenergie S.E. = 62.4 kcal/mol berechnen. Für die Berechnung der Bildungsenergie wurde für *syn*-**4a** dieselbe Spannungsenergie wie für *syn*-**4d** angenommen. Für die Berechnung von ungespanntem *syn*-**4a** wurden Benson-Inkrementen verwendet. $\Delta H_f(\textit{syn-4a}) = -51.3 + 62.4 = 13.1 \text{ kcal/mol}$.^[26] Y. Jean, N. T. Anh, F. Volatron, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2359–2364.^[27] W. R. Roth, O. Adamczak, R. Breuckmann, H.-W. Lennartz, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2499–2521.

- ^[28] Zur Diskussion der Struktur von 1,3-Dipolen als Zwitterionen, 1,3-Diradikalen oder hypervalente Verbindungen vgl. ^[28a] S. D. Kahn, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1871–1873. — ^[28b] T. Steinke, E. Hänsele, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9107–9110.
- ^[29] D. Boer, H. J. Baker, *Organic Synthesis Coll. Vol. 4*, **1963**, 250–253.
- ^[30] ^[30a] H. Prinzbach, H. Bingmann, J. Markert, G. Fischer, L. Knothe, W. Eberbach, J. Brokatzky-Geiger, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 589–615. — ^[30b] H. Prinzbach, H. Bingmann, H. Fritz, J. Markert, L. Knothe, W. Eberbach, J. Brokatzky-Geiger, J. C. Sekutowsky, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 616–638. — ^[30c] J. Stapersma, P. Kuipers, G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1982**, *101*, 213–218. — ^[30d] Review: W. Tochtermann, G. Olsson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1203–1214.
- ^[31] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics, Methods for Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters*, 2. Aufl., Wiley, New York, London, Sydney, Toronto, **1976**, 272–277.

[295/92]