

Photochemische und thermische Erzeugung von Thiocarbonylyliden aus 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazolen^[*]

Grzegorz Mloston^{*a}, Jaroslaw Romanski^a, Christiane Schmidt^b, Hans Peter Reisenauer^b, Günther Maier^{*b}

Institute of Organic and Applied Chemistry, University of Lodz^a,
PL-90136 Lodz, Polen

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität^b,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen, Germany

Eingegangen am 25. August 1994

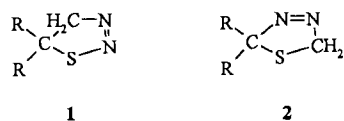
Key Words: Matrix isolation / Photochemistry / Flash pyrolysis / Ylides

Photochemical and Thermal Generation of Thiocarbonyl Ylides from 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazoles^[*]

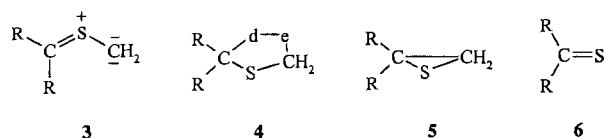
Thermolysis of thiadiazolines **2a–c** yields the corresponding thiiranes **5a–c** exclusively. In contrast matrix photolysis in an organic glass at 77 K or in solid Ar at 10 K allows the detection of the thiocarbonyl ylides **3a–c**, which are characterized by intense UV maxima at $\lambda \approx 350$ nm. The thiocarbonyl ylides are formed in a stepwise manner and not directly from

the thiadiazolines by a simple elimination of N₂. In the first step a fragmentation into the thioketones **6a–c** and diazomethane occurs, followed by the generation of methylene (**8**) from diazomethane (**7**). Addition of methylene to the thioketones **6a–c** finally leads to the ylides **3a–c**.

Sowohl aromatische als auch aliphatische Thioketone reagieren glatt mit Diazomethan, und als Produkte 1,3-dipolarer Cycloadditionen werden regioisomere 1,2,3- und/oder 1,3,4-Thiadiazoline **1** und/oder **2** gefunden^[1–3]. Diese Reaktion zeigt eine bemerkenswerte Abhängigkeit von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels^[2,4]. Polare Solventien (wie Methanol) begünstigen die Bildung der 1,2,3-Thiadiazoline, in unpolaren (wie Pentan) entstehen bevorzugt 1,3,4-Thiadiazoline.



Aromatische Thioketone bilden ausschließlich die 1,3,4-Regioisomere, die schon bei tiefen Temperaturen (meistens um -40°C) N₂ abspalten. Dabei werden die Thiocarbonylylide **3** (R = Aryl) erzeugt, die mit Dipolarophilen d=e zu den [2+3]-Cycloaddukten **4** reagieren. In Abwesenheit von reaktiven Dipolarophilen gehen sie einen intramolekularen Ringschluß zu den Thiiranen **5** ein^[5].



Huisgen und Mloston^[2,6] haben den Einfluß von sterischen Faktoren auf die Geschwindigkeit der N₂-Eliminierung verfolgt. Dabei hat sich herausgestellt, daß eine zunehmende sterische Abschirmung zu einer Verlängerung der Halbwertszeiten führt. Wird auch das zweite Ring-Kohlenstoff-Atom substituiert, kommt in Konkurrenz zur N₂-Abspaltung auch die Cycloreversion in das zugehörige Thioketon und die entsprechende Diazo-Verbindung zum Zuge^[7].

Im Gegensatz zu den intensiv untersuchten thermischen Reaktionen der 1,3,4-Thiadiazoline **2** sind ihre photochemischen Umwandlungen noch wenig studiert. Eine konzentrierte, photochemisch induzierte N₂-Abspaltung wäre Orbital-symmetrie-verboden. Damit ist eine einstufige Bildung der Thiocarbonylylide **3** unter derartigen Bedingungen nicht zu erwarten^[8]. Dies erklärt auch, warum bisher bei der Photolyse von 1,3,4-Thiadiazolinen nur eine Entschwefelung zum zugrundeliegenden Azin und keine Abspaltung von N₂ gefunden wurde^[9,10].

Für die photochemische Erzeugung der Thiocarbonylylide **3** muß also ein anderer Weg eingeschlagen werden. McGimpsey und Scaiano^[11a] haben die Blitz-Photolyse von Diazofluoren und Diphenyldiazomethan in Lösung in Gegenwart von sterisch stark abgeschirmten Thioketonen wie Adamantanthion oder Di-*tert*-butylthioketon untersucht. Die Autoren postulieren, daß sich die zunächst aus der Diazo-Verbindung erzeugten Carbene an das Schwefelatom der C=S-Bindung addieren und dabei Thiocarbonylylide als kurzlebige Intermediate auftreten. Als Beweis für die beiden Thiocarbonylylide werden Absorptionsmaxima bei $\lambda = 580$ bzw. 700 nm angeführt^[11b].

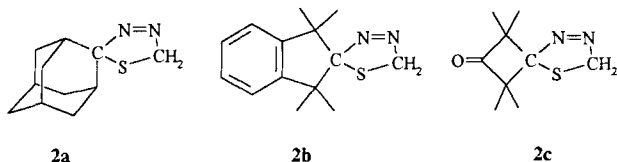
Für die photochemische Erzeugung der Thiocarbonylylide **3** muß also ein anderer Weg eingeschlagen werden. McGimpsey und Scaiano^[11a] haben die Blitz-Photolyse von Diazofluoren und Diphenyldiazomethan in Lösung in Gegenwart von sterisch stark abgeschirmten Thioketonen wie Adamantanthion oder Di-*tert*-butylthioketon untersucht. Die Autoren postulieren, daß sich die zunächst aus der Diazo-Verbindung erzeugten Carbene an das Schwefelatom der C=S-Bindung addieren und dabei Thiocarbonylylide als kurzlebige Intermediate auftreten. Als Beweis für die beiden Thiocarbonylylide werden Absorptionsmaxima bei $\lambda = 580$ bzw. 700 nm angeführt^[11b].

Thermische Fragmentierung

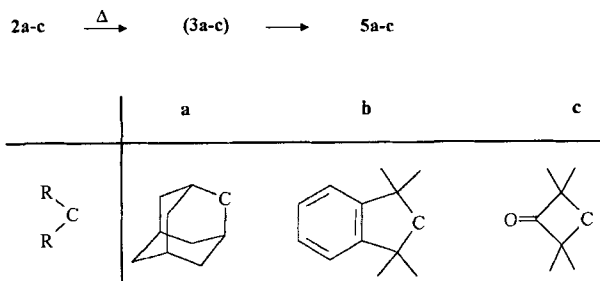
In Fortführung unserer Arbeit über das Blausäure-*N*-methylid^[12] stellten wir uns die Frage, ob sich Thiocarbonylylide **3** vielleicht doch ausgehend von den 1,3,4-Thiadiazoli-

[*] In vorläufiger Form von G. Mloston präsentiert auf dem 16. Internat. Symposium über die Organische Chemie des Schwefels, Merseburg, 10.–15. Juli 1994, Abstract Book, p. 2.46.

nen **2** gewinnen und spektroskopisch identifizieren lassen. Als Testmoleküle boten sich die Verbindungen **2a–c** an^[13–15].



Sowohl beim Erwärmen der Edukte **2a–c** in Lösung wie auch bei deren Hochvakuum-Blitzpyrolyse bei 200°C entstehen ausschließlich die Thiirane **5a–c**. Dabei ist anzunehmen^[16], daß bei der thermischen Anregung der Thiadiazoline in einer Orbitalsymmetrie-erlaubten Cycloreversion zunächst die Thiocarbonylylide **3a–c** gebildet werden, die dann sofort den Ring zu den Thiiranen **5a–c** schließen.



Photolyse in Lösung

Wird 1,2,3-Thiadiazolin **1a** bei Raumtemperatur in Lösung ($[D_6]$ Benzol oder $[D_1]$ Chloroform) mit einer Hg-Höchstdrucklampe (Kantenfilter, $\lambda > 310$ nm) bestrahlt und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt, so ist eine glatte N_2 -Abspaltung und die Bildung von Thiiran **5a** zu beobachten. Die 1,3,4-Isomere **2a** und **2b** verhalten sich unter den gleichen experimentellen Bedingungen völlig anders. Nach langen Belichtungszeiten ist lediglich eine unspezifische Zersetzung der Substanzen festzustellen.

Photolyse in organischen Gläsern bei 77 K

Wir haben die Thiadiazoline **1a** und **2a–c** in organischen Matrices (Rigisolve, 2-Methyltetrahydrofuran) bei der Temperatur von flüssigem N_2 mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm, die im Bereich des energieärmsten Elektronenübergangs dieser Verbindungen liegt, bestrahlt und die Photoreaktion durch UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Im Falle des 1,2,3-Thiadiazolins **1a** verschwindet dessen charakteristische UV-Absorption bei $\lambda = 290$ nm (Schulter bei $\lambda = 318$ nm) schnell und vollständig, ohne daß neue Absorptionsbanden zu registrieren wären. Das wahrscheinlich entstehende Thiiran **5a** hat keine charakteristischen UV-Banden und ist deshalb nicht zu erkennen. Auch für eine IR-spektroskopische Identifizierung von **5a** ist die organische Matrix wegen ihrer intensiven Eigenabsorptionen nicht geeignet.

Die Befunde für die 1,3,4-Thiadiazoline **2a–c** sind wiederum völlig anders. Bei allen drei Vorläufern entwickeln sich bei der Bestrahlung mit 313-nm-Licht parallel zur Ab-

nahme der Edukt-Absorptionen neue intensive UV-Banden bei $\lambda \approx 350$ nm (**2a**, **2b**: $\lambda = 354$ nm; **2c**: $\lambda = 352$ nm).

Die Beobachtung, daß diese Absorptionen bei Erwärmung des Glases von -196°C auf ca. -140°C verschwinden, zeigt, daß sie von sehr reaktiven Zwischenprodukten herühren müssen. Wir ordnen deshalb diese UV-Absorptionen den Thiocarbonylyliden **3a–c** zu. Diese Vermutung wird sowohl durch ab-initio- als auch durch semiempirische Rechnungen bestätigt. Mit der CIS/6-31G*-Methode haben wir für die unsubstituierte Stammverbindung – das bisher unbekannte Thioformaldehyd-S-methylid – die drei energieärmsten vertikalen Elektronenanregungen berechnet. Hiernach soll der symmetrieeerlaubte ($^1A_1 \rightarrow ^1B_2$) HOMO-LUMO-Übergang bei $\lambda = 246$ nm liegen. Erfahrungsgemäß sind die berechneten Anregungsenergien zu hoch. Skaliert man mit dem aus der berechneten und experimentellen UV-Absorption des bekannten Blausäure-N-methylids (gef. 258 nm^[12], ber. 186 nm) ermittelten Quotienten, so erhält man für das Thioformaldehyd-S-methylid einen mit den für **3a–c** beobachteten Banden gut übereinstimmenden Wert von $\lambda = 341$ nm. Das semiempirische CNDO/CI-Verfahren liefert für Thioformaldehyd-S-methylid einen Wert von $\lambda = 382$ nm.

Bei den Photolysen von **2a–c** in organischen Matrices ist außerdem bemerkenswert, daß bereits nach kurzen Belichtungszeiten die für die Thioketone **6a–c** typischen orangeroten Fluoreszenzen zu beobachten sind, die bei längerer Belichtung allmählich wieder abnehmen. Das heißt, offenbar werden neben den Yliden **3a–c** auch die Thioketone **5a–c** gebildet.

Photolyse in Ar-Matrices

Die Ergebnisse der Experimente in organischen Matrices konnten durch Belichtung der Thiadiazoline **2a–c** in einer Ar-Matrix bei 10 K bestätigt werden. Als zusätzliches Analyse-Verfahren stand hierbei die IR-Spektroskopie zur Verfügung, mit deren Hilfe eine genauere Aufklärung des Reaktionsablaufs möglich war.

Wird z. B. das Indan-Derivat **2b** mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 300 \pm 10$ nm (HBO200-Lampe mit Monochromator) bestrahlt, lassen sich IR-spektroskopisch bereits nach 15 min die Banden von Diazomethan (**7**) ($\tilde{\nu} = 2095$ und 1405 cm^{-1}) und Thioketon **6b** ($\tilde{\nu} = 1095$ und 1025 cm^{-1}) nachweisen. Außerdem tritt noch ein schwaches Signal bei $\tilde{\nu} = 2040$ cm^{-1} auf, das dem 2-Diazoindan-Derivat zukommen dürfte, das durch eine alternative Spaltung des Thiadiazolin-Rings entstehen kann. Im parallel dazu gemessenen UV-Spektrum ist eine neue, starke Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 346$ nm zu erkennen (Abb. 1), die in Übereinstimmung mit der in der organischen Matrix gefundenen UV-Absorption dem Thiocarbonylylid **3b** zuzuordnen ist. Bei fortdauernder Belichtung (2 h) nimmt diese Bande sehr stark zu, und im IR-Spektrum lassen sich nun drei sehr schwache Signale ($\tilde{\nu} = 575$, 1234 und 1283 cm^{-1}) dem Ylid **3b** zuschreiben. Auch das Endprodukt, das Thiiran **5b**, kann durch seine sehr schwachen IR-Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 535$, 685 und 820 cm^{-1} identifiziert werden.

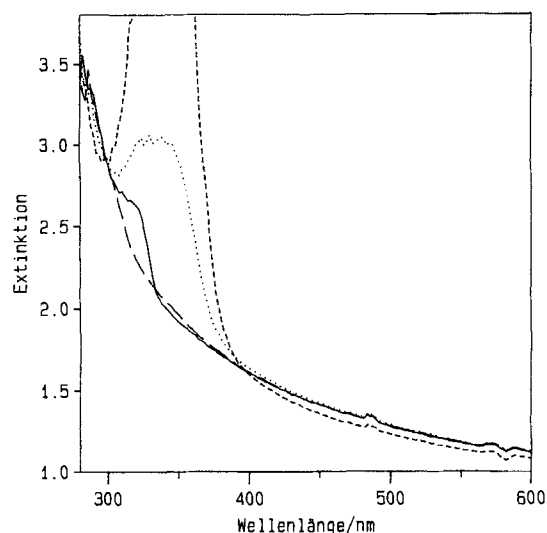
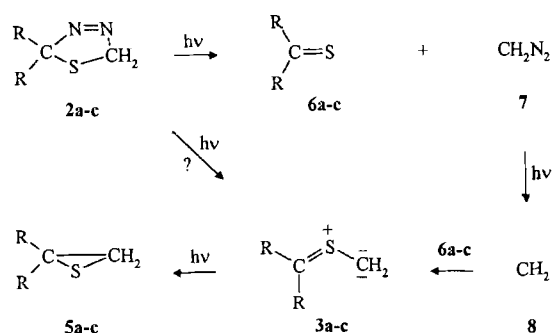


Abb. 1. Belichtung von Thiadiazolin **2b** in einer Ar-Matrix bei 10 K; (—) unbelichtet; (···) 15 min, 300 nm; (---) 2 h, 300 nm; (- - -) 12 h, 366 nm

Nach sechsständiger Belichtung mit 300-nm-Licht ist das Edukt **2b** zu ca. 95% umgesetzt, die IR-Banden von **6b** und **7** sind schwächer als nach zweistündiger Belichtung. Die Absorptionen des Ylids **3b** sind etwa gleich groß, diejenigen von **5b** hingegen stark angewachsen. Nach zwölfständiger Belichtung mit der Wellenlänge $\lambda = 366$ nm sind sowohl die UV-Bande von **3b** als auch die drei IR-Signale bei $\tilde{\nu} = 575, 1234$ und 1283 cm^{-1} völlig verschwunden. Diazomethan ist dann nicht mehr, Thioketon **6b** nur noch schwach zu erkennen. Ansonsten lassen sich fast alle registrierten IR-Banden dem Thiiran **5b** zuordnen.

Die Photolysen der beiden anderen Thiadiazolin-Derivate **2a** und **3c** führten zu analogen Ergebnissen. Sie legen einen unerwarteten Reaktionsmechanismus nahe. Der Belichtungsverlauf zeigt, daß die Thiadiazoline **2a-c** zunächst in die entsprechenden Thioketone **6a-c** und Diazomethan (**7**) gespalten werden. Aus diesem wird in einem zweiten photochemischen Schritt N_2 eliminiert. Das entstandene Methylen (**8**) addiert an die immer noch im gleichen Matrixkäfig vorliegenden Thioketone **6** unter Bildung der jeweiligen Thiocarbonylylide **3a-c**. Diese sind ebenfalls photolabil und gehen bei längerer Bestrahlung in die Thiirane **5a-c** über. Diese Reaktionsweise ist typisch für die Matrix, in der keine intermolekularen Prozesse ablaufen können. In Lösung würden die Thiocarbonylylide an die

Thioketone unter Ausbildung der entsprechenden 1,3-Dithiolane addieren^[17].

Eine Einschränkung ist jedoch zu machen: Da schon im frühesten Stadium die Thiocarbonylylide gleichzeitig mit den Thioketonen und Diazomethan beobachtet werden, ist anhand dieser Versuche nicht auszuschließen, daß bei der Bestrahlung der Thiodiazoline die Thiocarbonylylide **3a-c** vielleicht teilweise auch direkt aus **2a-c** entstehen. Dagegen sprechen aber die nachstehend aufgeführten Ergebnisse.

Thiocarbonylylide aus Thioketonen und Methylen

Stimmt der oben postulierte Photolysemechanismus, so sollte es möglich sein, auch direkt von Diazomethan und Thioketon aus zu starten. Hierzu haben wir – ähnlich den in Lösung durchgeführten Blitzphotolysen von McGimpsey und Scaiano^[11a] – Diazomethan zusammen mit dem jeweiligen Thioketon **6a-c** auf ein 10 K kaltes CsI-Fenster ohne isolierendes Matrixmaterial aufgedampft. Unter diesen Bedingungen findet keine Reaktion zwischen den beiden Komponenten statt. Um nur Diazomethan, nicht aber das entstehende Thiocarbonylylid anzuregen, wurde diese Mischung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 436$ nm bestrahlt. In den unter diesen Bedingungen aufgenommen UV-Spektren der Photolyseprodukte erkennt man wiederum die Absorptionsmaxima von **3a-c** (**3a**: $\lambda = 350$ nm; **3b**: $\lambda = 346$ nm; **3c**: $\lambda = 366$ nm). Im Falle von **3b** sind zusätzlich seine IR-Absorptionen zu registrieren. Erwartungsgemäß nehmen die Banden von **3a-c** bei anschließender Belichtung mit kürzerer Wellenlänge ($\lambda = 366$ nm) ab, und es entstehen die Thiirane **5a-c**, die sich durch Vergleich ihrer IR-Spektren mit unabhängig dargestellten und in Ar-Matrix isolierten Proben eindeutig identifizieren lassen.

Diese Beobachtungen sind eine weitere Stütze für das Argument, daß bei Bestrahlung der Thiadiazoline **2a-c** keine direkte N_2 -Abspaltung unter Ausbildung der Thiocarbonylylide **3a-c** stattfindet, sondern der Umweg über die Thioketone **6a-c** eingeschlagen wird, die dann mit aus Diazomethan (**7**) gebildetem Methylen (**8**) zu den Thiocarbonylyliden **3a-c** weiterreagieren.

Dieser Reaktionsmechanismus erklärt auch zwanglos die langsame und unspezifische Zersetzung der 1,3,4-Thiadiazoline in fluidem Medium. Die bei Raumtemperatur in Lösung zunächst gebildeten Bruchstücke Thioketon und Diazomethan werden entweder thermisch zum Edukt zurückreagieren oder auseinanderdiffundieren. Wird dann im zweiten photochemischen Schritt aus dem nun solvensgetrennten Diazomethan das hochreaktive Methylen gebildet, so ist die statistische Wahrscheinlichkeit für eine unspezifische Reaktion mit Lösungsmittel-Molekülen viel höher als die Addition an das Thioketon. Die Bildung des Thiocarbonylylids und des Thiirans läuft deshalb in verdünnten Lösungen nicht ab.

G. M. und J. R. danken dem *Polnischen Komitee zur Förderung wissenschaftlicher Forschung* (KBN) für finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projekts 2P 303 058 05.

Experimenteller Teil

Geräte zur Matrix-Isolierung: Bezüglich der Arbeiten in Ar-Matrizes vgl. Lit.^[12].

Darstellung der Thiadiazoline 2a–c

Thioketone 6a–c: 2-Adamantanthion (**6a**)^[18] und 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon (**6b**)^[19] wurden aus den entsprechenden Ketonen durch Erwärmen mit Phosphorpentasulfid in Pyridin hergestellt. Die Reinigung von **6a** erfolgte durch Sublimation, das Monothion **6b** wurde von dem gleichfalls entstandenen Dithion chromatographisch auf der SiO₂-Säule abgetrennt. – 1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanthon (**6c**)^[21] wurde aus dem zugehörigen Indanon^[20] durch Einleiten eines H₂S/HCl-Gasstroms in ethanolischer Lösung in Gegenwart von Orthoameisensäure-trimethylester bei 0°C hergestellt und nach gängiger Aufarbeitung^[22] chromatographisch (SiO₂-Säule) gereinigt.

1,3,4-Thiadiazoline 2a–c: Die Edukte **2a–c** wurden nach bekannter Methode^[15] aus den Thioketonen **6a–c** durch Behandlung mit Diazomethan bei 0°C erhalten. 1,3,4-Thiadiazolin-2-spiro-2'-adamantan (**2a**) stellt man am besten in Pentan her, um die Bildung des 1,2,3-Regioisomers zu unterdrücken^[13]. Analysenreine Substanz kristallisiert aus Pentan bei –78°C als farblose Blättchen aus; Schmp. 38–40°C (Zers.) (Lit.^[13] 37.5–38.5°C). – 1,3,4-Thiadiazolin-2-spiro-2',1',1',3',3'-tetramethylindan (**2b**) ist analog zu **2c** in Form farbloser Prismen mit Schmp. 80–82°C zu erhalten (Lit.^[14] 84°C). – 1,1,3,3-Tetramethyl-5-thia-7,8-diazaspiro[3.4]oct-7-en-2-on (**2c**), hergestellt in etherischer Lösung, kristallisiert aus Pentan bei –78°C als farblose Prismen; Schmp. 39–41°C (Zers.) (Lit.^[15] 40–42°C).

Thermolyse der Thiadiazoline 2a–c

Allgemeine Arbeitsmethode: 1 mmol Thiadiazolin **2a–c** wurde in 2 ml Cyclohexan gelöst und 15 min zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in ca. 1 ml Methanol bzw. Pentan aufgenommen. Beim Abkühlen auf –78°C fielen farblose, kristalline Produkte aus.

Adamantan-2-spiro-2'-thiiran (5a): Farblose Kristalle (aus Methanol); Ausb. 96 mg (53%); Schmp. 129–132°C (Lit.^[13] 135–137°C). – 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanon-3-spiro-2'-thiiran (**5b**): Farblose Prismen (aus Pentan); Ausb. 140 mg (78%), Schmp. 79–80°C (Lit.^[23] 80–82°C). – 1,1,3,3-Tetramethylindan-2-spiro-2'-thiiran (**5c**): Farblose Kristalle (aus Methanol); Ausb. 150 mg (69%), Schmp. 95–96°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 (s, 6H), 1.35 (s, 6H), 2.58 (s, 2H), 7.23 (m, 4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.6 (q, 2 Me), 28.5 (s, C-1, C-3), 33.0 (q, 2 Me), 45.6 (t, C-3), 68.2 (s, C-2), 122.5/127.2 (d, arom. C), 148.9 (s, arom. C). – C₁₄H₁₈S (218.4): ber. C 77.01, H 8.31; gef. C 77.37, H 8.28.

Photolyse der Thiadiazoline 2a–c

Allgemeine Arbeitsmethode. – a) *In Lösung:* In einem Quarz-NMR-Rohr wurde 0.1 mmol Thiadiazolin **1a**, **2a**, oder **2b** in [D₆]Benzol oder [D₁]Chloroform gelöst und bei Raumtemp. mit einer Hg-Höchststrahlungsquelle (HBO 200) mit Kantenfilter (λ > 310 nm) bestrahlt. Mit in regelmäßigen Abständen aufgenommenen NMR-Spektren konnte der Reaktionsverlauf verfolgt werden.

b) *In organischen Gläsern:* Eine Lösung von 0.1 mmol Thiadiazolin **1a** oder **2a–c** in 1 ml 2-Methyltetrahydrofuran oder Riginol (2,2-Dimethylbutan/Pentan (8:3); Fa. Merck, Darmstadt) wurde in

G. Mloston, J. Romanski, C. Schmidt, H. P. Reisenauer, G. Maier

eine Messing-Küvette mit Quarzfenstern (d = 0.1 cm) gefüllt und in einem Kryostaten mit flüssigem N₂ auf ca. 83 K gekühlt. Die Bestrahlung der Matrix erfolgte mit einer Hg-Höchststrahlungsquelle mit Monochromator (λ = 313 nm). Die Photoreaktion wurde durch UV/Vis-Spektroskopie verfolgt.

c) *In Ar-Matrizes:* Die Thiadiazoline **2a–c** wurden mit einem hohen Überschuß an Ar auf ein 10 K kaltes CsI-Fenster gedampft und anschließend bestrahlt. Die Aufdampftemperatur variierte je nach Flüchtigkeit der Substanzen (**2a**: 25°C; **2b**: 40°C; **2c**: 10°C).

Photolyse der Mischungen von Diazomethan mit den Thioketonen 6a–c bei 10 K: Für die Photolysen der Mischungen aus Thioketon und Diazomethan wurde eine Lösung von Diazomethan in Diglyme hergestellt. Aus dieser Lösung wurde Diazomethan bei ca. –60°C verdampft und parallel dazu das jeweilige Thioketon (**6a**, **6b**: 5°C; **6c**: –45°C) ohne Ar auf ein 10 K kaltes CsI-Fenster aufgedampft. Anschließend erfolgte die Bestrahlung der Mischungen mit einer Hg-Höchststrahlungsquelle mit Monochromator (λ = 436 bzw. 366 nm).

- [1] R. Huisgen, C. Fulka, J. Kalwinski, X. Li, G. Mloston, J. R. Moran, A. Pröbstl, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 511–532.
 [2] G. Mloston, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7045–7048.
 [3] M. Kägi, A. Linden, H. Heimgartner, G. Mloston, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1715–1728.
 [4] R. Sustmann, W. Sicking, R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 82–89.
 [5] J. Kalwinski, X. Li, J. Gottstein, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7032–7033.
 [6] G. Mloston, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7041–7044.
 [7] G. Mloston, M. Petit, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 435–444.
 [8] F. S. Guziec, Jr., L. J. Sanfilippo, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6241–6285.
 [9] R. M. Kellogg, S. Wassenaar, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1987–1990.
 [10] D. H. R. Barton, B. J. Willis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 305–310.
 [11] [11a] W. G. McGimpsey, J. C. Scaiano, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 547–550. – [11b] Bei der Berechnung dieser Übergänge unter Anwendung der PPP-Näherung ließen sich die angegebenen Absorptionsmaxima nicht reproduzieren (J. Fabian, TU Dresden, Privatmitteilung).
 [12] G. Maier, C. Schmidt, H. P. Reisenauer, E. Endlein, D. Becker, J. Eckwert, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2337–2352.
 [13] R. Huisgen, G. Mloston, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1049–1052.
 [14] R. Huisgen, E. Langhals, H. Nöth, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1412–1414.
 [15] R. Huisgen, J. Penelle, G. Mloston, A. Buyle Padias, H. K. Hall, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 266–274.
 [16] T. B. Cameron, H. W. Pinnick, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4755.
 [17] G. Mloston, R. Huisgen, *Heterocycles* **1985**, *23*, 2201–2206.
 [18] J. W. Greidanus, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 3530–3536.
 [19] [19a] E. W. Elam, H. E. Davis, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1562–1565. – [19b] G. Mloston, J. Romanski, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2147–2154.
 [20] H. Langhals, E. Langhals, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 859–862.
 [21] C. P. Klages, J. Voß, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2255–2277.
 [22] D. H. R. Barton, F. S. Guziec, Jr., J. Shahok, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1794–1799.
 [23] C. E. Diebert, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1501–1505.

[339/94]