

129. Synthese von Trifluormethyl-substituierten Schwefel-Heterocyclen unter Verwendung von 3,3,3-Trifluorbrenztraubensäure-Derivaten¹⁾

von Grzegorz Mlostoń* und Tomasz Gendek

Institut für Chemie der Universität Łódź, Narutowicza 68, PL-90-136 Łódź

und Heinz Heimgartner*

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(19. VI.96)

Syntheses of Trifluoromethyl-Substituted Sulfur Heterocycles Using 3,3,3-Trifluoropyruvic-Acid Derivatives

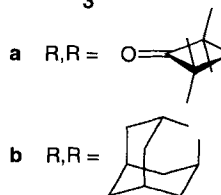
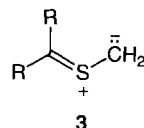
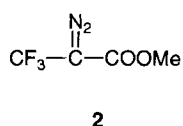
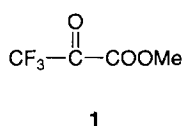
The reaction of methyl 3,3,3-trifluoropyruvate (**1**) with 2,5-dihydro-1,3,4-thiadiazoles **4a, b** in benzene at 45° yielded the corresponding methyl 5-(trifluoromethyl)-1,3-oxathiolane-5-carboxylates **5a, b** (*Scheme 1*) via a regioselective 1,3-dipolar cycloaddition of an intermediate 'thiocarbonyl ylide' of type **3**. With methyl pyruvate, **4a** reacted similarly to give **6** in good yield. Methyl 2-diazo-3,3,3-trifluoropropanoate (**2**) and thiobenzophenone (**7a**) in toluene underwent a reaction at 50°; the only product detected in the reaction mixture was thiirane **8a** (*Scheme 2*). With the less reactive thiocarbonyl compounds 9*H*-xanthene-9-thione (**7b**) and 9*H*-thioxanthene-9-thione (**7c**) as well as with 1,3-thiazole-5(4*H*)-thione **12**, diazo compound **2** reacted only in the presence of catalytic amounts of Rh₂(OAc)₄. In the cases of **7a** and **7b**, thiiranes **8b** and **8c**, respectively, were the sole products (*Scheme 3*). The crystal structure of **8c** has been established by X-ray crystallography (*Fig.*). In the reaction with **12**, desulfurization of the primarily formed thiirane **14** gave the methyl 3,3,3-trifluoro-2-(4,5-dihydro-1,3-thiazol-5-ylidene)propanoates (*E*)- and (*Z*)-**15** (*Scheme 4*). A mechanism of the Rh-catalyzed reaction *via* a carbene addition to the thiocarbonyl S-atom is proposed in *Scheme 5*.

1. Einleitung. – 'Thiocarbonyl-ylide' und andere S-zentrierte 1,3-Dipole stehen seit einiger Zeit im Zentrum des Interesses mehrerer Arbeitsgruppen. Dabei werden neue Methoden zu ihrer Erzeugung [1–6], mechanistische Aspekte [7–9] sowie neue synthetische Anwendungen [10–12] untersucht. Die häufigste Strategie zum Aufbau von S-Heterocyclen beruht dabei auf [2 + 3]-Cycloadditionen der S-zentrierten Dipole mit verschiedenen Dipolarophilen.

Auch Synthesen von F-haltigen Heterocyclen sind von aktuellem Interesse, da solche Verbindungen viele Anwendungen im Bereich von Agro- und Pharma-Produkten fanden [13–15]. Andererseits spielten fluorierte Dipolarophile eine entscheidende Rolle bei mechanistisch wichtigen Studien über nicht-stereospezifische Cycloadditionen [8] [16].

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue Anwendungen für Derivate der 3,3,3-Trifluoropropanensäure bei Synthesen von Schwefel-organischen Verbindungen zu finden. Als Schwefel-Reagenzien sollten Thioketone mit reaktiven (C=S)-Bindungen und ihre S-Methanide eingesetzt werden. Aufgrund unserer Erfahrungen wählten wir als geeignete Ausgangsmaterialien 3,3,3-Trifluorbrenztraubensäure-methylester **1** [17] und die entsprechende, erst vor kurzem beschriebene Diazo-Verbindung **2** [18].

¹⁾ Vorgetragen von H. H. am 'Symposium on Fluoroorganic Chemistry', Warschau, 17. Mai 1996.



Der Ketoester **1** sollte als Heterodipolarophil für die Umsetzung mit Thiocarbonyl-*S*-methaniden **3** verwendet werden. Aus früheren Untersuchungen war bekannt, dass die Thiocarbonyl-*S*-methanide **3** weder mit AcOMe noch mit Aceton reagieren [19]. Wir erwarteten, dass die elektronenanziehenden Substituenten auch in diesem Falle die Reaktivität der (C=O)-Gruppe in [2 + 3]-Cycloadditionen mit den elektronenreichen 1,3-Dipolen **3a, b** erhöhen²⁾. Von der Diazo-Verbindung **2** erhofften wir, dass sie in Umsetzungen mit Thiocarbonyl-Verbindungen reaktive fluoridierte Thiocarbonyl-ylide erzeugt, die über intra- oder intermolekulare Reaktionen zu fluoridierten Heterocyclen führen.

2. Ergebnisse. – 2.1. *Cycloadditionen von Thiocarbonyl-S-methaniden mit 1.* Eine benzolische Lösung des Ketoesters **1** und des 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazols **4a** bzw. **4b** wurde auf 45° erwärmt. Die Entwicklung von N₂ wurde volumetrisch verfolgt und kam nach ca. 5 h zum Stillstand. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurden die öligen Rückstände ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. In beiden Fällen trat jeweils nur ein MeO-Signal und nur ein AB-System für eine CH₂-Gruppe auf, d. h. die Cycloaddition des Thiocarbonyl-*S*-methanids **3** war regiospezifisch verlaufen. Die ¹³C-NMR-Daten legten die Struktur **5** (Schema 1) nahe; die chemische Verschiebung von CH₂ um 52 ppm stimmte gut mit derjenigen analoger 1,3-Dithiolane überein [21–23] (vgl. auch [24]). Auch die im ¹H-NMR-Spektrum beobachtete Verbreiterung des bei tieferem Feld erscheinenden Astes des AB-Systems für CH₂ war nur mit der Nachbarschaft der CF₃-Gruppe zu erklären. Alle diese Argumente schliessen die alternative Struktur **A** aus³⁾.

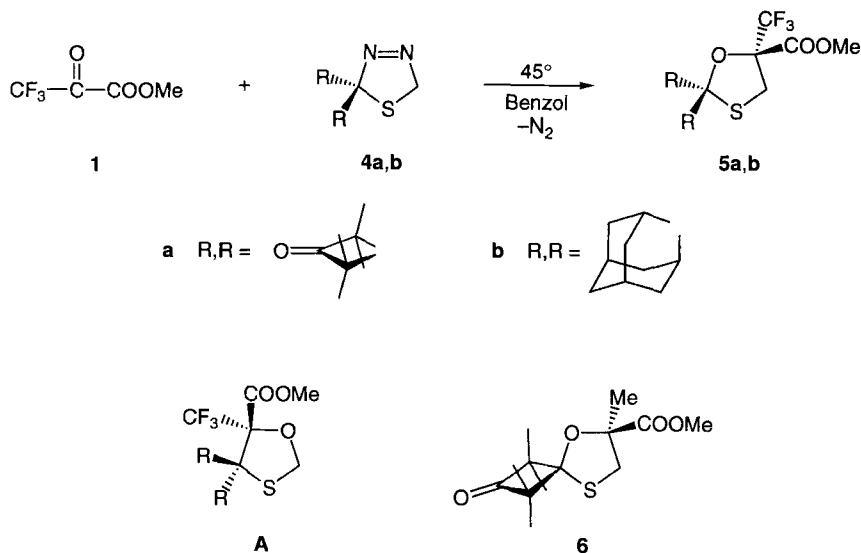
Zur Ergänzung dieser Resultate wurde auch Brenztraubensäure-methylester unter gleichen Bedingungen mit **4a** umgesetzt. Als einziges Produkt wurde dabei das zu **5a** analoge 1,3-Oxathiolan **6** (Schema 1) erhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum dieses Adduktes entsprach demjenigen von **5a**, allerdings ohne Verbreiterung im AB-System.

2.2. *Umsetzungen des α-Diazo-esters 2 mit Thiocarbonyl-Verbindungen.* Es ist bekannt, dass α-Diazo-ester viel weniger reaktiv als CH₂N₂ und seine alkyl- oder aryl-substituierten Derivate sind [25]. Diese allgemeine Regel hat sich auch bei Untersuchungen von Cycloadditionen mit Thiocarbonyl-Verbindungen bestätigt. So wird z. B. die blaue Lösung von Thiobenzophenon (**7a**) in Et₂O bei Zugabe von CH₂N₂-Lösung schon bei tiefen Temperaturen (ca. –60°) sofort entfärbt [26]. Bei einer analogen Umsetzung mit Diazo-

²⁾ Auch 'Benzonitril-ylide' reagierten nicht mit AcOMe; mit CF₃COOMe wurden dagegen Cycloaddukte in guten Ausbeuten erhalten [20].

³⁾ Im EI-MS von **5b** trat als Basispek *m/z* 150 auf, was dem Adamantanon-Radikalkation entspricht. Auch diese Fragmentierung stützt die getroffene Strukturzuordnung.

Schema 1



essigsäure-ethylester trat die Entfärbung dagegen erst bei *ca.* 15° ein [27]⁴). Vor kurzem haben wir auch festgestellt, dass eine Lösung von **7a** in Toluol bei der Behandlung mit Diazoessigsäure-dimethylester auch bei 50° erst in Gegenwart katalytischer Mengen von $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ entfärbt wurde [29a]⁵).

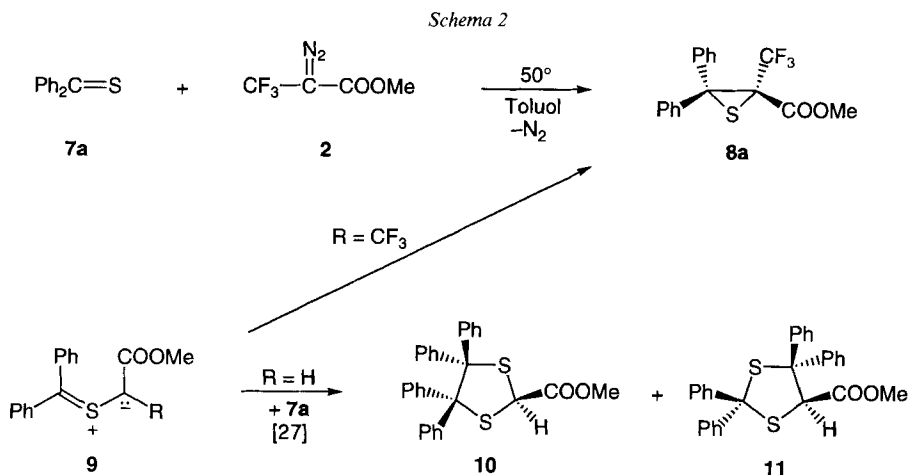
Um die Reaktivität von **2** gegenüber Thioketonen zu prüfen, wurde dieses in Toluol bei Raumtemperatur mit **7a** behandelt. Dabei blieb die blaue Farbe bestehen und es trat keine N_2 -Entwicklung auf. Beim Erwärmen auf 50° wurde dagegen eine langsame N_2 -Freisetzung beobachtet; nach 6 h kam die Reaktion zum Stillstand. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohgemisches zeigte nur Signale ($\delta(\text{MeO}) = 3,46$ ppm) des Thiirans **8a** (Schema 2), das in *ca.* 70% Ausbeute vorlag⁶). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des gereinigten Materials absorbierten die Thiiran-C-Atome als *s* bei 62,2 ppm bzw. als *q* ($^2J(\text{C},\text{F}) = 33,6$ Hz) bei 56,7 ppm. Die CF_3 -Gruppe erschien als charakteristisches *q* ($^1J(\text{C},\text{F}) = 279,0$ Hz) bei 123,3 ppm.

Die Bildung von Thiiranen bei Umsetzungen von Thiocarbonyl- mit Diazo-Verbindungen ist gut bekannt [30] [31]. Allerdings fanden *Kalwisch* und *Huisgen* [27], dass **7a** mit Diazoessigsäure-methylester zu zwei isomeren 1,3-Dithiolanen **10** und **11** reagierte; es wurde kein Thiiran im Gemisch gefunden. Für die Bildung der 1,3-Dithiolane ist ein intermediäres Thiocarbonyl-ylid **9** verantwortlich, das eine [2 + 3]-Cycloaddition mit **7a**

⁴) Ähnliche Reaktivitätsunterschiede wurden auch bei entsprechenden Umsetzungen mit 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen beobachtet [28].

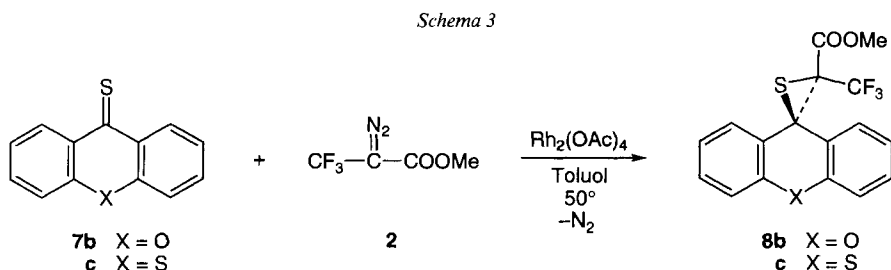
⁵) Bis(trifluoromethyl)diazomethan entfärbt dagegen das blaue Hexafluoropropan-2-thion schon bei -30° , und das gebildete [2 + 3]-Cycloaddukt, ein 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazol, konnte im Vakuum ohne Zersetzung destilliert werden [29b]. CF_3 -Gruppen erniedrigen die 1,3-dipolare Reaktivität von Diazo-Verbindungen also viel weniger als Ester-Gruppen.

⁶) Erstaunlicherweise verfärbten sich sowohl die ölige Substanz **8a** als auch Lösungen von **8a** bei Raumtemperatur blau. Dieser Befund wird weiter untersucht.



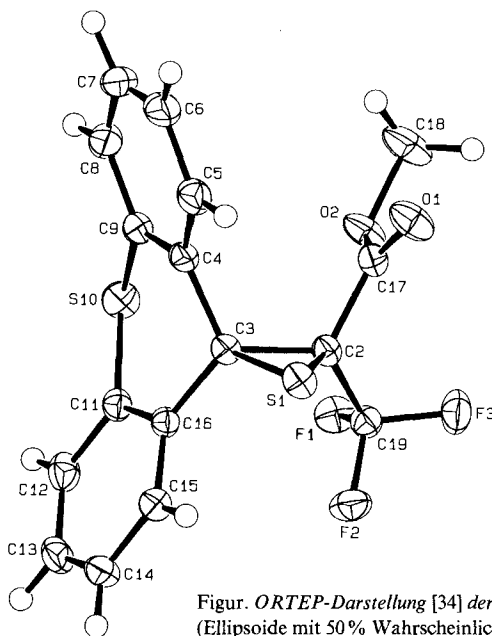
eingeht. Die Ersetzung von $\text{R} = \text{H}$ in **9** (aus Diazoessigsäure-methylester) durch CF_3 (aus **2**) hat offenbar zur Folge, dass ausschliesslich eine 1,3-dipolare Cyclisierung zu **8a** eintritt (Schema 2). Bemerkenswert ist auch, dass das Produkt der 1,5-dipolaren Cyclisierung nicht nachgewiesen werden konnte, obwohl 'konjugierte Thiocarbonyl-ylide' mit einer (C=O)-Gruppe in α -Stellung häufig 1,3-Oxathiole als Produkte solcher intramolekularer Umwandlungen bilden (vgl. [24] [32]).

Kinetische Messungen zeigten, dass 9*H*-Xanthen-9-thion (**7b**) und 9*H*-Thioxanthen-9-thion (**7c**) in 1,3-dipolaren Cycloadditionen viel weniger reaktiv als **7a** sind [33]. Dies bestätigte sich auch bei Umsetzungen mit **2**. Wurden **7b** bzw. **7c** mit einem geringen Überschuss an **2** in Toluol auf 50° erwärmt, trat keine Reaktion ein. Erst nach Zugabe katalytischer Mengen von $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ bei 50° setzte eine spontane N_2 -Entwicklung ein, die nach ca. 4 h zu Ende war. Nach üblicher Aufarbeitung wurden die kristallinen Thiirane **8b** bzw. **8c** in guten Ausbeuten erhalten (Schema 3). Wie bei der Umsetzung mit **7a** traten keine anderen Produkte auf.



Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **8b** erschien die CF_3 -Gruppe als *dd* mit Kopplungskonstanten von 8,3 bzw. 1,3 Hz. Die entsprechenden Kopplungen sind im ^1H -NMR-Spektrum bei zwei aromatischen Protonen im Bereich von 7,20–7,05 ppm zu beobachten; sie kommen offenbar durch eine 'through-space'-Wechselwirkung zustande. Auch die CF_3 -Gruppe von **8c** war aufgespalten, wobei die Kopplungskonstanten kleiner als bei **8b** waren. Die Struktur von **8c** wurde mittels Röntgen-Kristallstrukturbestimmung bestätigt (Fig.). Verglichen mit den aus Mikrowellenspektren bestimmten Bindungslängen des unsubstituierten Thiirans (S–C 1,819 Å, C–C 1,492 Å, vgl. [30]), ist die (S(1)–C(2))-Bindung in **8c** kürzer (1,788(2) Å), was auf den elektronenziehenden Effekt der Substituenten an C(2)

zurückzuführen ist. Die (S(1)–C(3))-Bindung (1,815(2) Å) weist eine normale Länge auf⁷⁾. Die (C(2)–C(3))-Bindung ist dagegen länger (1,534(2) Å) als im Grundsystem. Die Ebenen der beiden aromatischen Ringe des 9*H*-Thioxanthen-Teiles bilden einen Winkel von 37,7°; das Molekül weist dadurch eine V-förmige Geometrie auf.

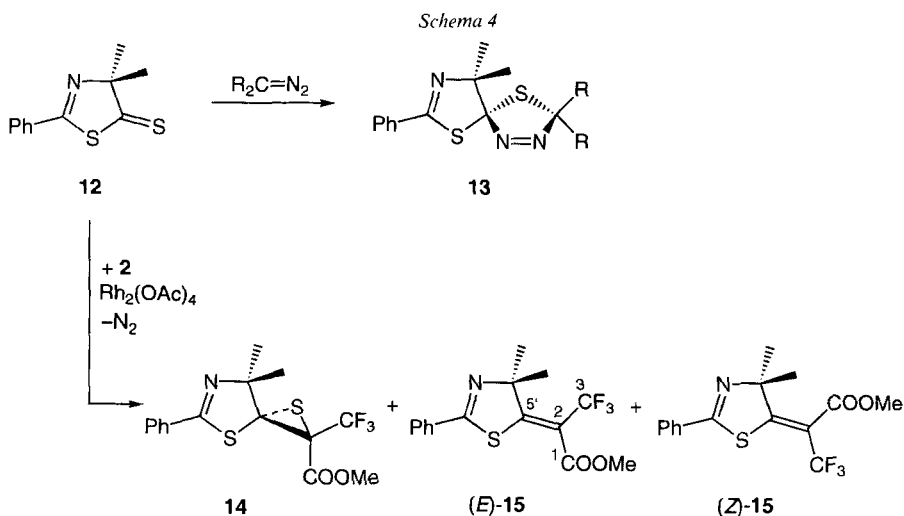


Figur. ORTEP-Darstellung [34] der Molekülstruktur von **8c** (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

Als weitere 'Thiocarbonyl-Verbindung' für die Umsetzung mit **2** wählten wir 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion (**12**). Frühere Studien zeigten, dass sich die (C=S)-Gruppe von **12** bei vielen Umsetzungen mit 1,3-Dipolen als ziemlich reaktives Dipolarophil verhält [36] [37]. Die Umsetzungen mit Diazo-Verbindungen verliefen unterschiedlich. Die mit CH₂N₂ gebildeten 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazol-Derivate **13** (R = H; *Schema 4*) spalteten schon bei tiefen Temperaturen N₂ ab [28a]. Im Falle von 2-Diazopropan konnten die primären Cycloaddukte vom Typ **13** (R = Me) in Lösung zwar charakterisiert werden, aber bei Raumtemperatur wurde langsam N₂ eliminiert [38]. Das kristalline Addukt **13** (R = *t*-Bu) aus (*t*-Bu)₂CN₂ war auch bei Raumtemperatur stabil; seine Struktur wurde mittels Röntgen-Kristallstrukturbestimmung gesichert [35]. Die Umsetzung von **12** mit Diazoessigsäure-methylester war erst bei Temperaturen um 60° möglich; unter diesen Bedingungen reagierten die primären Cycloaddukte vom Typ **13** zu Folgeprodukten weiter [28b].

Bei der Umsetzung von **2** mit **12** in Toluol bei Raumtemperatur wurde keine Reaktion beobachtet. Auch bei 55° trat keine N₂-Entwicklung auf; erst nach Zugabe katalytischer Mengen Rh₂(OAc)₄ setzte eine heftige N₂-Entwicklung ein, die nach ca. 2 h beendet war (äquimolare N₂-Menge). Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohgemisches zeigte, dass drei

⁷⁾ Im spirocyclischen Thiiran 7,7-Dimethyl-2,2,5-triphenyl-1,4-dithia-6-azaspiro[2.4]hept-5-en sind die beiden (C–S)-Bindungen etwa gleich lang (1,826(2) bzw. 1,833(2) Å); die (C–C)-Bindungslänge beträgt 1,504(3) Å [35].

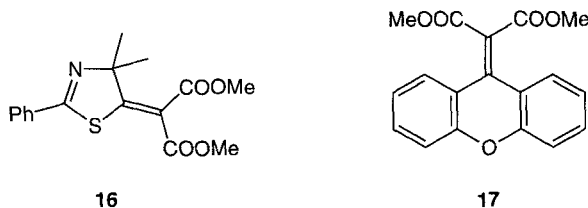


Produkte entstanden waren, die alle eine MeO_2C -Gruppe aufwiesen. Das Intensitätsverhältnis der MeO -Signale bei 3,92, 3,89 und 3,87 ppm betrug *ca.* 52:31:17. Nach Aufarbeitung wurden die drei Produkte als das Thiiran **14** und die zwei isomeren ungesättigten Ester (*Z*)- bzw. (*E*)-**15** identifiziert (Schema 4).

Bei (*Z*)- und (*E*)-**15** handelt es sich um stabile Verbindungen; **14** konnte dagegen nicht in reiner Form erhalten werden, da es sich bei Reinigungsversuchen zersetzte. Ähnlich wie bei den Umsetzungen mit **7a–c** wurden weder [2 + 3]-Cycloaddukte noch Produkte der 1,5-dipolaren Cyclisierung des entsprechenden 'Thiocarbonyl-ylids' gefunden.

In den ^{13}C -NMR-Spektren von (*Z*)- und (*E*)-**15** traten charakteristische Signale für die ($\text{C}=\text{C}$)-Bindung auf: im Hauptprodukt (Schmp. 111–113°) erschien C(2) als q ($^2J(\text{C},\text{F}) = 34,2$ Hz) bei 111,9 ppm und C(5') als *s* bei 158,8 ppm, im Nebenprodukt (Schmp. 81–83°) liegen die entsprechenden Signale bei 114,5 (q , $^2J(\text{C},\text{F}) = 33,8$ Hz) und 157,6 ppm (*s*). Dem in grösserer Menge gebildeten Produkt schreiben wir die (*Z*)-Konfiguration zu, da im ^{19}F -NMR-Spektrum bei –52,8 ppm ein scharfes *s* auftrat, während in der isomeren Verbindung das entsprechende Signal bei –61,7 ppm eine feine Aufspaltung zeigte, die durch eine 'through-space'-Kopplung mit den geminalen *Me*-Gruppen zustande kommt. Damit ist auch der Unterschied der chemischen Absorptionen von MeO_2C in (*Z*)-**15** ($\delta = 178,1$ ppm) und (*E*)-**15** ($\delta = 165,5$ ppm) erklärbar. Betrachtungen an *Dreiding*-Modellen zeigen nämlich, dass nur in (*E*)-**15** die Ester-Gruppe coplanar mit der ($\text{C}=\text{C}$)-Bindung sein kann (konjugierter, α,β -ungesättigter Ester), während in (*Z*)-**15** die Konjugation durch sterische Wechselwirkung mit den geminalen *Me*-Gruppen verhindert wird⁸).

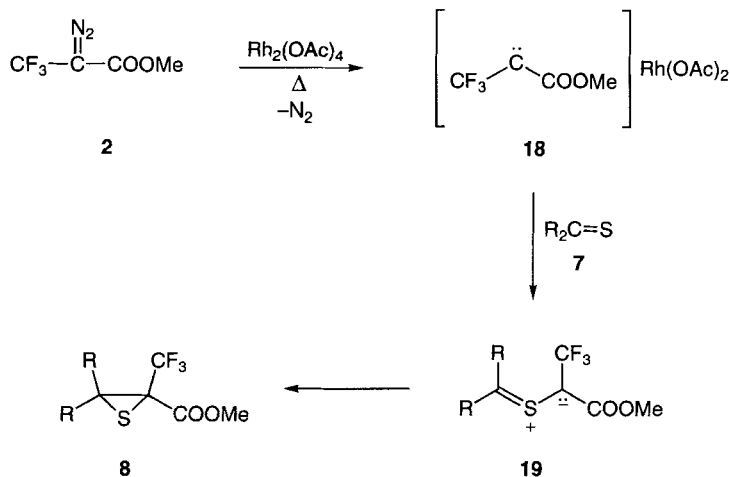
⁸) Die Verbindung **16** zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum 2*s* für die Ester-Carbonyl-C-Atome bei 172,3 und 166,4 ppm, während bei **17** nur eine ($\text{C}=\text{O}$)-Absorption bei 166,2 ppm auftritt [29].



In den beschriebenen Umsetzungen von **2** mit den Thiocarbonyl-Verbindungen **7a–c** und **12** werden unter N₂-Entwicklung Thiirane gebildet (*Schema 2–4*). Bei der *nichtkatalysierten* Reaktion mit **7a** ist der übliche Verlauf *via* [2 + 3]-Cycloaddition zum 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazol, gefolgt von spontaner N₂-Abspaltung und 1,3-dipolarer Cyclisierung des intermediären ‘Thiocarbonyl-ylids’ wahrscheinlich. Im Gegensatz dazu müssen die durch Rh₂(OAc)₄-katalysierten Reaktionen mit **7b, c** und **12** einem anderen Mechanismus folgen. Die Zersetzung von Diazo-Verbindungen mit Rh₂(OAc)₄ ist ein bekannter Vorgang zur Erzeugung von Carbenen bzw. Carbenoïden [39], die sich leicht an Heteroatome unter Bildung von Yliden addieren [40]. Während solche Reaktionen mit N- und O-Atomen intensiv untersucht worden sind, ist über entsprechende Reaktionen mit divalenten S-Atomen relativ wenig bekannt [41]. Noch weniger wurden Reaktionen von Carbenen mit (C=S)-Gruppen untersucht⁹⁾. Erst vor kurzem wurde die Bildung von ‘Thiocarbonyl-yliden’ bei der Photolyse von CH₂N₂ in Gegenwart von Thioketonen in Matrizen beschrieben [43].

Für die Rh₂(OAc)₄-katalysierten Umsetzungen von **2** schlagen wir deshalb einen Mechanismus über die primäre Bildung des Carbenoïds **18** vor, das sich als elektrophile Spezies an das Thiocarbonyl-S-Atom von **7b, c** bzw. **12** anlagert, wobei ein ‘Thiocarbonyl-ylid’ **19** entsteht (*Schema 5*). Letzteres cyclisiert sich rasch zum Thiiran **8**. Ein alternativer Weg zu **8** wäre die konzertierte Addition von **18** an die (C=S)-Gruppe. Dieser Weg erscheint uns aber viel weniger wahrscheinlich, da es sich bei **18** um ein sehr elektrophiles Carben handelt und deshalb der thiophile Angriff an die (C=S)-Gruppe bevorzugt sein sollte. Zudem wurde beim Experiment in der Matrix [43] festgestellt, dass zunächst nur ‘Thiocarbonyl-ylid’ gebildet wurde, und erst beim Erwärmen der Matrix allmählich das entsprechende Thiiran entstand.

Schema 5



⁹⁾ Die Umsetzung von **7a** mit Dichlorocarbon, das durch thermischen Zerfall des sogenannten ‘Seyfert-Reagens’ ((Bromodichloromethyl)phenylquecksilber) erzeugt wurde [42], lieferte 2,2-Dichloro-3,3-diphenylthiiran in 75% Ausbeute.

Die $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ -katalysierten Umsetzungen der Diazo-Verbindung **2** zeigen, dass auf diese Weise 'Thiocarbonyl-ylide' erzeugt werden können, die elektronenziehende Substituenten tragen und nicht auf dem üblichen Weg über 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazole zugänglich sind. Die hier beschriebenen CF_3 -substituierten Zwischenprodukte **19** zeigten unabhängig von der Art ihrer Erzeugung (via 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazole oder via Anlagerung des Carbenoïds an das Thiocarbonyl-S-Atom) ähnliche Reaktivität und lieferten ausschliesslich Thiirane. Solche Intermediate sollten weitere Anwendungen beim Aufbau von S-haltigen Heterocyclen finden.

Wir danken den analytischen Abteilungen unserer Institute für Spektren und Elementaranalysen, Herrn Dr. A. Linden für die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung, sowie dem Polnischen Nationalkomitee zur Förderung wissenschaftlicher Forschung (Grant No. 3 TO9A 157 10), dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der F. Hoffmann-La Roche AG, Basel, für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* S. [22] [38]. Schmp. wurden in Kapillaren bestimmt und sind unkorrigiert. IR-Spektren in KBr, NMR-Spektren in CDCl_3 . Die ^{13}C -NMR-Spektren sind C,H-entkoppelt, die Multiplizitäten aus DEPT-Messungen abgeleitet; chemische Verschiebungen bezogen auf TMS (= 0 ppm; ^1H , ^{13}C) bzw. auf CFCl_3 ($\delta(\text{CFCl}_3) = 0$ ppm; ^{19}F).

Die 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazole **4a** und **4b** wurden aus 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon bzw. Adamantanthion (Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-2-thion) durch Umsetzung mit CH_2N_2 gemäss [44] bzw. [21] hergestellt, Brenztraubensäure-methylester aus dem käuflichen Na-Pyruvat durch Freisetzen der Säure und Behandlung mit CH_2N_2 (Sdp. 133–135°; [45]: 134–137°). Thiobenzophenon (**7a**), 9H-Xanthen-9-thion (**7b**) und 9H-Thioxanthen-9-thion (**7c**) wurden aus den entsprechenden Ketonen durch Schwefelung mit Lawesson-Reagens in siedendem Xylol synthetisiert [46], 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**12**) gemäss [47]. 3,3,3-Trifluorobrenztraubensäure-methylester (**1**) wurde aus dem käuflichen Perfluorpropen-oxid durch Behandlung mit MeOH und anschliessend mit konz. H_2SO_4 synthetisiert [17] und 2-Diazo-3,3,3-trifluoropropansäure-methylester (**2**) gemäss [18]. Bei $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ handelt es sich um ein Präparat der Fluka AG, Buchs.

2. *Umsetzungen der 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazole 4a, b mit 1.* Eine Lsg. von 1,1 mmol **1** und 1,0 mmol **4a** bzw. **4b** in 1 ml abs. Benzol wurde unter Rühren auf 45° erwärmt (Ölbad). Nach ca. 5 h war die Reaktion beendet und etwa die äquimolare Menge N_2 freigesetzt worden (ca. 25 ml, Gas-Bürette). Nach dem Abdampfen des Lsgm. wurde der Rückstand mittels ^1H -NMR analysiert; dabei wurde jeweils nur ein Produkt festgestellt. Die Aufarbeitung erfolgte mittels SC an SiO_2 (Petrolether/ CH_2Cl_2).

1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxo-6-(trifluoromethyl)-5-oxa-8-thiaspiro[3.4]octan-6-carbonsäure-methylester (**5a**). 250 mg (77%). Farblose Kristalle. Schmp. 63–65° (Pentan, –76°). IR: 1770vs (Keton C=O), 1750vs (Ester C=O), 1470m, 1315m, 1300m, 1250m, 1200vs, 1175m, 1140m, 1080s, 1020m. ^1H -NMR: 3,87 (s, MeO); 3,63, 3,23 (AB, $J = 12,0$, CH_2); 1,43, 1,30, 1,26, 1,14 (4s, 4 Me). ^{13}C -NMR: 218,8 (s, Keton C=O); 166,4 (s, Ester C=O); 122,3 (q, $^1J(\text{C},\text{F}) = 286,9$, CF_3); 103,5 (s, C(4)); 89,3 (q, $^2J(\text{C},\text{F}) = 30,3$, C(6)); 67,2, 65,0 (2s, C(1), C(3)); 53,4 (q, MeO); 36,2 (t, CH_2); 22,2, 21,9, 19,7, 19,6 (4s, 4 Me). ^{19}F -NMR: –74,49 (s, CF_3). EI-MS: 255 (100, $[(M + 1) - \text{CF}_3]^+$), 240 (26), 102 (5), 70 (9). Anal. ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{O}_4\text{S}$ (326,33): C 47,85, H 5,25, S 9,82; gef.: C 47,62, H 5,03, S 9,68.

5-(Trifluoromethyl)spiro[1,3-oxathiolan-2,2'-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan]-2-carbonsäure-methylester (**5b**). 200 mg (59%). Farblose Kristalle. Schmp. 82–84° (MeOH, –76°). IR: 1750vs (C=O), 1455m, 1310s, 1300s, 1230s, 1205vs, 1195vs, 1150s, 1070s, 1060s, 1020s, 910m. ^1H -NMR: 3,76 (s, MeO); 3,56, 3,33 (AB, $J = 12,1$, CH_2); 2,35–1,55 (m, 14 H). ^{13}C -NMR: 166,8 (s, C=O); 121,6 (q, $^1J(\text{C},\text{F}) = 286,9$, CF_3); 105,4 (s, C(2)); 88,1 (q, $^2J(\text{C},\text{F}) = 29,3$, C(5)); 52,5 (q, MeO); 36,5 (t, CH_2 (4)); 39,3, 39,0 (2d, 2 CH); 35,9, 33,6, 33,4, 32,6 (4t, 5 CH_2); 25,6, 25,4 (2d, 2 CH). ^{19}F -NMR: –76,00 (s, CF_3). EI-MS: 336 (80, M^+), 317 (33), 277 (73, $[M - \text{CF}_3]^+$), 267 (19), 181 (26), 166 (15, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}^+$), 150 (100, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}^+$), 91 (37), 79 (58). Anal. ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{O}_3$ (336,37): C 53,56, H 5,69, S 9,53; gef.: C 53,87, H 5,89, S 9,79.

In analoger Weise wurden 1,1 mmol Brenztraubensäure-methylester mit 1,0 mmol **4a** umgesetzt; das Produkt wurde durch Kristallisation aus Pentan bei –76° gewonnen: 235 mg (86%) 1,1,3,3,6-Pentamethyl-2-oxo-5-oxa-8-thiaspiro[3.4]octan-6-carbonsäure-methylester (**6**). Farblose Kristalle. Schmp. 67–68° (Pentan). IR: 1780vs (Keton C=O), 1760vs (Ester C=O), 1460s (br.), 1385m, 1300m, 1205s, 1170vs, 1100vs, 1050s, 1000m. ^1H -NMR: 3,69 (s,

MeO); 3,40, 2,72 (*AB*, $J = 11,7$, CH₂); 1,53, 1,28, 1,18, 1,17, 1,12 (*Sq*, 5 Me). ¹³C-NMR: 220,5 (*s*, Keton C=O); 173,2 (*s*, Ester C=O); 101,1 (*s*, C(4)); 88,6 (*s*, C(6)); 66,3, 64,9 (*2s*, C(1), C(3)); 52,3 (*q*, MeO); 41,7 (*t*, CH₂); 23,1, 22,5, 22,2, 20,3, 19,5 (*Sq*, 5 Me). CI-MS: 290 (11, [*M* + NH₃]⁺), 275 (5), 274 (14, [*M* + 1]⁺), 273 (100, *M*⁺). Anal. ber. für C₁₃H₂₀O₄S (273,36): C 57,12, H 7,37, S 11,73; gef.: C 56,66, H 7,53, S 11,80.

3. Umsetzungen der Thiocarbonyl-Verbindungen **7** und **12** mit **2**. 3.1. Mit Thiobenzophenon (**7a**). Eine Lsg. von 198 mg (1 mmol) **7a** und 174 mg (1,1 mmol) **2** in 0,5 ml Toluol wurde bei RT. stehengelassen. Auch nach 30 min wurde keine N₂-Entwicklung festgestellt. Das Gemisch wurde dann auf 50° erwärmt (Ölbad); dabei erfolgte eine N₂-Entwicklung, die nach 6 h zu Ende war (ca. 22 ml, 88%). Nach dem Abdampfen des Lsgm. lag gemäss ¹H-NMR (CHCl₂CHCl₂ als Standard) 70% 3,3-Diphenyl-2-(trifluoromethyl)thiiran-2-carbonsäure-methylester (**8a**) als einziges Produkt mit einer MeO-Gruppe vor. Die Aufarbeitung mittels präp. DC lieferte 193 mg (57%) **8a**. Farbloses Öl, das sich bei RT. unter Blaufärbung zersetzte¹⁰. IR (Film): 1758vs, 1740vs (Ester C=O), 1490w, 1450m, 1295–1260vs (br.), 1230m, 1180m, 1155s, 1110m, 1035m, 700s. ¹H-NMR: 7,8–7,15 (*m*, 10 arom. H); 3,46 (*s*, MeO). ¹³C-NMR: 163,4 (*s*, Ester C=O); 139,5, 137,7 (*2s*, 2 arom. C); 132,4, 130,0, 129,0, 128,8, 128,3, 128,1 (*6d*, 10 arom. CH); 123,3 (*q*, ¹*J*(C,F) = 279,9, CF₃); 62,2 (*s*, C(3)); 56,7 (*q*, ²*J*(C,F) = 34,0, C(2)); 53,5 (*q*, MeO). ¹⁹F-NMR: –61,5 (*s*, CF₃). CI-MS: 356 (98, [*M* + NH₄]⁺), 339 (21, [*M* + 1]⁺), 324 (100, [*M* – CH₃]⁺), 284 (12), 200 (58), 183 (69). Anal. ber. für C₁₇H₁₈F₃O₂S (338,33): C 60,35, H 3,87, S 9,48; gef.: C 59,50, H 4,61, S 9,59.

3.2. Mit 9H-Xanthen-9-thion (**7b**) und 9H-Thioxanthen-9-thion (**7c**). Eine Lsg. von 1 mmol **7b** bzw. **7c** und 180 mg (1,1 mmol) **2** in 0,5 ml Toluol wurde unter Rühren auf 50° erwärmt. Auch nach 30 min wurde keine N₂-Entwicklung festgestellt, und die Gemische blieben tief gefärbt. Nach Zugabe katal. Mengen (ca. 10 mg) von Rh₂(OAc)₄·2 H₂O setzte die N₂-Entwicklung ein, die nach 3 h beendet war (29 ml N₂, 98%). Der Katalysator wurde durch Filtration durch SiO₂ entfernt und das Lsgm. abgedampft. Für die ¹H-NMR-Analyse wurde mit einer abgewogenen Menge CHCl₂CHCl₂ als Standard versetzt: Die als einzige Produkte gebildeten **8b** bzw. **8c** lagen in 87 bzw. 70% Ausbeute vor. Die Aufarbeitung erfolgte mittels präp. DC an SiO₂ (Hexan/CH₂Cl₂ 1:1); anal. reine Produkte wurden durch Umlösen aus MeOH erhalten.

2-(Trifluoromethyl)spiro[thiiran-3,9'-xanthen]-2-carbonsäure-methylester (**8b**). 240 mg (68%). Schmp. 93–94° (EtOH/CH₂Cl₂). IR: 1755vs (C=O), 1595m, 1450s, 1260vs (br.), 1176s, 1162s, 1150m, 1090s, 1020m, 755s. ¹H-NMR: 7,55–7,5 (*m*, 1 arom. H); 7,4–7,3 (*m*, 3 arom. H); 7,25–7,2 (*m*, 2 arom. H); 7,2–7,05 (*m*, 2 arom. H); 3,30 (*s*, MeO). ¹³C-NMR: 163,1 (*s*, C=O); 155,5, 155,3, 119,6, 117,5 (4s, 4 arom. C); 130,0, 129,8, 128,6, 128,5, 126,0, 123,3, 123,2, 116,4 (*8d*, 8 arom. CH); 122,4 (*q*, ¹*J*(C,F) = 280,0, CF₃); 58,9 (*q*, ²*J*(C,F) = 34,7, C(2)); 53,4 (*q*, MeO); 49,3 (*s*, C(3)). ¹⁹F-NMR: –60,1 (*dd*, *J*(F,H) = 8,3, 1,3, CF₃). CI-MS: 353 (100, [*M* + 1]⁺), 333 (16), 321 (30), 301 (16), 213 (15). Anal. ber. für C₁₇H₁₁F₃O₃S (352,32): C 57,95, H 3,12, S 9,10; gef.: C 58,12, H 3,02, S 9,04.

2-(Trifluoromethyl)spiro[thiiran-3,9'-thioxanthen]-2-carbonsäure-methylester (**8c**). 220 mg (60%). Schmp. 106–108° (MeOH). IR: 1750vs (C=O), 1458m, 1440s, 1280vs (br.), 1260vs, 1220s (br.), 1165s, 1150vs, 1108s, 1070m, 1035m, 1020s, 955m, 745s. ¹H-NMR: 7,6–7,5 (*m*, 2 arom. H); 7,5–7,4 (*m*, 2 arom. H); 7,25–7,1 (*m*, 4 arom. H); 3,26 (*s*, MeO). ¹³C-NMR: 163,2 (*s*, C=O); 137,2, 137,0, 131,6, 130,5 (4s, 4 arom. C); 129,7, 128,4, 128,2, 128,1, 126,9, 126,6, 126,3, 126,2 (*8d*, 8 arom. CH); 122,3 (*q*, ¹*J*(C,F) = 276,3, CF₃); 58,0 (*q*, ²*J*(C,F) = 34,7, C(2)); 57,1 (*s*, C(3)); 53,3 (*q*, MeO). ¹⁹F-NMR: –61,8 (br. *d*, *J* = 1,1, CF₃). CI-MS: 386 (24, [*M* + NH₄]⁺), 369 (100, [*M* + 1]⁺), 349 (12), 337 (13), 229 (8). Anal. ber. für C₁₇H₁₁F₃O₃S₂ (368,38): C 55,42, H 3,01, S 17,40; gef.: C 55,90, H 3,15, S 17,52.

3.3. Mit 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**12**). Eine Lsg. von 221 mg (1,0 mmol) **12** und 185 mg (1,1 mmol) **2** in 0,5 ml Toluol wurde unter Rühren auf 55° erwärmt. Auch nach 30 min war keine N₂-Entwicklung feststellbar. Nach Zugabe einer katal. Menge von Rh₂(OAc)₄·2 H₂O (ca. 10 mg) setzte die N₂-Entwicklung ein und war nach 1,5 h beendet (28 ml N₂, ca. 100%). Gemäss ¹H-NMR (vgl. 3.2) lagen 52% **14**, 31% (*Z*)-**15** und 17% (*E*)-**15** vor (Signale der MeO-Gruppe bei 3,92, 3,89 bzw. 3,87 ppm). Das Gemisch wurde mittels präp. DC (SiO₂, Pentan/CH₂Cl₂ 6:4) in 3 Fraktionen mit *R*_F-Werten von 0,6, 0,4 und 0,2 aufgetrennt.

(*Z*)-2-[4,5-Dihydro-4,4-dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5-yliden]-3,3,3-trifluoropropansäure-methylester ((*Z*)-**15**; *R*_F ~ 0,6): 180 mg (55%). Schmp. 111–113° (EtOH). IR: 1707vs (C=O), 1630m (C=N), 1540vs, 1450s, 1440s, 1365m, 1280vs (br.), 1130vs, 1063vs, 1005s, 960s, 850s, 840s, 770s, 715s, 690s. ¹H-NMR: 7,9–7,85 (*m*, 2 arom. H); 7,5–7,25 (*m*, 3 arom. H); 3,89 (*s*, MeO); 1,72 (*s*, 2 Me). ¹³C-NMR: 178,1 (*s*, C=O); 165,6 (*s*, C=N); 158,8 (*s*, C(5)); 132,0 (*s*, 1 arom. C); 131,6, 128,7, 127,7 (*3d*, 5 arom. CH); 122,3 (*q*, ¹*J*(C,F) = 273,2, CF₃); 111,9 (*q*, ²*J*(C,F) = 34,2, C(2)); 85,6 (*s*, C(4')); 53,0 (*q*, MeO); 26,3 (*qq*, *J*(C,F) = 4,5, 2 Me). ¹⁹F-NMR: –52,8 (*s*, CF₃). CI-MS: 332 (6), 331 (17), 330 (100, [*M* + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₅H₁₄F₃NO₂S (329,32): C 54,70, H 4,28, N 9,25, S 9,74; gef.: C 55,02, H 4,13, N 9,97, S 9,52.

¹⁰) Auch Lösungen von **8a** färbten sich beim Stehen bei RT. langsam blau.

(*E*)-2-[4,5-Dihydro-4,4-dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5-yliden]-3,3-trifluoropropansäure-methylester ((*E*)-**15**; $R_f \sim 0,4$): 50 mg (15%). Schmp. 81–83° (MeOH, –10°). $^1\text{H-NMR}$: 7,85–7,8 (*m*, 2 arom. H); 7,5–7,4 (*m*, 3 arom. H); 3,86 (*s*, MeO); 1,67 (*s*, 2 Me). $^{13}\text{C-NMR}$: 165,5 (*s*, C=O); 163,4 (*s*, C=N); 157,6 (*s*, C(5')); 132,4 (*s*, 1 arom. C); 131,7, 128,7, 128,0 (3*d*, 5 arom. CH); 122,2 (*q*, $^1J(\text{C},\text{F}) = 274,5$, CF₃); 114,5 (*q*, $^2J(\text{C},\text{F}) = 33,8$, C(2)); 85,8 (*s*, C(4')); 52,7 (*q*, MeO); 26,5 (*q*, 2 Me). $^{19}\text{F-NMR}$: 61,7 (*s* mit FS, CF₃). CI-MS: 332 (6), 331 (17), 330 (100, [*M* + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₅H₁₄F₃NO₂S (329,32): C 54,70, H 4,28, N 4,25, S 9,74; gef.: C 54,61, H 4,40, N 4,35, S 9,97.

7,7-Dimethyl-5-phenyl-2-(trifluoromethyl)-1,4-dithia-6-azaspiro[2.4]hept-5-en-2-carbonsäure-methylester (**14**; $R_f \sim 0,2$). Die polarste Fraktion war nicht einheitlich und auch nach weiteren Reinigungsversuchen immer mit (*Z*)- und (*E*)-**15** verunreinigt. Während die Ausbeute im Rohgemisch 52% betrug, wurden nach präp. DC 50 mg (*ca.* 14%) **14** in einer Reinheit von *ca.* 75% erhalten. $^1\text{H-NMR}$: 7,8–7,75 (*m*, 2 arom. H); 7,5–7,35 (*m*, 3 arom. H); 3,92 (*s*, MeO); 1,51, 1,39 (2*s*, 2 Me).

4. Röntgen-Kristallstrukturbestimmung von **8c** (s. Tab. und Fig.¹¹). Intensitätsmessung und Verfeinerung. Die Intensitätsmessungen wurden auf einem Rigaku AFC5R-Diffraktometer im ' $\omega/2\theta$ -scan'-Modus mit MoK α -

Tabelle. Kristallographische Daten für die Verbindung **8c**

	8c
Kristallisiert aus	EtOH
Empirische Formel	C ₁₇ H ₁₁ F ₃ O ₂ S ₂
Formelgewicht	368,39
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Prismen
Kristallgrösse	0,20 × 0,38 × 0,45
Temp. [K]	173(1)
Kristallsystem	monoclin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Z</i>	4
<i>Gitterparameter</i>	
Zahl der zentrierten Reflexe	25
Bereich [°]	38 < 2 θ < 40
<i>a</i> [Å]	11,716(3)
<i>b</i> [Å]	6,306(3)
<i>c</i> [Å]	21,756(3)
β [°]	100,38(1)
<i>V</i> [Å ³]	1581,0(8)
$\rho_{\text{ber.}}$ [gcm ⁻³]	1,548
Linearer Absorptionskoeffizient μ (MoK α) [mm ⁻¹]	0,376
2 θ_{max} [°]	60
Zahl der gemessenen Reflexe	5214
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	4610
Zahl der verwendeten Reflexe (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	3570
Zahl der Variablen	261
<i>R</i>	0,0376
R_w^a ($1/w = \sigma^2(F_o) + (0,005F_o)^2$)	0,0359
'Goodness of fit'	1,762
Final A_{max}/σ	0,0009
$\Delta\rho$ (max, min) [e Å ⁻³]	0,46, –0,33

^a) Minimisierte Funktion $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$.

¹¹) Kristallographische Daten (ausgenommen Strukturfaktoren) wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre als Supplementary Publication No. CCDC-10/6 deponiert. Kopien der Daten können kostenlos beim Direktor des CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, bezogen werden (Fax: +44 (0)1223 336033 oder E-Mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

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 unterzogen. Die Strukturaufklärung mit direkten Methoden erfolgte 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 Molekülstruktur in der *Figur* 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.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Achiwa, M. Aono, Y. Terao, *Heterocycles* **1988**, *27*, 981.
- [2] R. M. Kellogg, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2165.
- [3] R. Huisgen, in 'Advances in Cycloaddition', Ed. D. P. Curran, JAI Press, Tokio, 1988, Vol. 1, S. 1.
- [4] G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1298.
- [5] B. Zwanenburg, B. G. Lenz, in 'Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie', Ed. D. Klamann, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1985, Band E11, S. 911; P. K. Claus, *ibid.* S. 1344.
- [6] A. Senning, H. C. Hansen, M. F. Abdel-Megeed, W. Mazurkiewicz, B. Jensen, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 739; A. Senning, *Main Group Chem. News* **1994**, *2*, 33.
- [7] L. Fišera, R. Huisgen, I. Kalwinski, E. Langhals, X. Li, G. Mlostoń, K. Polborn, J. Rapp, W. Sicking, R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 789.
- [8] R. Huisgen, 'The Adventure Playground of Mechanisms and Novel Reactions', in 'Profiles, Pathways, and Dreams', Ed. J. I. Seeman, American Chemical Society, Washington, D.C., 1994, S. 104.
- [9] S. Watanabe, T. Kawashima, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1447.
- [10] K. C. Hong, Ph.D. Thesis, University of Michigan, 1994.
- [11] B. Zwanenburg, in 'Reviews on Heteroatom Chemistry 1', Ed. S. Oae, Scientific Publ. Division of MYU, Tokyo, 1988, S. 218.
- [12] T. Yamano, M. Tanaka, K. Takanohashi, *Heterocycles* **1993**, *36*, 2397; V. Alcazar, I. Tapia, J.R. Moran, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 1057; V. Alcazar Montero, I. Tapia Hernandez, J. de Pascal Teresa, J.R. Moran, R. Olabarrieta, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3664.
- [13] J. F. Liebman, A. Greenberg, W. R. Dolbier, Jr., Eds., 'Fluorine-Containing Molecules. Structure, Reactivity, Synthesis, and Applications', VCH, New York, 1988.
- [14] A. Haas, M. Lieb, *Chimia* **1985**, *39*, 134; M. J. Silvester, *Aldrichim. Acta* **1991**, *24*, 31.
- [15] R. Krishnamurti, D. R. Bellew, G. K. Surya Prakash, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 984 und dort. zit. Lit.
- [16] R. Huisgen, E. Langhals, G. Mlostoń, T. Oshima, *Heterocycles* **1989**, *29*, 2069.
- [17] I. L. Knunyants, V. V. Shokina, V. V. Tyuleneva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1966**, *169*, 594; *Engl. Transl.* S. 722.
- [18] G. Shi, Y. Xu, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3383; G. Shi, Y. Xu, M. Xu, *J. Fluorine Chem.* **1991**, *52*, 149.
- [19] G. Mlostoń, nicht veröffentlichte Ergebnisse.
- [20] H.-J. Hansen, H. Heimgartner, in '1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry', Ed. A. Padwa, J. Wiley & Sons, New York, 1984, Vol. 1, S. 177.
- [21] G. Mlostoń, R. Huisgen, *Heterocycles* **1985**, *23*, 2201.
- [22] G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1386.
- [23] R. Huisgen, G. Mlostoń, K. Polborn, *J. Org. Chem.* **1996**, im Druck.
- [24] M. Kägi, A. Linden, G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 855.
- [25] W. Bihlmaier, R. Huisgen, H.-U. Reissig, S. Voss, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 2621; J. Bastide, O. Henri-Rousseau, L. Aspart-Pascot, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 3355.
- [26] I. Kalwinski, X. Li, J. Gottstein, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7032.
- [27] I. Kalwinski, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3941; vgl. auch A. Schönberg, D. Cernik, W. Urban, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 2577.
- [28] a) M. Kägi, A. Linden, H. Heimgartner, G. Mlostoń, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1715; b) M. Kägi, G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, *ibid.* **1994**, *77*, 1299.
- [29] a) G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, im Druck; b) W. J. Middleton, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3201.

- [30] U. Zoller, in 'Small Ring Heterocycles', Ed. A. Hassner, Interscience Publ., John Wiley & Sons, New York, 1983, Part I, Chapt. III, S.333.
- [31] M. Petit, A. Linden, G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1076.
- [32] G. Mlostoń, J. Romański, A. Linden, H. Heimgartner, *Polish J. Chem.* **1996**, *70*, 595; *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1305.
- [33] R. Huisgen, E. Langhals, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5359.
- [34] C. K. Johnson, 'ORTEP II'. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1976.
- [35] G. Mlostoń, M. Petit, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 435.
- [36] H. Heimgartner, *Croatica Chem. Acta* **1986**, *59*, 237.
- [37] H. Heimgartner, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1991**, *58*, 281.
- [38] G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1825.
- [39] J. Adams, D. M. Spero, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1765.
- [40] A. Padwa, S. F. Hornbuckle, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 263.
- [41] T. Ghosh, *Sulfur Reports* **1992**, *12*, 339.
- [42] D. Seyferth, W. Tronich, R. S. Marmor, W. S. Smith, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1537.
- [43] G. Mlostoń, J. Romański, Ch. Schmidt, H. P. Reisenauer, G. Maier, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2527.
- [44] R. Huisgen, J. Penelle, G. Mlostoń, A. Buylle-Padias, H. K. Hall, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 266.
- [45] A. Oppenheim, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, *5*, 1051.
- [46] B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson, S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, *87*, 223.
- [47] D. Obrecht, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1826; C. Jenny, H. Heimgartner, *ibid.* **1986**, *69*, 374.
- [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', Ed. A. J. C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, Vol. C, 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 Software, Version 5.0. Molecular Structure Corporation, The Woodlands, Texas, 1989.