

77. 1,5-Dipolare Elektrocyclisierung von Acyl-substituierten 'Thiocarbonyl-yliden' zu 1,3-Oxathiole

von Martin Kägi¹⁾, Anthony Linden^{a)}, Grzegorz Mlostón^{b)} und Heinz Heimgartner^{a)*}

^{a)} Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

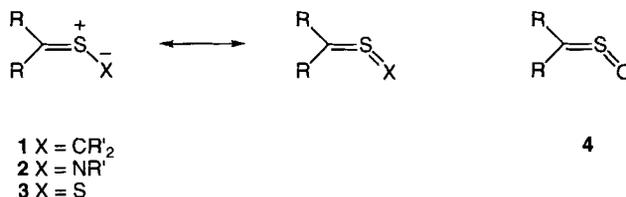
^{b)} Institut für Chemie der Universität Łódź, Narutowicza 68, PL-90-136 Łódź

(27.II.96)

1,5-Dipolar Electrocyclization of Acyl-Substituted 'Thiocarbonyl-ylides' to 1,3-Oxathioles

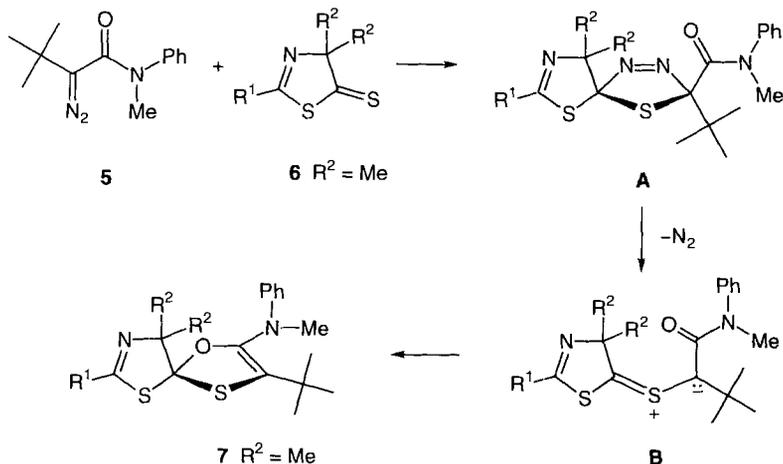
The reaction of α -diazoketones **15a,b** with 4,4-disubstituted 1,3-thiazole-5(4*H*)-thiones **6** (Scheme 3), adamantanethione (**17**), 2,2,4,4-tetramethyl-3-thioxocyclobutanone (**19**; Scheme 4), and thiobenzophenone (**22**; Scheme 5), respectively, at 50–90° gave the corresponding 1,3-oxathiole derivatives as the sole products in high yields. This reaction opens a convenient access to this type of five-membered heterocycles. The structures of three of the products, namely **16c**, **16f**, and **20b**, were established by X-ray crystallography. The key-step of the proposed reaction mechanism is a 1,5-dipolar electrocyclization of an acyl-substituted 'thiocarbonyl-ylide' (cf. Scheme 6). The analogous reaction of **15a,b** with 9*H*-xanthen-9-thione (**24a**) and 9*H*-thioxanthen-9-thione (**24b**) yielded α,β -unsaturated ketones of type **25** (Scheme 5). The structures of **25a** and **25c** were also established by X-ray crystallography. The formation of **25** proceeds via a 1,3-dipolar electrocyclization to a thiirane intermediate (Scheme 6) and desulfurization. From the reaction of **15a** with **24b** in THF at 50°, the intermediate **26** (Scheme 5) was isolated. In the crude mixtures of the reactions of **15a** with **17** and **19**, a minor product containing a CHO group was observed by IR and NMR spectroscopy. In the case of **19**, this side product could be isolated and was characterized by X-ray crystallography to be **21** (Scheme 4). It was shown that **21** is formed – in relatively low yield – from **20a**. Formally, the transformation is an oxidative cleavage of the C=C bond, but the reaction mechanism is still not known.

1. Einleitung. – Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns intensiv mit der Bildung und dem Reaktionsverhalten von 1,3-Dipolen mit zentralem S-Atom ('S-zentrierte 1,3-Dipole') [1–10], zu denen 'Thiocarbonyl-ylide' **1**, 'Thiocarbonyl-S-imide' **2** und 'Thiocarbonyl-S-sulfide' **3** gehören. Sie alle gehen mit Dipolarophilen 1,3-dipolare Cycloadditionen ein, was ein Indiz für den dominierenden dipolaren Charakter ist. Die analogen 'Thiocarbonyl-S-oxide' (Sulfine) **4** zeigen dagegen einen deutlichen Heterokumulen-Charakter, reagieren bevorzugt als Dipolarophile (s. [6] und dort zit. Lit.) und kaum als Dipole [11]. Neben den Cycloadditionen haben wir bei der Erzeugung dieser Dipole eine Reihe von weiteren Reaktionen beobachtet, wie z. B. Dimerisierung [3], 1,3-Additionen [5], Cyclisierung zu Thiiranen [2–4] bzw. Thiaziridinen [7], 1,4-H-Verschiebungen [7*b*] etc.



¹⁾ Teil der geplanten Dissertation von M. K., Universität Zürich.

Schema 1



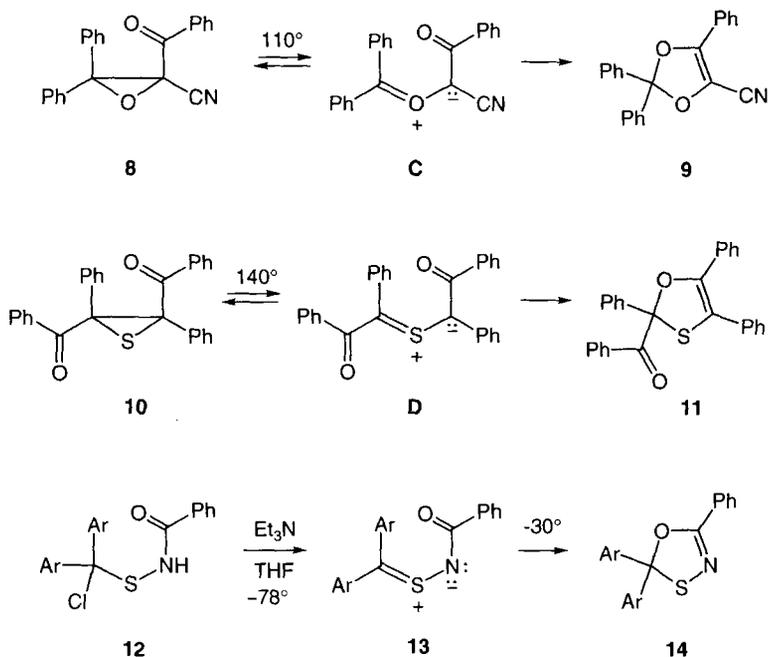
Vor kurzem haben wir bei der Umsetzung des 2-Diazobutanamids **5** mit 4,4-Dimethyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thionen **6** ($R^2 = \text{Me}$) die Bildung von Spiro-1,3-oxathiolen **7** beobachtet [12] (Schema 1). Als Reaktionsmechanismus wurde die Bildung des Acyl-substituierten (konjugierten) 'Thiocarbonyl-ylids' **B** via 1,3-dipolare Cycloaddition zu **A** und N_2 -Elimination vorgeschlagen. Der Ringschluss **B** \rightarrow **7** entspricht dem Typus der 1,5-Elektrocyclisierung konjugierter 1,3-Dipole, einem wichtigen Reaktionsprinzip in der Heterocyclenchemie [13].

So lagert sich z. B. das Acyl-substituierte Oxiran **8** schon beim Erhitzen auf 110° in das 1,3-Dioxol **9** um, wobei das Acyl-substituierte 'Carbonyl-ylid' **C** als Zwischenprodukt angenommen wird [14] (Schema 2). In analoger Weise isomerisiert sich das Thiiran **10** in siedendem Xylol zum 1,3-Oxathiol **11** [15], wobei ein 'Thiocarbonyl-ylid' **D** als Zwischenprodukt wahrscheinlich ist (Schema 2). Auch die Base-katalysierte Cyclisierung des *N*-Benzoylchlorodiphenylmethansulfenamids (**12**; $\text{Ar} = \text{Ph}$) zum 2,2,5-Triphenyl-1,3,4-oxathiazol (**14**; $\text{Ar} = \text{Ph}$) kann über eine 1,5-Elektrocyclisierung eines 'Thiocarbonyl-imids' **13** ($\text{Ar} = \text{Ph}$) erklärt werden [16] (Schema 2). Im Falle des Fluoren-Derivates ($\text{Ar}, \text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4$) war das Zwischenprodukt **13** in THF bei -78° stabil; der Ringschluss zu **14** ($\text{Ar}, \text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4$) trat erst oberhalb -30° ein.

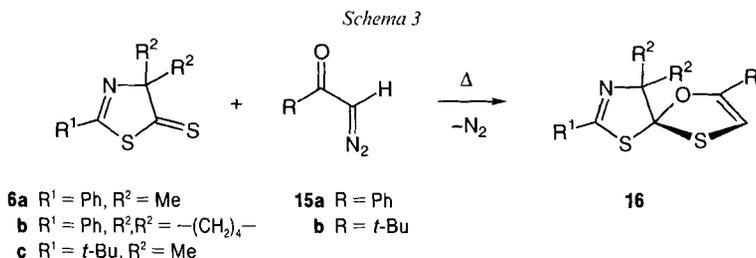
Überraschenderweise konnte bei der Umsetzung von Diazoessigsäure-ethylester mit **6** keine Spiro-Verbindung vom Typ **7** (Schema 1) nachgewiesen werden [5], obwohl als Zwischenprodukt ein konjugiertes 'Thiocarbonyl-ylid' auftreten muss. Offensichtlich stabilisiert sich dieses auf andere Weise; zu einem geringen Ausmass tritt Cyclisierung zum Thiiran ein, das zu Folgeprodukten reagiert. Auch im Falle der Reaktionen von α -Diazoamiden des Typs **5** und α -Diazo-estern mit Thiobenzophenon wurde immer nur der 1,3-Ringschluss zum Thiiran und nie die 1,5-Cyclisierung zum 1,3-Oxathiol beobachtet [12].

Da die strukturellen Faktoren, die den Ringschluss zum 1,3-Oxathiol begünstigen bzw. verhindern, nicht bekannt sind, haben wir uns entschlossen, Anwendungsbreite und Grenzen dieser Reaktion aufzuzeigen [17]. In der vorliegenden Arbeit präsentieren wir die Ergebnisse der Umsetzungen mit den α -Diazoketonen **15a** und **15b**.

Schema 2



2. Ergebnisse. – 2.1. *Umsetzung mit 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen.* Beim Erhitzen von Gemischen eines 4,4-disubstituierten 1,3-Thiazol-5(4H)-thions **6** und 1,3–1,5 equiv. des Diazoketons **15** in THF- oder Toluol-Lösung auf 60° bzw. 90° entwickelten sich etwa equimolare Mengen N₂²⁾. Die Umsetzungen, bei denen sich die Farbe der Lösung von



	Bedingungen	Produkt 16			Ausbeute [%]
		R ¹	R ² , R ²	R	
6a + 15a	THF, 60°, 48 h	a Ph	Me, Me	Ph	100
6a + 15b	Toluol, 90°, 16 h	b Ph	Me, Me	<i>t</i> -Bu	75
6b + 15a	THF, 60°, 48 h	c Ph	-(CH ₂) ₄ -	Ph	92
6b + 15b	Toluol, 90°, 16 h	d Ph	-(CH ₂) ₄ -	<i>t</i> -Bu	89
6c + 15a	THF, 60°, 48 h	e <i>t</i> -Bu	Me, Me	Ph	65
6c + 15b	Toluol, 90°, 20 h	f <i>t</i> -Bu	Me, Me	<i>t</i> -Bu	84

²⁾ Die N₂-Menge wurde volumetrisch mit einer mit dem Reaktionsgefäß verbundenen Gasbürette bestimmt.

orange nach gelb änderte, waren nach *ca.* 48 bzw. 16 h beendet. Nach chromatographischer Aufarbeitung wurde jeweils als einziges Produkt ein 6-Oxa-1,9-dithia-3-azaspiro[4.4]non-2,7-dien vom Typ **16** erhalten (*Schema 3*).

Die Struktur der Produkte wurde durch Vergleich ihrer spektralen Daten mit denjenigen von **7** [12] abgeleitet; diejenigen von **16c** und **16f** wurden durch Röntgen-Kristallstrukturbestimmungen bestätigt (*Fig. 1* und *Exper. Teil*).

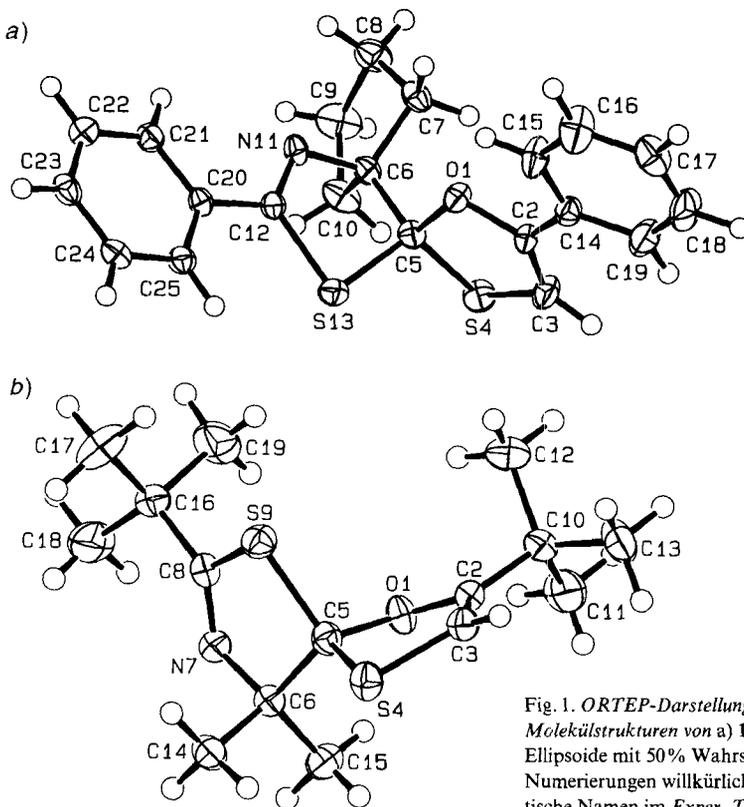


Fig. 1. ORTEP-Darstellung [18] der Molekülstrukturen von a) **16c** und b) **16f**. Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; Numerierungen willkürlich (systematische Namen im *Exper. Teil*).

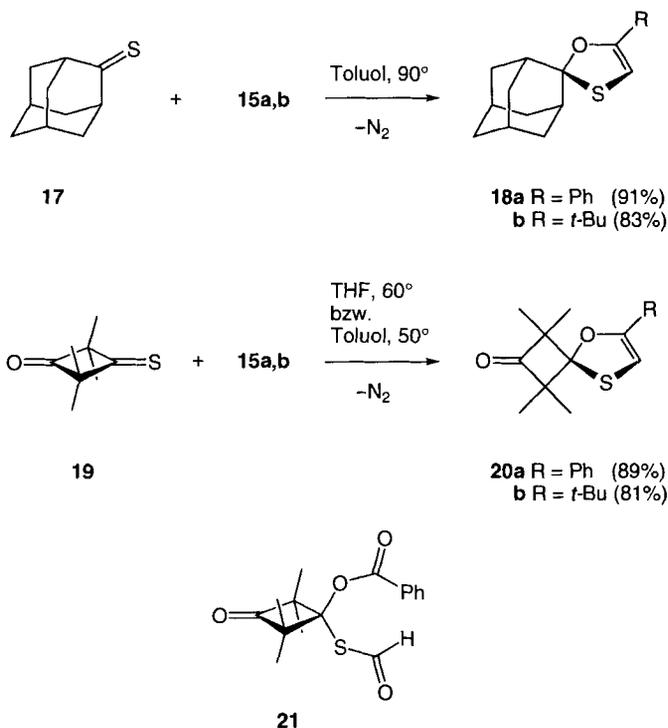
2.2. Umsetzung mit 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon und Adamantanthion.

Die Umsetzungen von **15a** und **15b** (1,3 equiv.) mit Adamantanthion³⁾ (**17**) in Toluol bei 90° waren nach 2 h beendet. Chromatographische Aufarbeitung lieferte die 1,3-Oxathiole **18a, b** als einzige Produkte in sehr guten Ausbeuten (*Schema 4*). Die Verbindung **18a** war mit geringen Mengen (< 5%) einer Substanz verunreinigt, die im IR-Spektrum Absorptionsbanden bei 1720 und 1678 cm^{-1} und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein *s* bei 10,53 ppm aufwies, was auf eine Aldehyd-Funktion hindeutet. Es gelang nicht, dieses Nebenprodukt, das im Rohgemisch nicht nachgewiesen werden konnte, zu isolieren⁴⁾.

³⁾ Der gebräuchliche Name 'Adamantan' wird anstelle von Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan verwendet.

⁴⁾ Weder bei der Behandlung des Rohproduktes mit SiO_2 in THF noch durch mehrfache Chromatographie konnte der Anteil an Nebenprodukt erhöht werden.

Schema 4



In analoger Weise setzte sich das sterisch gehinderte Thioketon **19** in THF bei 60–65° mit **15a** zum 1,3-Oxathiol **20a** (89%) bzw. in Toluol oder CDCl₃ bei 50° mit **15b** zu **20b** (78–81%) um (Schema 4). Auch in den Spektren von **20a** traten Signale eines Nebenproduktes **21** auf (IR: 1728, 1680 cm⁻¹; ¹H-NMR: *s* bei 10,09 ppm), dessen Menge auf ca. 6% geschätzt wurde. Die Umsetzung von **15a** und **19** in Toluol bei ca. 25° (4,75 h) lieferte gemäss ¹H-NMR ein Gemisch von **20a** und Nebenprodukt **21** (52 bzw. 32%), während nach 5,5 h bei Raumtemperatur in CDCl₃ **20a** und **21** in 46 bzw. 24% Ausbeute (¹H-NMR) vorlagen⁵). Nach Aufarbeitung der Toluol-Lösung mittels Chromatographie (SiO₂, Hexan/AcOEt 10:1) wurden 22% **20a** und 11% **21** erhalten.

Die Struktur der 1,3-Oxathiole **20a, b** wurde aufgrund der spektralen Daten abgeleitet und im Falle von **20b** durch eine Röntgen-Kristallstrukturbestimmung bestätigt (Fig. 2 und *Exper. Teil*), diejenige des völlig überraschenden Nebenproduktes **21** folgte aus einer Röntgen-Kristallstrukturbestimmung (Fig. 2).

Kontrollversuche ergaben, dass sich **21** in 17–20% Ausbeute bildete, wenn eine mit O₂ gesättigte CDCl₃-Lösung von **20a** 3 d bei Raumtemperatur stehen gelassen oder eine THF-Lösung in Gegenwart von SiO₂ 28 h bei Raumtemperatur gerührt wurde⁶). Eine

⁵) Beim Stehenlassen der CDCl₃-Lösung im Kühlschrank (ca. 4°) zersetzten sich beide Produkte langsam; nach 12 d konnten nur noch 18% **21** neben Spuren von **20a** nachgewiesen werden.

⁶) Das eingesetzte **20a** enthielt bereits ca. 6% **21**; die Zunahme an **21** betrug somit 10–15%.

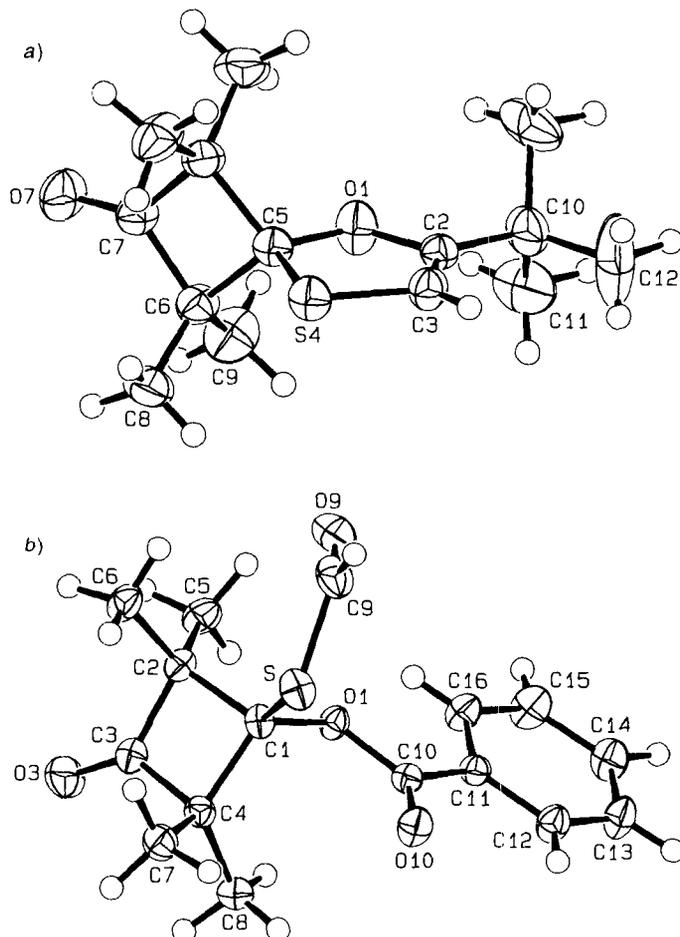
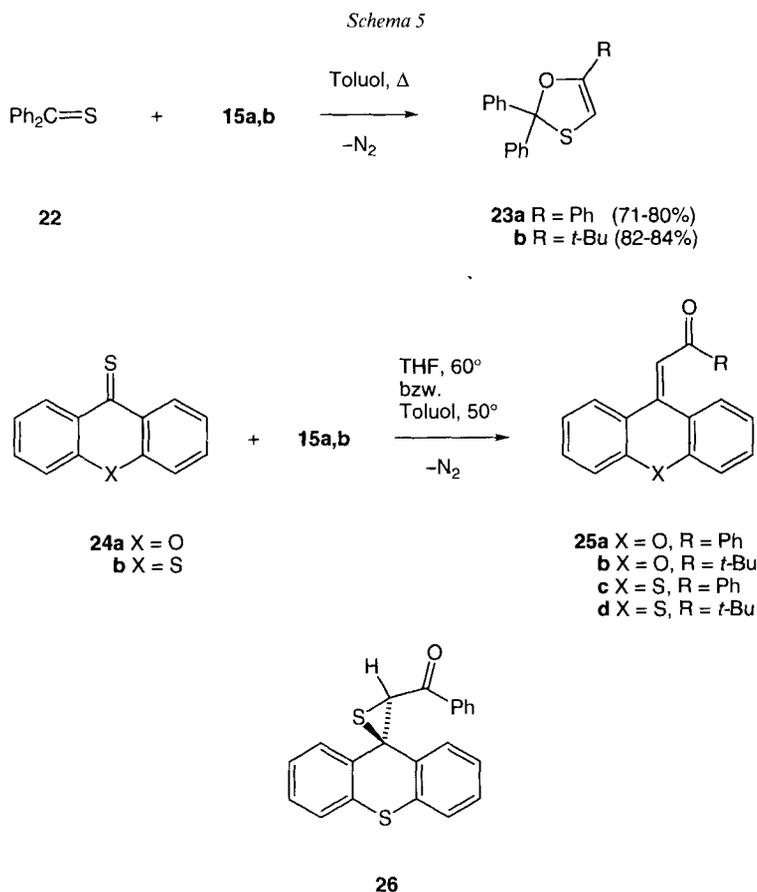


Fig. 2. ORTEP-Darstellung [18] der Molekülstrukturen von a) **20b** und b) **21**. Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; Numerierungen willkürlich (systematische Namen im *Exper. Teil*).

weitere Steigerung der Menge von **21** gelang auch unter energischeren Bedingungen (z. B. Durchleiten von O_2 durch eine THF-Lösung von **20a** bei 60°) nicht.

2.3. *Umsetzung mit Thiobenzophenon*. Thiobenzophenon (**22**) und **15a** reagierten in Toluol schon bei Raumtemperatur zum 2,2,5-Triphenyl-1,3-oxathiol (**23a**; *Schema 5*). Auch bei 50° und bei 90° war **23a** das einzige isolierbare Produkt. Nach chromatographischer Aufarbeitung betrug die Ausbeute von **23a** 71–80%, unabhängig davon, ob **22** im Überschuss vorgelegt (bei Raumtemperatur; Ausbeute bzgl. **15a**) oder langsam zur Lösung von 1,3–1,5 equiv. **15a** getropft wurde (bei 50 bzw. 90° ; Ausbeute bzgl. **22**). Da sich **22** unter den Reaktionsbedingungen teilweise zersetzte, wurde bei der Umsetzung mit **15b**, das langsamer als **15a** reagierte⁷⁾, **22** langsam zur Lösung von 1,5 equiv. **15b** in

⁷⁾ Dies gilt für alle hier beschriebenen Umsetzungen (s. z. B. *Schema 3*).



Toluol bei 50° gegeben. Das Ende der Reaktionen mit **22** konnte leicht am Farbumschlag von blau nach gelb festgestellt werden.

2.4. *Umsetzung mit 9H-Xanthen-9-thion und 9H-Thioxanthen-9-thion.* Die Umsetzung von Xanthen-9-thion **24a** mit 1,5 equiv. **15a** oder **15b** wurde in THF bei 65° bzw. in Toluol bei 90° durchgeführt. Trotz Überschuss an Diazo-Verbindung verschwand die grüne Farbe von **24a** nie vollständig. Nach 20 bzw. 8 h wurde chromatographisch aufgearbeitet; als einziges Produkt wurde **25a** (96%) bzw. **25b** (94%; *Schema 5*) erhalten. Die Struktur von **25a** wurde mittels Röntgen-Kristallstrukturbestimmung bestätigt (*Fig. 3* und *Exper. Teil*).

In analoger Weise wurde Thioxanthen-9-thion **24b** mit **15a** und **15b** umgesetzt; auch hier verschwand die grüne Farbe von **24b** nicht ganz. Während im Falle von **15b** als einziges Produkt **25d** (94%) erhalten wurde, lieferte die chromatographische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches von **15a** und **24b** nach 20 h bei 65° neben 54% **25c** als zweites Produkt **26** in 29% Ausbeute (*Schema 5*). Die Strukturen der Produkte folgten aus den spektralen Daten; mit **25c** wurde eine Röntgen-Kristallstrukturbestimmung durchgeführt (*Fig. 3* und *Exper. Teil*).

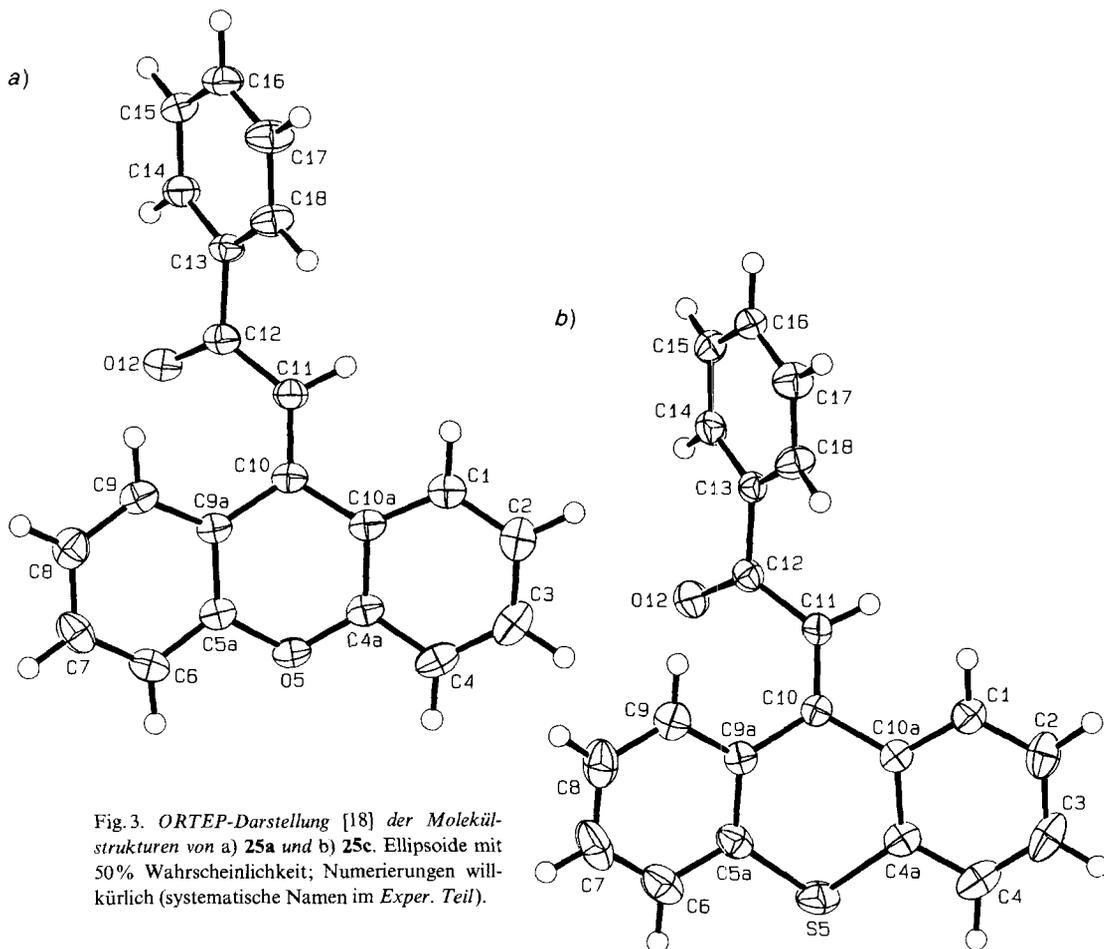
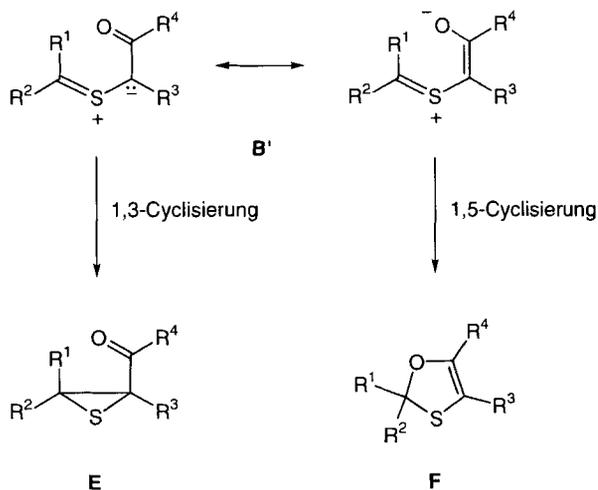


Fig. 3. ORTEP-Darstellung [18] der Molekülstrukturen von a) **25a** und b) **25c**. Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; Numerierungen willkürlich (systematische Namen im *Exper. Teil*).

Bei der Umsetzung von **15a** mit **24b** in THF bei 50° lag nach 7 h gemäss ¹H-NMR als einziges Produkt das Thiiran **26** vor. Nach Chromatographie (SiO₂, Hexan/AcOEt 22:1) wurden 24% **26** und ein Gemisch von **25c** und **26** erhalten. Bei der Behandlung der Mischfraktion mit Ph₃P bei Raumtemperatur war nach 3,5 h kein **26** mehr nachweisbar; chromatographische Aufarbeitung ergab 47% **25c**.

3. Diskussion. – Die voranstehenden Ergebnisse zeigen, dass die α-Diazoketone **15a, b** mit der (C=S)-Gruppe einer Reihe von Verbindungen unter Bildung von 1,3-Oxathiolen reagieren. Die Produkte fallen in hohen Ausbeuten an; diese Reaktion stellt einen einfachen Zugang zu diesen Heterocyclen dar (vgl. [19]). Als Mechanismus der Produktbildung ist eine Reaktionsfolge wie in *Schema 1* skizziert anzunehmen. Die durch 1,3-dipolare Cycloaddition der Diazoverbindung mit der (C=S)-Gruppe von **6, 17, 19** und **22** und anschließende N₂-Abspaltung gebildeten konjugierten 'Thiocarbonyl-ylide' **B'** gehen ausschliesslich eine 1,5-dipolare Elektrocyclisierung zu **F** ein (*Schema 6*). Auch mit den

Schema 6



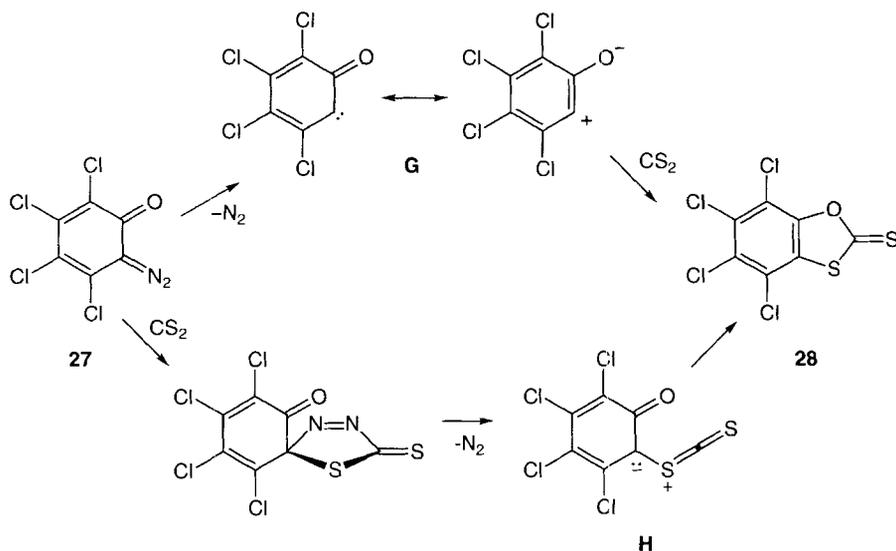
als Dipolarophile sehr reaktiven Thioketonen **17**, **19** und **22** [20] wurden nur 1,3-Oxathiole und keine Abfangprodukte der Dipole vom Typ **B'** gebildet. Dies kann einerseits damit erklärt werden, dass die Reaktivität (Dipolarophilie) dieser 'Thiocarbonyl-ylide' durch die Konjugation mit der (C=O)-Gruppe erniedrigt wird, und andererseits die Cyclisierung – als intramolekulare Reaktion – sehr rasch erfolgt.

Es ist eine Reihe von Ringschlüssen zu 1,3-Oxathiolen bekannt, die wahrscheinlich *via* 1,5-Elektrocyclisierung von 'Thiocarbonyl-yliden' des Typs **B'** verlaufen. Die Beispiele sind aber bisher noch nie im Hinblick auf den gemeinsamen Reaktionstyp betrachtet worden (vgl. z. B. [13] [21]). Schönberg und Mitarbeiter [22] interpretierten sowohl die 1920 von Staudinger und Siegart beschriebene Umsetzung von Benzoylphenyldiazomethan (Azibenzil) und Thiophosgen [23] als auch die von King und Miller mitgeteilte Reaktion von Benzoyldiazomethan und Thioharnstoff [24] als Cycloadditionen zu 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazolen, die unter Abspaltung von N₂ 1,3-Oxathiol-Derivate liefern (vgl. *Schema 1*), allerdings ohne dass ein 'Thiocarbonyl-ylid' als Zwischenprodukt formuliert wurde. Auch die Bildung des Benzo-1,3-oxathiol-2-thions **28** bei der thermischen Umsetzung des α -Diazoketons **27** mit CS₂, die – wie die photochemische Reaktion – über die Bildung des Ketocarbens **G** formuliert worden ist [25], könnte *via* Cyclisierung des 'Thiocarbonyl-ylids' **H** verlaufen (*Schema 7*).

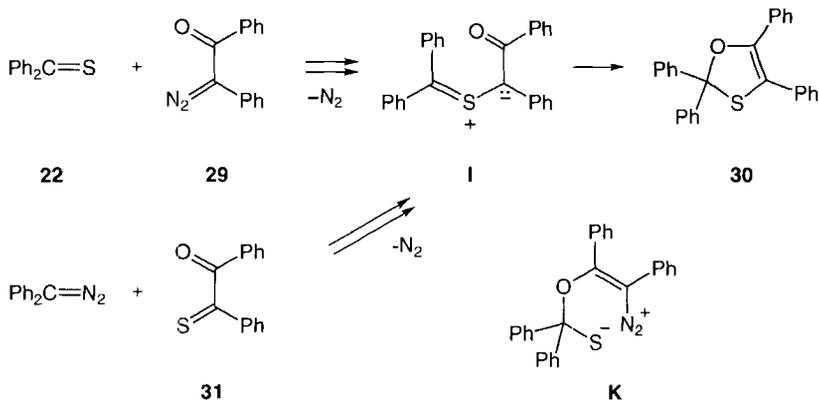
Mataka *et al.* erhielten aus Azibenzil (**29**) und Thiobenzophenon (**22**) in siedendem Benzol 2,2,4,5-Tetraphenyl-1,3-oxathiol (**30**) [26]. Als Zwischenprodukt postulierten sie das Zwitterion **K**, wahrscheinlicher ist jedoch das 'Thiocarbonyl-ylid' **I** (*Schema 8*; vgl. **B'** in *Schema 6*).

Ebenfalls zu 1,3-Oxathiolen führten Umsetzungen von α -Thioxocarbonyl-Derivaten mit Diazo-Verbindungen, wie z. B. diejenige von Monothiobenzil (**31**) mit Diphenyldiazomethan [27]. Auch für diese Reaktion ist kein Mechanismus vorgeschlagen worden; ein Weg *via* das 'Thiocarbonyl-ylid' **I** ist aber wahrscheinlich.

Schema 7



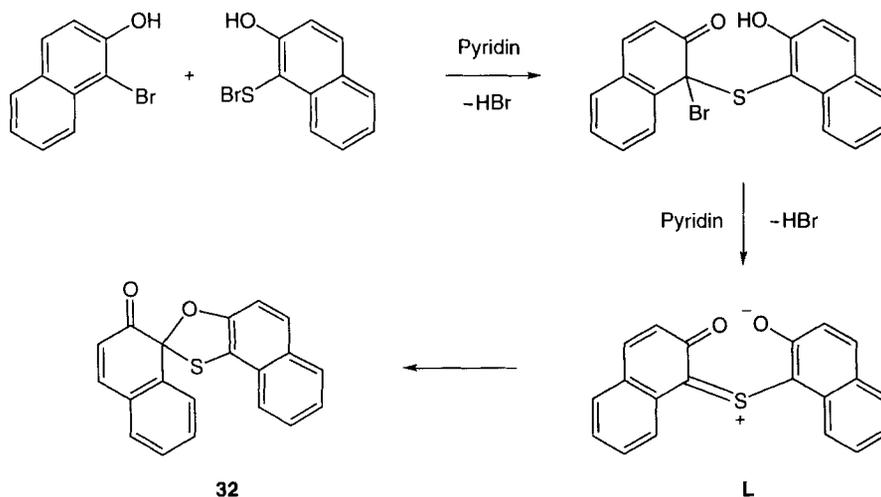
Schema 8



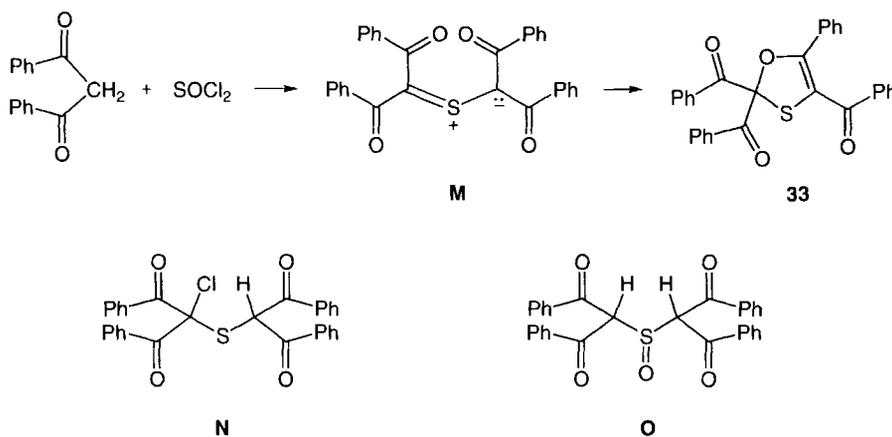
Auch mehrere Base-katalysierte Cyclisierungen zu 1,3-Oxathiolen können *via* intermediär gebildete konjugierte 'Thiocarbonyl-ylide' erklärt werden (vgl. [15] [28]). Möglicherweise verläuft auch die von *Stevenson* und *Smiles* beschriebene Umsetzung von 1-Bromo-2-naphthol und 1-(Bromthiol)-2-naphthol in Gegenwart von Pyridin, die zum 1,3-Oxathiol **32** führt, über ein analoges Zwischenprodukt **L** [29] (Schema 9).

Erstmals explizit auf ein konjugiertes 'Thiocarbonyl-ylid' als Zwischenprodukt hingewiesen haben wohl *Ueno* und *Okawara* [30], die bei der Behandlung des aus 1,3-Dithiolan-2-thion und 4-Bromophenacyl-bromid gebildeten Salzes mit NaH in 90% Ausbeute 2-(4-Bromophenyl)-1-oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]non-2-en erhielten. Auch für die Bildung

Schema 9



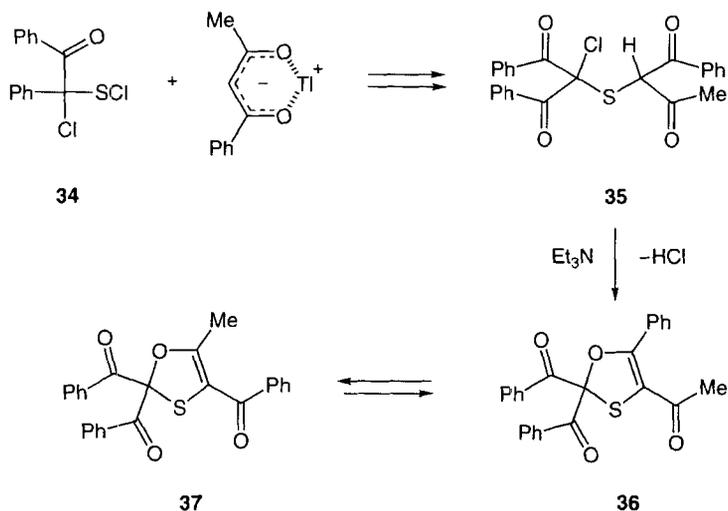
Schema 10



des 1,3-Oxathiols **33** (Schema 10) aus 1,3-Diphenylpropan-1,3-dion und SOCl_2 wurde ein Mechanismus über das 'Thiocarbonyl-ylid' **M** diskutiert, wobei als Vorläufer von **M** die Zwischenprodukte **N** und **O** in Betracht gezogen wurden [31].

Auf vergleichbare Art wurde von Taylor aus dem Thallium-Salz von Acetylaceton und SOCl_2 das **33** entsprechende Produkt mit vier Me- anstelle der Ph-Gruppen erhalten (vgl. [32]), und Hara und Mitarbeiter synthetisierten die 1,3-Oxathiole **36/37** durch Umsetzung von Thallium-benzoylacetonat mit dem Sulfenyl-chlorid **34** und anschließende Behandlung des Sulfids **35** mit Et_3N [21] (Schema 11). Sie zeigten auch, dass sich die Isomeren **36** und **37** in Lösung schon bei Raumtemperatur langsam ineinander umwandeln, wobei als Zwischenprodukt wiederum das 'Thiocarbonyl-ylid' auftreten muss.

Schema 11



Weitere Reaktionen, die zu 1,3-Oxathiolen führen, sind die Umsetzung von Phenyl-dimedonyl-iodon mit Phenyl-isothiocyanat [33] und diejenige von nicht-enolisierbaren 4,4-Dibromotetrahydrofuran-3-onen mit Kalium-ethyl-xanthenolat, bei der primär ein 4-Thioxotetrahydrofuran-3-on gebildet wird [34]. Für beide sind konjugierte 'Thiocarbonyl-ylide' als Zwischenprodukte vorgeschlagen worden, die eine rasche Cyclisierung zum Produkt eingehen.

Die Bildung der α,β -ungesättigten Ketone **25** bei den Umsetzungen von **24a, b** erfolgt via 1,3-dipolare Elektrocyclisierung des 'Thiocarbonyl-ylids' vom Typ **B'** zum Thiiran **E** und anschliessende Entschwefelung (vgl. [2] [4] und dort zit. Lit.). Das als Zwischenprodukt postulierte Thiiran **26** (Schema 5) konnte bei der Reaktion von **15a** mit **24b** bei 50° isoliert werden. Es ist bemerkenswert, dass die in den übrigen Fällen beobachtete 1,5-Cyclisierung bei den Umsetzungen mit **24a, b** nicht eintreten, sondern ausschliesslich Produkte via 1,3-Cyclisierung gebildet werden. Wir führen dies auf sterische Effekte zurück: Die für den 1,5-Ringschluss erforderliche koplanare Konformation⁸⁾ von **B'** wird durch die *peri*-ständigen H-Atome des Xanthen-Ringsystems verunmöglicht⁹⁾. Die im allgemeinen bevorzugte 1,5-Elektrocyclisierung (gegenüber der 1,3-Elektrocyclisierung) entspricht den Erwartungen, da bei pericyclischen Reaktionen üblicherweise diejenige mit dem längeren π -System rascher abläuft (vgl. [38]).

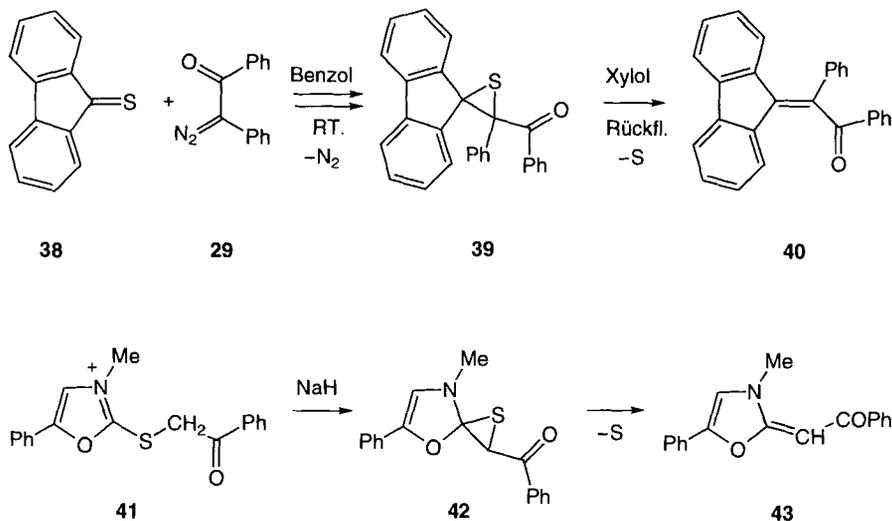
Dass Acyl-substituierte 'Thiocarbonyl-ylide' sowohl zu 1,3-Oxathiolen (1,5-dipolare Elektrocyclisierung) als auch zu Acyl-substituierten Thiirane (1,3-dipolare Elektrocyclisierung) cyclisieren können, ist in den Übersichtsartikeln [13a] und [39] erwähnt. Dabei

⁸⁾ Da der elektrocyclische Ringschluss **B'** → **F** gemäss Woodward-Hoffmann- [35] oder Dewar-Zimmerman-Regeln [36] [37] als 6-Elektronen-Prozess disrotatorisch erfolgen muss, ist die Planarität des π -Systems Bedingung.

⁹⁾ Bei koplanarer Geometrie würde das O-Atom des dipolaren Systems und ein aromatisches H-Atom den gleichen Platz einnehmen.

wird betont, dass die für die unterschiedliche Reaktivität verantwortlichen Faktoren nicht bekannt sind. Die Beobachtung, dass Azibenzil (**29**) und Thiobenzophenon in siedendem Benzol das 1,3-Oxathiol **30** liefern (*Schema 8*), während **29** und 9*H*-Fluoren-9-thion (**38**) in Benzol bei Raumtemperatur zum Thiiran **39** und in Xylol unter Rückfluss zum α,β -ungesättigten Keton **40** reagieren [26] (*Schema 12*), kann mit den gleichen Argumenten rationalisiert werden wie die Ergebnisse der Umsetzungen von **15** mit **22** bzw. **24** (*Schema 5*).

Schema 12



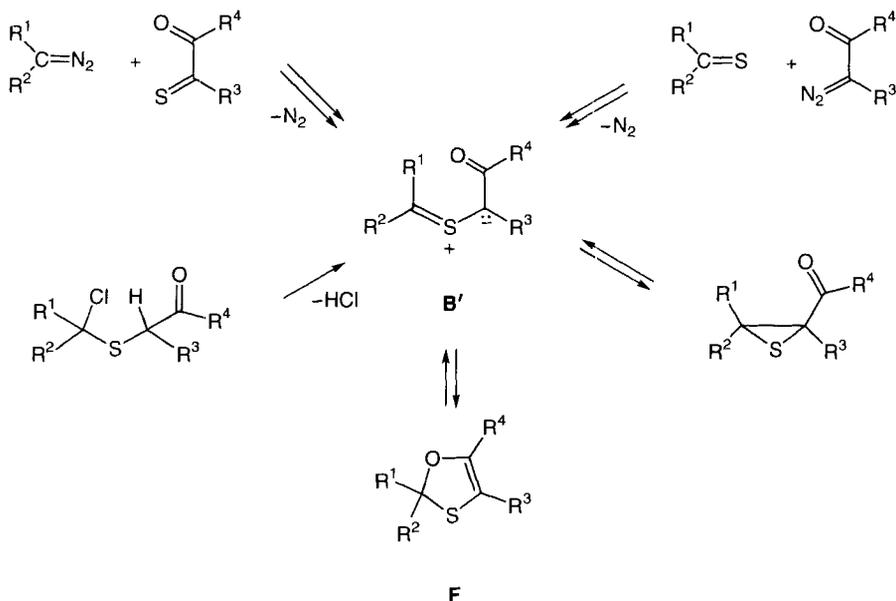
Die Bildung von **43** bei der Umsetzung von **41** mit NaH muss über das Thiiran **42** verlaufen, welches durch 1,3-Cyclisierung des entsprechenden 'Thiocarbonyl-ylids' gebildet wird [30] (*Schema 12*). In diesem Falle müssen wohl andere Faktoren als bei **24** (*Schema 5*) und **38** für die Bevorzugung der 1,3-dipolaren Elektrocyclisierung verantwortlich sein. Die Reaktion von 3-Methyl-1,3-benzothiazol-2-thion mit α -Bromoacetophenon zu 2-(3-Methyl-1,3-benzothiazol-2-yliden)-1-phenylethanon [40] verläuft wahrscheinlich in analoger Weise (s. [39]).

Sowohl *Norin* und Mitarbeiter [15] als auch *Hara* und Mitarbeiter zeigten, dass 1,3-Oxathiole mit den entsprechenden Acyl-substituierten Thiiranen im Gleichgewicht stehen können, wobei Acyl-substituierte (konjugierte) 'Thiocarbonyl-ylide' als Zwischenprodukte auftreten müssen. Damit bieten sich im wesentlichen die in *Schema 13* zusammengestellten Zugänge zu Acyl-substituierten 'Thiocarbonyl-yliden' **B'** und damit zu 1,3-Oxathiolen **F** an.

Völlig überraschend war das Auftreten von **21** als Nebenprodukt bei der Umsetzung von **15a** mit **19** (*Schema 4*)¹⁰. Kontrollexperimente zeigten, dass sich **21** in geringer

¹⁰) Vermutlich handelt es sich bei dem spektroskopisch nachgewiesenen Nebenprodukt der Reaktion von **15a** und **17** um eine zu **21** analoge Verbindung.

Schema 13



Menge aus **20a** bildete, wenn letzteres z.B. in nicht entgaster $CDCl_3$ -Lösung stehen gelassen, in THF-Lösung in Anwesenheit von SiO_2 bei Raumtemperatur gerührt oder in O_2 -gesättigter THF-Lösung auf 60° erwärmt wurde. Die Ausbeute an **21** konnte aber nie über 20% gesteigert werden. Der Reaktionsmechanismus für diese Umwandlung, bei der es sich formal um eine oxidative Spaltung der (C=C)-Bindung handelt, ist nicht bekannt.

Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Instituts, insbesondere Frau *J. Kessler* und Frau *T. Temperli* für Elementaranalysen und IR-Spektren, Frau *N. Walch* und den Herren *M. Binder* und *D. Rentsch* für NMR-Spektren, Frau Dr. *A. Lorenzi* und Herrn *N. Bild* für Massenspektren sowie dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* und der *F. Hoffmann-La Roche AG*, Basel, für finanzielle Unterstützung. *G. M.* dankt der *Schweizerischen Eidgenossenschaft* für die Ermöglichung eines Aufenthaltes an der Universität Zürich durch die Ausrichtung eines Bundesstipendiums.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [1] [3]. Wenn nicht anders angegeben IR-Spektren in $CHCl_3$, NMR-Spektren in $CDCl_3$ (1H 300 MHz, ^{13}C 75,6 MHz) und CI-MS mit NH_3 .

1. *Ausgangsmaterialien.* Alle Thiocarbonyl-Derivate und die α -Diazoketone wurden nach bekannten Verfahren hergestellt: 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion (**6a**) [41], 2-Phenyl-3-thia-1-azaspiro[4.4]non-1-en-4-thion (**6b**) [42], 2-(*tert*-Butyl)-4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion (**6c**) [42], Adamantanthion³ (**17**) [43], 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon (**19**) [44], Thiobenzophenon (**22**) [45], 9*H*-Xanthen-9-thion (**24a**) [45], 9*H*-Thioxanthen-9-thion (**24b**) [45] und α -Diazoacetophenon (**15a**) [46]. Das 1-Diazo-3,3-dimethylbutan-2-on (**15b**) wurde in Analogie zu [46] hergestellt, die Et_2O -Phase mit ges. K_2CO_3 -Lsg. geschüttelt und das Lsgm. abgedampft.

2. *Umsetzungen der α -Diazoketone 15a, b mit Thiocarbonyl-Verbindungen 6, 17, 19, 22 und 24.* 2.1. *Allgemeine Vorschrift.* Eine Lsg. von 1 mmol **6, 17, 19, 22** bzw. **24** in 2 ml THF, Toluol oder $CDCl_3$ wurde mit 1,3–1,5 mmol **15** versetzt und das Gemisch 1–48 h bei 20 – 90° gerührt. Die N_2 -Entwicklung wurde volumetrisch mit einer Gas-

bürette', die mit dem Reaktionsgefäß verbunden war, verfolgt. Die Produkte wurden chromatographisch aufbereitet (SC bzw. präp. DC).

2.2. Umsetzungen mit **6**. 4,4-Dimethyl-2,7-diphenyl-6-oxa-1,9-dithia-3-azaspiro[4.4]nona-2,7-dien (**16a**). Nach 2.1, mit 165 mg (0,74 mmol) **6a**, 163 mg (1,12 mmol) **15a** und THF (RT., 48 h). SC (Hexan/AcOEt 6:1): 252 mg (100%) **16a**. Farbloses Öl. IR: 1950w, 1890w, 1805w, 1710w, 1690w, 1595s, 1575s, 1490m, 1460w, 1450m, 1380m, 1360m, 1330w, 1315m, 1295 (sh), 1280m, 1260s, 1240w, 1175w, 1120w, 1090 (sh), 1070m, 1040s, 1025s, 1010m, 1000w, 955s, 880m, 865m, 830w, 705s, 690s, 665s. ¹H-NMR: 7,8–7,75 (m, 2 arom. H); 7,45–7,35 (m, 5 arom. H); 7,35–7,25 (m, 3 arom. H); 6,06 (s, =CHS); 1,77, 1,51 (2s, 2 Me). ¹³C-NMR: 163,6 (s, C=N); 148,2 (s, =CPhO); 133,5 (s, 1 arom. C); 131,4 (d, 2 arom. CH); 129,6 (s, 1 arom. C); 128,53, 128,48, 128,2, 124,7 (4d, 8 arom. CH); 124,0 (s, COS₂); 94,7 (d, =CHS); 82,2 (s, Me₂C); 24,8, 21,4 (2q, 2 Me). CI-MS: 341 (21), 340 (100, [M + 1]⁺), 145 (21). Anal. ber. für C₁₉H₁₇NOS₂ (339,48): C 67,22, H 5,05, N 4,13, S 18,89; gef.: C 67,14, H 5,36, N 4,07, S 18,50.

7-(tert-Butyl)-4,4-dimethyl-2-phenyl-6-oxa-1,9-dithia-3-azaspiro[4.4]nona-2,7-dien (**16b**). Nach 2.1, mit 111 mg (0,5 mmol) **6a**, 90 mg (0,7 mmol) **15b** und Toluol (RT., 16 h). Präp. DC (Hexan/CH₂Cl₂ 1:1): 120 mg (75%) **16b**. Farblose Kristalle. Schmp. 65,3–67,3°. IR: 2400w, 1720w, 1665w, 1630m, 1595s, 1575m, 1490m, 1480m, 1460m, 1450m, 1392w, 1380m, 1363s, 1332w, 1313w, 1295w, 1285m, 1265s, 1238m, 1200m, 1175m, 1080s, 1032s, 1015 (sh), 1005m, 960s, 938m, 870s, 830w, 802w, 705m, 690s, 680m, 668m. ¹H-NMR: 7,8–7,75 (m, 2 arom. H); 7,45–7,4 (m, 3 arom. H); 5,29 (s, =CHS); 1,69, 1,46 (2s, 2 Me); 1,11 (s, Me₃C). ¹³C-NMR: 163,8 (s, C=N); 158,1 (s, =C(t-Bu)O); 133,7 (s, 1 arom. C); 131,1, 128,4, 128,0 (3d, 5 arom. C); 124,4 (s, COS₂); 90,3 (d, =CHS); 81,8 (s, Me₂C); 33,0 (s, Me₃C); 27,4 (q, Me₃C); 24,6, 21,1 (2q, 2 Me). CI-MS: 320 (100, [M + 1]⁺), 145 (32). Anal. ber. für C₁₇H₂₁NOS₂ (319,49): C 63,91, H 6,63, N 4,38, S 20,07; gef.: C 63,70, H 6,46, N 4,34, S 20,27.

2,12-Diphenyl-1-oxa-4,13-dithia-11-azadispiro[4.0.4.3]trideca-2,11-dien (**16c**). Nach 2.1, mit 120 mg (0,49 mmol) **6b**, 106 mg (0,73 mmol) **15a** und THF (60°, 48 h). SC (Hexan/AcOEt 15:1): 163 mg (92%) **16c**. Farblose Kristalle. Schmp. 121,7–122,5°. IR: 1595m, 1572m, 1492m, 1450m, 1325w, 1315m, 1295w, 1270m, 1257m, 1175w, 1135w, 1070w, 1040s, 1020m, 1010m, 1000m, 965s, 925m, 865w, 805w, 705s, 690s, 660m. ¹H-NMR: 7,85–7,8 (m, 2 arom. H); 7,45–7,3 (m, 5 arom. H); 7,3–7,2 (m, 3 arom. H); 6,04 (s, =CHS); 2,35–1,7 (m, 4 CH₂). ¹³C-NMR: 162,8 (s, C=N); 148,5 (s, =CPhO); 133,8 (s, 1 arom. C); 131,2 (d, 2 arom. CH); 129,6 (s, 1 arom. C); 128,52, 128,46, 128,4, 128,2, 124,7 (5d, 8 arom. CH); 123,3 (s, COS₂); 94,5 (d, =CHS); 93,0 (s, C); 39,2, 32,7, 25,5, 25,4 (4t, 4 CH₂). CI-MS: 367 (23), 366 (100, [M + 1]⁺). Anal. ber. für C₂₁H₁₉NOS₂ (365,51): C 69,00, H 5,24, N 3,83, S 17,55; gef.: C 69,11, H 5,31, N 3,71, S 17,57.

Für die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung wurden Einkristalle von **16c** aus Et₂O/Hexan gewonnen.

2-(tert-Butyl)-12-phenyl-1-oxa-4,13-dithia-11-azadispiro[4.0.4.3]trideca-2,11-dien (**16d**). Nach 2.1, mit 124 mg (0,5 mmol) **6b**, 95 mg (0,75 mmol) **15b** und Toluol (90°, 16 h). SC (Hexan/CH₂Cl₂ 1:1): 155 mg (89%) **16d**. Farblose Kristalle. Schmp. 93,8–94,1°. IR: 1720w, 1660w, 1630m, 1593s, 1575s, 1490m, 1480m, 1460m, 1450s, 1390w, 1365m, 1325m, 1312m, 1285m, 1257s, 1190m, 1175m, 1130w, 1078s, 1030m, 1000m, 975s, 945m, 930s, 910m, 870m, 830m, 690s, 660w. ¹H-NMR: 7,8–7,75 (m, 2 arom. H); 7,45–7,4 (m, 3 arom. H); 5,26 (s, =CHS); 2,25–2,2 (m, 4 CH₂); 1,09 (s, Me₃C). ¹³C-NMR: 163,1 (s, C=N); 158,5 (s, =C(t-Bu)O); 133,9 (s, 1 arom. C); 131,0, 128,4, 128,0 (3d, 5 arom. CH); 123,6 (s, COS₂); 92,7 (s, C); 90,0 (d, =CHS); 39,0 (t, CH₂); 33,0 (s, Me₃C); 32,4 (t, CH₂); 27,3 (q, Me₃C); 25,4, 25,3 (2t, 2 CH₂). CI-MS: 346 (100, [M + 1]⁺), 171 (39).

2-(tert-Butyl)-4,4-dimethyl-7-phenyl-6-oxa-1,9-dithia-3-azaspiro[4.4]nona-2,7-dien (**16e**). Nach 2.1, mit 131 mg (0,65 mmol) **6c**, 140 mg (0,96 mmol) **15a** und THF (60°, 48 h). SC (Hexan/AcOEt 15:1): 136 mg (65%) **16e**. Farblose Kristalle. Schmp. 84,6–85,1°. IR: 1608s, 1572w, 1492m, 1478m, 1460m, 1448m, 1392w, 1380m, 1365m, 1335w, 1315w, 1280m, 1265w, 1180w, 1090w, 1070w, 1042s, 1028s, 1020 (sh), 995s, 948m, 912w, 885s, 870w, 820m, 705s, 690 (sh), 655m. ¹H-NMR: 7,45–7,4 (m, 2 arom. H); 7,3–7,25 (m, 3 arom. H); 6,01 (s, =CHS); 1,64, 1,38 (2s, 2 Me); 1,23 (s, Me₃C). ¹³C-NMR: 175,3 (s, C=N); 147,9 (s, =CPhO); 129,8 (s, 1 arom. C); 128,5, 128,3, 124,6 (3d, 5 arom. CH); 123,4 (s, COS₂); 94,6 (d, =CHS); 81,3 (s, Me₂C); 38,2 (s, Me₃C); 28,8 (q, Me₃C); 24,8, 21,2 (2q, Me₂C). CI-MS: 320 (100, [M + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₇H₂₁NOS₂ (319,49): C 63,91, H 6,63, N 4,38, S 20,07; gef.: C 64,01, H 6,37, N 4,34, S 20,07.

2,7-Bis(tert-Butyl)-4,4-dimethyl-6-oxa-1,9-dithia-3-azaspiro[4.4]nona-2,7-dien (**16f**). Nach 2.1, mit 101 mg (0,5 mmol) **6c**, 95 mg (0,75 mmol) **15b** und Toluol (90°, 20 h). SC (Hexan/Et₂O 8:1): 126 mg (84%) **16f**. Farblose Kristalle. Schmp. 48,5–49,2°. IR: 1720w, 1660w, 1630m, 1605s, 1480s, 1460s, 1393m, 1370m, 1365s, 1285m, 1265m, 1200m, 1175w, 1120w, 1080s, 1045s, 1030s, 1010s, 1000s, 950m, 940m, 900m, 875s, 830m, 820s, 708m, 655m. ¹H-NMR: 5,23 (s, =CHS); 1,57, 1,32 (2s, 2 Me); 1,20, 1,10 (2s, 2 Me₃C). ¹³C-NMR: 175,6 (s, C=N); 157,9 (s, =C(t-Bu)O); 123,7 (s, COS₂); 90,3 (d, =CHS); 80,8 (s, Me₂C); 38,2, 33,0 (2s, 2 Me₃C); 28,7, 27,4 (2q, 2 Me₃C); 24,7, 21,0 (2q, Me₂C). CI-MS: 300 (100, [M + 1]⁺), 202 (24). Anal. ber. für C₁₅H₂₅NOS₂ (299,50): C 60,16, H 8,41, N 4,68, S 21,41; gef.: C 60,32, H 8,16, N 4,60, S 21,15.

Für die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung wurden Einkristalle von **16f** aus MeOH gewonnen.

2.3. *Umsetzungen mit 17*. 5-Phenylspiro[1,3-oxathiol-2,2'-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan] (**18a**). Nach 2.1, mit 83 mg (0,5 mmol) **17**, 95 mg (0,65 mmol) **15a** und Toluol (90°, 2 h). Präp. DC (Hexan/Et₂O 50:1, 2× eluiert): 129 mg (91%) **18a**. Farbloses Öl¹¹⁾. IR (Film): 3060w, 2930 (sh), 2910s, 2860s, 1720m, 1678m, 1605m, 1570w, 1492m, 1470m, 1452s, 1375w, 1360w, 1350m, 1340w, 1335w, 1320m, 1285m, 1268m, 1220w, 1192w, 1180w, 1160w, 1100m, 1080m, 1060s, 1050m, 1045m, 1038m, 1025s, 1000m, 990m, 970m, 940w, 910m, 880w, 860w, 850w, 800w, 765m, 740s, 710s, 670m. ¹H-NMR: 7,5–7,2 (m, 5 arom. H); 5,87 (s, =CHS); 2,45–1,7 (m, 14 H). ¹³C-NMR: 148,2 (s, =CPhO); 131,0 (s, 1 arom. C); 128,3, 127,6, 124,3 (3d, 5 arom. CH); 106,6 (s, COS); 93,5 (d, =CHS); 39,4 (d, 2 CH); 37,4, 35,6, 33,9 (3t, 5 CH₂); 26,7, 26,5 (2d, 2 CH). EI-MS: 285 (19), 284 (100, M⁺), 134 (20), 105 (52), 77 (14).

5-(tert-Butyl)spiro[1,3-oxathiol-2,2'-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan] (**18b**). Nach 2.1, mit 83 mg (0,5 mmol) **17**, 82 mg (0,65 mmol) **15b** und Toluol (90°, 2 h). SC (Hexan/Et₂O 50:1): 110 mg (83%) **18b**. Farbloses Öl. IR: 1630w, 1600w, 1480w, 1470w, 1455m, 1390w, 1362w, 1305w, 1290w, 1200w, 1100m, 1088s, 1070w, 1060w, 1030w, 1000m, 970w, 935w, 918w, 895w, 880w, 850w, 830w, 710m, 670w. ¹H-NMR: 4,98 (s, =CHS); 2,35–1,75 (m, 14 H); 1,13 (s, Me₃C). ¹³C-NMR: 158,7 (s, =C(t-Bu)O); 105,8 (s, COS); 87,6 (d, =CHS); 39,2 (d, 2 CH); 37,5, 35,6, 33,9 (3t, 5 CH₂); 33,2 (s, Me₃C); 28,0 (q, Me₃C); 26,7, 26,5 (2d, 2 CH). CI-MS: 266 (21), 265 (100, [M + 1]⁺), 264 (96). Anal. ber. für C₁₆H₂₄OS (264,43): C 72,68, H 9,15, S 12,13; gef.: C 72,55, H 8,99, S 12,41.

2.4. *Umsetzungen mit 19*. 2.4.1. 1,1,3,3-Tetramethyl-6-phenyl-5-oxa-8-thiaspiro[3,4]oct-6-en-2-on (**20a**). Nach 2.1, mit 78 mg (0,5 mmol) **19**, 95 mg (0,65 mmol) **15a** und THF (60°, 75 min). SC (Hexan/AcOEt 10:1): 122 mg (89%) **20a**. Farbloses Öl¹²⁾. IR (Film): 3100w, 3060w, 3030w, 2965s, 2920m, 2900w, 2860w, 1790s, 1770s, 1730m, 1680m, 1610m, 1570m, 1490m, 1460s, 1445s, 1380m, 1365s, 1335w, 1315m, 1280m, 1270m, 1250m, 1195w, 1180w, 1160w, 1140w, 1070s, 1025s, 985w, 955m, 912w, 893w, 880w, 800w, 765m, 710s, 690m, 665m. ¹H-NMR: 7,5–7,35 (m, 3 arom. H); 7,35–7,25 (m, 2 arom. H); 5,85 (s, =CHS); 1,34, 1,32 (2s, 4 Me). ¹³C-NMR: 219,8 (s, C=O); 149,1 (s, =CPhO); 129,6 (s, 1 arom. C); 128,7, 128,5, 124,3 (3d, 5 arom. CH); 104,0 (s, COS); 92,7 (d, =CHS); 66,4 (s, 2 Me₂C); 22,9, 18,5 (2q, 2 Me₂C). CI-MS: 275 (72, [M + 1]⁺), 204 (100).

Nach 2.1, mit 78 mg (0,5 mmol) **19**, 110 mg (0,75 mmol) **15a** und Toluol (RT., 5 h). ¹H-NMR (Standard: CH₂ClCCl₃): 52% **20a**, 32% **21**. Nach SC (Hexan/AcOEt 10:1): 29 mg (22%) **20a**, 17 mg (11%) **21**. 1-(Formylthio)-2,2,4,4-tetramethyl-3-oxocyclobutyl-benzoat (**21**): Farblose Kristalle. Schmp. 79,8–81,9°. IR: 1788s, 1728s, 1680s, 1600m, 1588w, 1492w, 1462m, 1452s, 1382m, 1368m, 1350m, 1318m, 1270s, 1250s, 1220s, 1210s, 1180m, 1145m, 1105s, 1090s, 1070s, 1038s, 1028m, 1000w, 950m, 900m, 850w, 710s, 690m, 660m. ¹H-NMR: 10,09 (s, CHO); 8,1–8,05 (m, 2 arom. H); 7,6–7,45 (m, 3 arom. H); 1,53, 1,43 (2s, 4 Me). ¹³C-NMR: 217,0 (s, C=O); 185,0 (d, CHO); 164,7 (s, PhC=O); 133,8, 129,9 (2d, 4 arom. CH); 129,5 (s, 1 arom. C); 128,7 (d, 1 arom. CH); 92,3 (s, COS); 68,2 (s, 2 Me₂C); 21,0, 20,4 (2q, 2 Me₂C). CI-MS: 324 (100, [M + 1 + NH₃]⁺), 157 (20), 105 (100).

Für die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung wurden Einkristalle von **21** aus Hexan gewonnen.

Nach 2.1, mit 78 mg (0,5 mmol) **19**, 110 mg (0,75 mmol) **15a** und CDCl₃ (RT., 5,5 h). ¹H-NMR (Standard: CH₂ClCCl₃): 46% **20a**, 24% **21**. Nach 12 d bei –15°, SC (Hexan/AcOEt 10:1): kein **20a**, 28 mg (18%) **21**.

Nach 2.1, mit 78 mg (0,5 mmol) **19**, 95 mg (0,65 mmol) **15a** und CDCl₃ (50°, 2 h). ¹H-NMR (Standard: CH₂ClCCl₃): 59% **20a**, 19% **21**. SC (Hexan/AcOEt 10:1): 44 mg (32%) **20a**, 18 mg (11%) **21**.

2.4.2. *Zersetzungsexperimente von 20a*. Eine Lsg. von 122 mg (0,45 mmol) **20a** in 2 ml THF wurde mit 700 mg Kieselgel versetzt und bei RT. 28 h gerührt. SC (Hexan/AcOEt 10:1) lieferte 27 mg (20%) **21**; es konnte kein **20a** mehr nachgewiesen werden.

In analoger Weise wurde eine Lsg. von 108 mg (0,39 mmol) **20a** in 10 ml THF, die alle 15 min mit O₂ gesättigt wurde, 1 h bei 60° gerührt. ¹H-NMR (Standard: CH₂ClCCl₃): 25% **20a**, 18% **21**.

2.4.3. *Kontrollexperiment*. Eine Lsg. von 15 mg (0,05 mmol) **21** in 5 ml THF, die alle 15 min mit O₂ gesättigt wurde, wurde 1 h bei 60° gerührt. ¹H-NMR (Standard: CH₂ClCCl₃): 100% **21**.

2.4.4. 6-(tert-Butyl)-1,1,3,3-tetramethyl-5-oxa-8-thiaspiro[3,4]oct-6-en-2-on (**20b**). Nach 2.1, mit 78 mg (0,5 mmol) **19**, 95 mg (0,75 mmol) **15b** und Toluol (50°, 3 h). SC (Hexan/Et₂O 15:1): 103 mg (81%) **20b**. Farblose Kristalle. Schmp. 59,0–61,7°. IR: 1785 (sh), 1770s, 1665w, 1600w, 1480w, 1460s, 1390w, 1380m, 1365m, 1285w, 1250w, 1215w, 1180w, 1140w, 1085s, 1060s, 1025m, 953w, 905w, 860w, 830w, 705m. ¹H-NMR: 4,93 (s, =CHS); 1,26, 1,24 (2s, 4 Me); 1,15 (s, Me₃C). ¹³C-NMR: 220,7 (s, C=O); 158,5 (s, =C(t-Bu)O); 103,2 (s, COS); 86,7 (d, =CHS); 66,9 (s, 2 Me₂C); 33,6 (s, Me₃C); 28,1 (q, Me₃C); 22,9, 18,4 (2q, 2 Me₂C). CI-MS: 255 (100, [M + 1]⁺), 184 (100). Anal. ber. für C₁₄H₂₂O₂S (254,39): C 66,10, H 8,72, S 12,60; gef.: C 66,11, H 8,85, S 12,54.

Für die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung wurden Einkristalle von **20b** aus MeOH gewonnen.

2.5. *Umsetzungen mit 22*. 2,2,5-Triphenyl-1,3-oxathiol (**23a**). Nach 2.1, mit 129 mg (0,65 mmol) **22**¹³⁾, 73 mg (0,5 mmol) **15a** und Toluol (RT., 2 h). Präp. DC (Hexan/Et₂O 4:1, 2× eluiert): 126 mg (80%) **23a**. Blassgrüner

¹¹⁾ Die Verbindung **18a** zersetzt sich bei RT. langsam.

¹²⁾ Enthält gemäss ¹H-NMR Spuren von **21**.

¹³⁾ Wegen teilweiser Zersetzung des Thiobenzophenons (**22**) bei RT. wurde es im Überschuss eingesetzt.

Feststoff. Schmp. 70–75°. IR: 1950w, 1890w, 1805w, 1680w, 1660w, 1600m, 1575w, 1495s, 1450s, 1385w, 1335w, 1315w, 1280m, 1175m, 1100w, 1072w, 1043s, 1025s, 1000w, 980w, 950w, 910w, 890w, 860w, 700s. ¹H-NMR: 7,65–7,6 (m, 6 arom. H); 7,35–7,25 (m, 9 arom. H); 5,99 (s, =CHS). ¹³C-NMR: 147,8 (s, =CPhO); 143,7, 130,2 (2s, 3 arom. C); 128,5, 128,2, 128,1, 128,0, 126,5, 124,6 (6d, 15 arom. CH); 102,6 (s, Ph₂COS); 94,2 (d, =CHS). CI-MS: 318 (23), 317 (100, [M + 1]⁺), 211 (71), 105 (41).

5-(tert-Butyl)-2,2-diphenyl-1,3-oxathiol (**23b**). Nach 2.1, mit 99 mg (0,5 mmol) **22**, 110 mg (0,75 mmol) **15b**¹⁴) und Toluol (50°, 5 h). SC (Hexan/Et₂O 40:1): 125 mg (84%) **23b**. Farbloses Öl. IR (Film): 3115w, 3080w, 3060m, 3020m, 2960s, 2925m, 2900m, 2860m, 1950w, 1880w, 1805w, 1660w, 1625m, 1600m, 1580w, 1490m, 1475m, 1460m, 1445s, 1390s, 1362m, 1310m, 1280m, 1225m, 1190m, 1170m, 1080s, 1030m, 990m, 950m, 918m, 898m, 868w, 830m, 775m, 760s, 750s, 700s, 680m, 650m. ¹H-NMR: 7,55–7,5 (m, 4 arom. H); 7,35–7,25 (m, 6 arom. H); 5,13 (s, =CHS); 1,15 (s, Me₃C). ¹³C-NMR: 157,9 (s, =C(t-Bu)O); 144,3 (s, 2 arom. C); 127,8, 126,3 (2d, 10 arom. CH); 101,9 (s, Ph₂COS); 89,1 (d, =CHS); 33,2 (s, Me₃C); 28,0 (q, MeC). CI-MS: 298 (21), 297 (100, [M + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₉H₂₀OS (296,43): C 76,99, H 6,80, S 10,82; gef.: C 76,74, H 6,90, S 10,76.

2.6. Umsetzungen mit **24**. 1-Phenyl-2-(9H-xanthen-9-yliden)ethan-1-on (**25a**). Nach 2.1, mit 106 mg (0,5 mmol) **24a**, 109 mg (0,75 mmol) **15a** und THF (65°, 20 h). SC (Hexan/AcOEt 7:1): 143 mg (96%) **25a**. Gelbe Kristalle. Schmp. 122,3–124,5°. IR: 1950w, 1718w, 1650s, 1602s, 1580s, 1570s, 1555s, 1482m, 1455s, 1360w, 1318s, 1285m, 1252s, 1175m, 1150m, 1118m, 1108m, 1065w, 1040m, 1020s, 955w, 925w, 882m, 862w, 843w, 830w, 692m, 660w. ¹H-NMR: 8,0–7,95 (m, 2 arom. H); 7,86 (dd, J = 8,2, 1,3, 1 arom. H); 7,73 (dd, J = 8,3, 1,5, 1 arom. H); 7,55–7,2 (m, 8 arom. H); 7,0–6,95 (m, 1 arom. H); 6,92 (s, =CH). ¹³C-NMR: 194,0 (s, C=O); 152,2, 151,6 (2s, 2 arom. C–O); 138,4, 137,5 (2s, 2 arom. C); 132,9, 131,2, 130,6, 129,6, 128,8, 128,5, 124,0, 123,7, 122,8 (9d, 9 arom. CH); 122,6, 119,4 (2s, 1 arom. C, =C); 117,3, 117,0, 116,8 (3d, 4 arom. CH, =CH). CI-MS: 300 (23), 299 (100, [M + 1]⁺), 197 (45). Anal. ber. für C₂₁H₁₄O₂ (298,35): C 84,54, H 4,73; gef.: C 84,54, H 4,93.

Für die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung wurden Einkristalle von **25a** aus Et₂O/Hexan gewonnen.

3,3-Dimethyl-1-(9H-xanthen-9-yliden)butan-2-on (**25b**). Nach 2.1, mit 106 mg (0,5 mmol) **24a**, 95 mg (0,75 mmol) **15b** und Toluol (90°, 8 h). SC (Hexan/Et₂O 8:1): 131 mg (94%) **25b**. Gelbe Kristalle. Schmp. 79–79,2°. IR: 1980w, 1930w, 1890w, 1810w, 1670s, 1595s, 1560s, 1488m, 1388m, 1360m, 1310s, 1285m, 1250s, 1210s, 1180m, 1155w, 1120s, 1105m, 1070s, 1045w, 1005s, 960m, 950m, 900w, 880m, 865w, 855m, 820w, 775s, 750s, 710w, 665w. ¹H-NMR ((D₆)DMSO): 7,85–7,8 (m, 1 arom. H); 7,5–7,45 (m, 1 arom. H); 7,3–7,25 (m, 2 arom. H); 7,1–7,05 (m, 3 arom. H); 7,05–6,95 (m, 1 arom. H); 6,68 (s, =CH); 1,01 (s, Me₃C). ¹³C-NMR ((D₆)DMSO): 207,5 (s, C=O); 152,0, 151,2 (2s, 2 arom. C–O); 135,5 (s, 1 arom. C); 131,7, 131,2, 129,2, 124,8, 124,7, 123,3 (6d, 6 arom. CH, =CH); 122,8 (s, 1 arom. C); 119,4 (s, =C); 117,3, 117,2 (2d, 2 arom. CH); 44,5 (s, Me₃C); 26,8 (q, Me₃C). CI-MS: 280 (22), 279 (100, [M + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₉H₁₈O₂ (278,35): C 81,99, H 6,52; gef.: C 82,10, H 6,46.

1-Phenyl-2-(9H-thioxanthen-9-yliden)ethan-1-on (**25c**). Nach 2.1, mit 114 mg (0,5 mmol) **24b**, 95 mg (0,65 mmol) **15a**, und THF (65°, 20 h). SC (Hexan/AcOEt 15:1): 85 mg (54%) **25c** und 50 mg (29%) **26**.

25c: R_f 0,25. Gelbe Kristalle. Schmp. 97,7–100°. IR: 1960w, 1920w, 1815w, 1875w, 1645s, 1600s, 1585s, 1560m, 1480m, 1460s, 1450s, 1440s, 1350m, 1315m, 1275s, 1260s, 1240s, 1180m, 1160m, 1130w, 1105s, 1070m, 1035m, 1018m, 1000w, 975w, 950w, 920w, 870w, 850m, 820w, 708m, 692s, 660w. ¹H-NMR: 7,85–7,75 (m, 3 arom. H); 7,5–7,45 (m, 1 arom. H); 7,45–7,25 (m, 7 arom. H); 7,25–7,1 (m, 1 arom. H); 7,1–6,9 (m, 1 arom. H); 6,73 (s, =CH). ¹³C-NMR: 195,2 (s, C=O); 144,9, 137,4, 135,4, 133,5 (4s, 5 arom. C); 132,8, 132,3, 132,2, 131,53, 131,50, 129,0, 128,6, 128,4, 128,3 (9d, 12 arom. CH); 126,0 (s, =C); 125,7, 125,3 (2d, 1 arom. CH, =CH). CI-MS: 316 (22), 315 (100, [M + 1]⁺), 213 (50). Anal. ber. für C₂₁H₁₄OS (314,41): C 80,23, H 4,49, S 10,20; gef.: C 79,77, H 4,79, S 10,53.

Für die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung wurden Einkristalle von **25c** aus Et₂O/Hexan gewonnen.

Phenyl{spiro[thiiran-2,9'-[9H]thioxanthen]-3-yl}methanon (**26**): R_f 0,4. Gelbe Kristalle. Schmp. 147–149°. IR: 1960w, 1940w, 1670s, 1640s, 1615m, 1595s, 1580s, 1490w, 1450s, 1440s, 1395w, 1350w, 1320s, 1275s, 1235m, 1195s, 1180m, 1160m, 1135w, 1120m, 1070m, 1045m, 1030m, 1015m, 1000m, 955w, 925w, 890w, 870w, 840w, 820w, 800w, 710m, 690s, 660w. ¹H-NMR: 7,8–7,25 (m, 13 arom. H); 6,05 (s, CH). ¹³C-NMR: 146,7, 139,6 (2s, 2 arom. C–S); 132,3 (d, 1 arom. CH); 131,0, 129,9 (2s, 2 arom. C); 120,8, 128,8, 128,2, 127,5, 127,2, 127,0, 126,3, 126,0, 124,7, 123,4 (10d, 12 arom. CH); 95,5 (s, spiro-C); 94,2 (d, CH). CI-MS: 347 (57, [M + 1]⁺), 316 (21), 315 (100, [M + 1 – S]⁺). Anal. ber. für C₂₁H₁₄OS₂ (346,47): C 72,80, H 4,07, S 18,51; gef.: C 72,56, H 4,07, S 18,72.

Nach 2.1, mit 228 mg (1 mmol) **24b**, 190 mg (1,3 mmol) **15a** und THF (50°, 7 h). ¹H-NMR: nur Spuren von **25c**. SC (Hexan/AcOEt 15:1): 82 mg (24%) **26**. Die Mischfraktion **25c/26** wurde eingedampft, mit 262 mg (1 mmol) Ph₃P versetzt und 3 h bei RT. gerührt. SC (Hexan/AcOEt 15:1): 147 mg (47%) **25c**.

3,3-Dimethyl-1-(9H-thioxanthen-9-yliden)butan-2-on (**25d**). Nach 2.1, mit 114 mg (0,5 mmol) **24b**, 95 mg (0,75 mmol) **15b** und Toluol (90°, 7,5 h). Präp. DC (Hexan/Et₂O 5:1, 2 × eluiert): 138 mg (94%) **25d**. Gelbe

¹⁴) Die Diazoverbindung **15b** wurde in 0,5 ml Toluol vorgelegt und **22** in 1 ml Toluol während 5 h zugespritzt.

Tabelle. Kristallographische Daten für die Verbindungen 16c, 16f, 20b, 21, 25a und 25c

	16c	16f	20b	21	25a	25c
Kristallite aus	Et ₂ O/Hexan	MeOH	MeOH	Hexan	Et ₂ O/Hexan	Et ₂ O/Hexan
Empirische Formel	C ₂₁ H ₁₉ NOS ₂	C ₁₃ H ₁₅ NOS ₂	C ₁₄ H ₂₂ O ₂ S	C ₁₆ H ₁₈ O ₄ S	C ₂₁ H ₁₄ O ₂	C ₂₁ H ₁₄ O ₂
Formelgewicht	365,51	299,49	254,39	306,38	298,34	314,40
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	farblos	gelb	gelb
Kristallform	Prismen	Prismen	Prismen	Prismen	Prismen	Prismen
Kristallgrösse	0,22 × 0,32 × 0,40	0,22 × 0,48 × 0,48	0,25 × 0,42 × 0,40	0,23 × 0,32 × 0,43	0,15 × 0,18 × 0,43	0,22 × 0,30 × 0,37
Temp. [K]	173(1)	173(1)	173(1)	173(1)	173(1)	173(1)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoclin	orthorhombisch	monoclin	monoclin	monoclin
Raumgruppe	<i>Pben</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Z	8	4	4	4	4	4
<i>Gitterparameter</i>						
Zahl der zentrierten Reflexe	25	25	25	25	25	25
Bereich [°]	24 < 2θ < 26	24 < 2θ < 26	37 < 2θ < 40	24 < 2θ < 26	36 < 2θ < 39	35 < 2θ < 40
a [Å]	16,720(4)	12,564(4)	16,238(7)	16,793(3)	8,515(2)	8,778(4)
b [Å]	12,036(2)	9,829(2)	11,110(6)	11,503(3)	9,816(3)	9,458(5)
c [Å]	18,025(4)	14,369(3)	8,464(7)	7,943(2)	18,084(1)	19,299(3)
β [°]	90	104,21(2)	90	97,81(2)	95,500(9)	99,93(2)
Volumen [Å ³]	3627(1)	1720,2(7)	1527(2)	1520,1(6)	1504,5(5)	1578(1)
Ber. Dichte [gcm ⁻³]	1,338	1,156	1,107	1,339	1,317	1,323
Linearer Absorptionskoeffizient	0,302	0,303	0,202	0,225	0,0840	0,206
μ (MoK _α) [mm ⁻¹]	60	50	55	55	55	60
2θ _{max} [°]	-	0,832, 1,142	-	-	-	-
Absorptionskorrektur min. max	6701	3363	3772	3640	3889	5142
Zahl der gemessenen Reflexe	5299	3015	1831	3217	3447	4595
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	2712	2540	1221	2596	2410	2564
Zahl der verwendeten Reflexe (I > 2σ(I))	302	272	137	262	264	264
Zahl der Variablen	0,0500	0,0384	0,0404	0,0390	0,0516	0,0544
R	0,0377	0,0395	0,0367	0,0385	0,0474	0,0425
R _w ^{a)} (1/w = σ ² (F _o) + (0,005F _o) ²)	1,437	2,211	1,627	1,974	2,157	1,724
'Goodness of fit'	0,0005	0,002	0,0003	0,0005	0,0003	0,0006
Final Δ _{max} /σ	0,37, -0,26	0,33, -0,24	0,28, -0,22	0,33, -0,22	0,24, -0,23	0,34, -0,44
Δρ (max, min) [e Å ⁻³]						

a) Minimisierte Funktion Σw(|F_o| - |F_c|)².

Kristalle. Schmp. 91,0–91,7°. IR: 1950_w, 1920_w, 1680_s, 1585_s, 1560_m, 1475_m, 1460_s, 1440_s, 1390_w, 1365_m, 1295_w, 1270_w, 1160_w, 1122_w, 1080_s, 1068_s, 1038_w, 1005_m, 960_w, 940_w, 865_w, 845_w, 695_w, 658_w. ¹H-NMR ((D₆)DMSO, 80°): 7,8–7,75 (*m*, 1 arom. H); 7,55–7,5 (*m*, 2 arom. H); 7,45–7,35 (*m*, 4 arom. H); 7,35–7,25 (*m*, 1 arom. H); 6,78 (*s*, =CHR); 1,19 (*s*, Me₃C). ¹³C-NMR ((D₆)DMSO, 80°): 207,1 (*s*, C=O); 143,4, 136,0, 132,5, 132,1, 131,8 (*5d*, 5 arom. C); 129,7, 128,8, 128,7, 127,7, 126,8, 126,4, 126,2, 125,32, 125,28 (*9d*, 8 arom. CH, =CH); 44,3 (*s*, Me₃C); 26,7 (*q*, Me₃C). CI-MS: 296 (21), 295 (100, [M + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₉H₁₈OS (294,42): C 77,51, H 6,16, S 10,89; gef.: C 77,21, H 5,81, S 11,14.

3. Röntgen-Kristallstrukturbestimmung von **16c**, **16f**, **20b**, **21**, **25a** und **25c** (s. Tab. und Fig. 1–3)¹⁵. Intensitätsmessung und Verfeinerung. Alle Intensitätsmessungen wurden auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer im '($\omega/2\theta$)-scan'-Modus mit MoK_α-Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) und einem '12 kW rotating anode generator' durchgeführt. Die Intensitäten der Reflexe wurden Korrekturen für Lorentz- und Polarisationsfaktoren und im Falle von **16f** für Absorption (empirische Korrekturen, Programm DIFABS [47]) unterzogen. Da im Falle von **25a** die Intensitäten von 3 Standardreflexen während der Datensammlung um ca. 7% abnahmen, wurde ein linearer Korrekturfaktor angewendet. Die Strukturaufklärungen mit direkten Methoden erfolgten mit dem Programmsystem SHELXS86 [48]. Alle schweren Atome wurden mit anisotropen Temp.-Faktoren verfeinert. Alle H-Atome konnten durch Differenzelektronendichte-Berechnungen lokalisiert werden; ihre Lagen wurden mit individuellen isotropen Temp.-Faktoren verfeinert. Zur Verfeinerung wurden 'full-matrix least-squares'-Verfahren gegen *F* verwendet. Die kristallographischen Daten sind in der Tabelle, die Molekülstrukturen in den Fig. 1–3 wiedergegeben.

Die neutralen Streufaktoren für die schwereren Atome wurden aus [49a] entnommen, diejenigen für H-Atome aus [50]. In *F_c* wurden anomale Dispersionseffekte berücksichtigt [51]; die Werte für *f'* und *f''* stammen aus [49b]. Alle Berechnungen wurden unter Benützung des 'TEXSAN software'-Pakets [52] durchgeführt.

In den beiden Spiroverbindungen **16c** und **16f** liegen alle 5gliedrigen Ringe in der 'Envelope'-Konformation vor, wobei jeweils für beide Hetero-Ringe das Spiro-C-Atom (C(5)) die 'Klappe' bildet. In **16c** liegt C(5) 0,34 bzw. 0,55 Å ausserhalb der Ebenen durch O(1),C(2),C(3),S(4) (mittlere Abweichung 0,004 Å) bzw. C(6),N(11),C(12),S(13) (mittlere Abweichung 0,015 Å), in **16f** betragen die Abstände von C(5) zu den Ebenen durch O(1),C(2),C(3),S(4) (0,001 Å) und C(6),N(7),C(8),S(9) (0,008 Å) 0,41 bzw. 0,54 Å (Numerierung von **16f** analog **16c**; s. 2.2 für systematischen Namen von **16f**). Im Carbocyclus von **16c** bildet C(7) die 'Klappe'. Im Gegensatz zu den Spiro[4.4]-Verbindungen ist der 1,3-Oxathiol-Ring im Spiro[3.4]-Heterocyclus **20b** planar; das Molekül weist eine kristallographische Symmetrieebene auf, in der neben den Atomen des Heterocyclus auch diejenigen der Carbonyl-Gruppe (C(7)=O) sowie C(10) und C(12) der *t*-Bu-Gruppe liegen¹⁶).

Bemerkenswert sind ausserdem die Unterschiede der (S–C)-Bindungslängen in **16c**, **16f** und **20b**: Die Bindungen zu den sp²-C-Atomen (S(4)–C(3) und S(13)–C(12) in **16c**, S(4)–C(3) und S(9)–C(8) in **16f** sowie S(4)–C(3) in **20b**) sind durchschnittlich um 0,05–0,08 Å kürzer als diejenigen zum Spiro-C-Atom (S(4)–C(5) und S(13)–C(5) in **16c**, S(4)–C(5) und S(9)–C(5) in **16f** sowie S(4)–C(5) in **20b**). Dies kann mit einer Delokalisation der Elektronen des S-Atoms mit dem benachbarten π-System erklärt werden. In analoger Weise ist in **21** die zur CHO-Gruppe benachbarte (S–C(9))-Bindung ca. 0,06 Å kürzer als die (S–C(1))-Bindung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1386.
- [2] G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1825.
- [3] M. Kägi, A. Linden, G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1715.
- [4] G. Mlostoń, M. Petit, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 435; M. Petit, A. Linden, G. Mlostoń, H. Heimgartner, *ibid.* **1994**, *77*, 1076.
- [5] M. Kägi, G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1299.
- [6] G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Polish J. Chem.* **1995**, *69*, 1649; G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 31.
- [7] a) G. Mlostoń, J. Romański, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2147; b) *ibid.* **1995**, *78*, 1067.
- [8] G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1994**, *95–96*, 355; *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1298.
- [9] G. Mlostoń, J. Romański, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1499.

¹⁵) Atomkoordinaten und Bindungslängen und -winkel sind beim Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England, deponiert und können dort angefordert werden.

¹⁶) Die grossen Temp.-faktoren der Methyl-C-Atome der *t*-Bu-Gruppe weisen auf eine geringe Ungeordnetheit oder auf thermische Vibration hin.

- [10] G. Mlostoń, J. Romański, H. Heimgartner, *Polish J. Chem.* **1996**, *70*, 437.
- [11] E. Block, A. A. Bazzi, L. K. Revelle, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2490; E. Block, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1158; G. Mlostoń, R. Huisgen, K. Polborn, '15th Internat. Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur', Caen, 1992, Abstracts of Papers PB11, S. 157.
- [12] J. M. Villalgordo, A. Enderli, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1983.
- [13] a) E. C. Taylor, I. J. Turchi, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 181; b) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 979.
- [14] B. Moisan, A. Robert, A. Foucaud, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2867.
- [15] U. Jacobsson, T. Kempe, T. Norin, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2722; vgl. auch U. Jacobsson Kempe, T. Kempe, T. Norin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 1547.
- [16] E. M. Burgess, H. R. Penton, Jr., *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2885.
- [17] M. Kägi, geplante Dissertation, Universität Zürich.
- [18] C. K. Johnson, 'ORTEP II. Report ORNL-5138', Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1976.
- [19] A. J. Elliott, in 'Comprehensive Heterocyclic Chemistry', Eds. A. R. Katritzky and C. W. Rees, Pergamon Press, Oxford, 1984, Vol. 6, S. 749; P. K. Claus, in 'Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie', Ed. D. Klamann, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1985, Vol. E11, S. 1347; H. Meier, N. Hanold, *ibid.*, S. 1596.
- [20] R. Huisgen, E. Langhals, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5369; R. Huisgen, X. Li, *ibid.* **1983**, *24*, 4185; R. Huisgen, L. Fisera, H. Giera, R. Sustmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9671.
- [21] K. Oka, A. Dobashi, S. Hara, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3579; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2757.
- [22] A. Schönberg, A. Mustafa, W. I. Awad, G. E.-D. M. Moussa, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2273.
- [23] H. Staudinger, J. Siegwart, *Helv. Chim. Acta* **1920**, *3*, 845.
- [24] L. C. King, F. M. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 367.
- [25] R. Huisgen, H. König, G. Brinsch, H. J. Sturm, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 368.
- [26] S. Mataka, S. Ishi-i, M. Tashiro, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3730.
- [27] C. Bak, K. Praefcke, *Chem.-Ztg.* **1978**, *102*, 456; *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2744; *Z. Naturforsch., B* **1980**, *35*, 372.
- [28] D. C. Dittmer, G. C. Levy, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 636; G. E. Kuhlmann, D. C. Dittmer, *ibid.* **1969**, *34*, 2006; D. C. Dittmer, G. C. Levy, G. E. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2097.
- [29] H. A. Stevenson, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1930**, 7140; vgl. auch L. A. Warren, S. Smiles, *ibid.* **1930**, 956.
- [30] Y. Ueno, M. Okawara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1797.
- [31] A. Senning, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1977**, *86*, 675.
- [32] H. Ruben, D. Kaplan, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1974**, *30*, 547.
- [33] G. F. Koser, S.-M. Yu, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 125.
- [34] G. Höhne, F. Marschner, K. Praefcke, P. Weyerstahl, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 673.
- [35] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797.
- [36] H. E. Zimmermann, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 272.
- [37] M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 859.
- [38] I. Fleming, 'Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions', J. Wiley & Sons, London, 1976.
- [39] R. M. Kellogg, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2165.
- [40] E. B. Knott, *J. Chem. Soc.* **1955**, 916.
- [41] D. Obrecht, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1825; C. Jenny, H. Heimgartner, *ibid.* **1986**, *69*, 374.
- [42] P. Tromm, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 2071.
- [43] J. W. Greidanus, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 3530.
- [44] E. U. Elam, H. E. Davis, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1562.
- [45] B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson, S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, *87*, 223.
- [46] B. Eistert, M. Regitz, G. Heck, H. Schwall, in 'Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie', Ed. E. Müller, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1968, Vol. 10.4, S. 589; vgl. B. Eistert, in 'Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie', Ed. W. Foerst, Verlag Chemie, Weinheim, 1943, Vol. I, S. 399.
- [47] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, *39*, 158.
- [48] G. M. Sheldrick, 'SHELXS86', *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [49] a) E. N. Maslen, A. G. Fox, M. A. O'Keefe, in 'International Tables for Crystallography', Vol. C, Ed. A. J. C. Wilson, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1992, Table 6.1.1.1, S. 477; b) D. C. Creagh, W. J. McAuley, *ibid.* Table 4.2.6.8, S. 219.
- [50] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175.
- [51] J. A. Ibers, W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 781.
- [52] 'TEXSAN, Single Crystal Structure Analysis Package, Version 5.0', *Molecular Structure Corp.*, The Woodlands, Texas, 1989.