

91. 1,3-Dipolare Cycloadditionen eines Carbonyl-ylids mit 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen und Thioketonen

von Karl-Richard Meier¹)^a), Anthony Linden^a), Grzegorz Mlostoń^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

(16.IV.97)

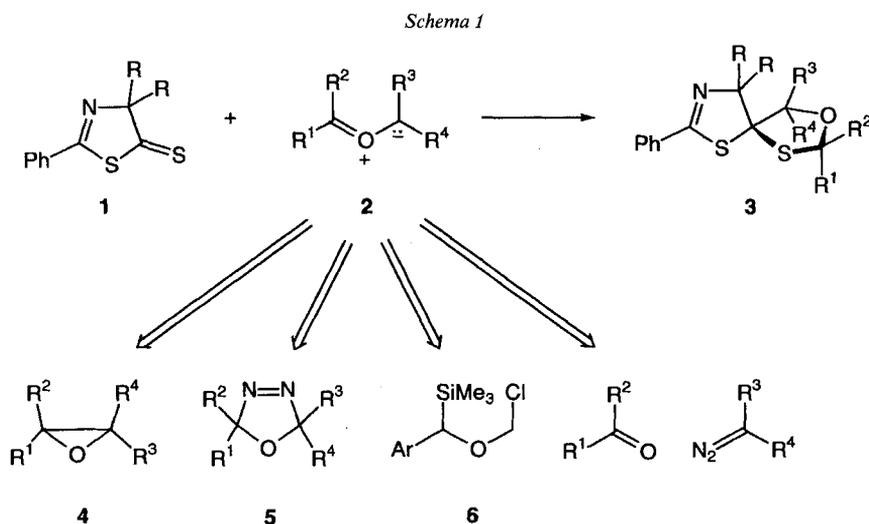
1,3-Dipolar Cycloadditions of a Carbonyl-ylide with 1,3-Thiazole-5(4H)-thiones and Thioketones

In *p*-xylene at 150°, 3-phenyloxirane-2,2-dicarbonitrile (**4b**) and 2-phenyl-3-thia-1-azaspiro[4.4]non-1-ene-4-thione (**1a**) gave the three 1:1 adducts *trans*-**3a**, *cis*-**3a**, and **13a** in 61, 21, and 3% yield, respectively (*Scheme 3*). The stereoisomers *trans*-**3a** and *cis*-**3a** are the products of a regioselective 1,3-dipolar cycloaddition of carbonyl-ylide **2b**, generated thermally by an electrocyclic ring opening of **4b** (*Scheme 6*), and the C=S group of **1a**. Surprisingly, **13a** proved not to be a regioisomeric cycloadduct of **1a** and **2b**, but an isomer formed *via* cleavage of the O–C(3) bond of the oxirane **4b**. A reaction mechanism rationalizing the formation of **13a** is proposed in *Scheme 6*. Analogous results were obtained from the reaction of **4b** and 4,4-dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazole-5(4H)-thione (**1b**, *Scheme 3*). The thermolysis of **4b** in *p*-xylene at 130° in the presence of adamantane-thione (**10**) led to two isomeric 1:1 adducts **15** and **16** in a ratio of *ca.* 2:1, however, in low yield (*Scheme 4*). Most likely the products are again formed *via* the two competing reaction mechanisms depicted in *Scheme 6*. The analogous reactions of **4b** with 2,2,4,4-tetramethylcyclobutane-1,3-thione (**11**) and 9*H*-xanthene-9-thione (**12**) yielded a single 1:1 adduct in each case (*Scheme 5*). In the former case, spirocyclic 1,3-oxathiolane **17**, the product of the 1,3-dipolar cycloaddition with **2a** corresponding to **3a**, was isolated in only 11% yield. It is remarkable that no 2:1 adduct was formed even in the presence of an excess of **4b**. In contrast, **4b** and **12** reacted smoothly to give **18** in 81% yield; no cycloadduct of the carbonyl-ylide **2a** could be detected. The structures of *cis*-**3a**, **13a**, **15**, and **18**, as well as the structure of **14**, which is a derivative of *trans*-**3a**, have been established by X-ray crystallography (*Figs. 1–3, Table*).

1. Einleitung. – Das Konzept der 1,3-dipolaren Cycloaddition wurde von *Huisgen* und Mitarbeitern in den 60er Jahren entwickelt und die Reaktion mechanistisch eingehend untersucht [1] (s. auch [2] [3] und dort zit. Lit.). Heute gehört dieser Reaktionstyp sicherlich zu einem der am intensivsten studierten. Seine synthetisch-präparative Bedeutung zum Aufbau 5gliedriger Heterocyclen ist durch eine sehr grosse Anzahl von Anwendungen, z. B. in Naturstoffsynthesen, dokumentiert. Während für mechanistische Studien insbesondere (C=C)- und (C≡C)-Dipolarophile verwendet wurden, sind in Synthesen auch Heterodipolarophile wichtig. Die (C=S)-Gruppe ist allerdings bis vor etwa 10 Jahren nur selten verwendet worden. Wiederum *Huisgen* und sein Arbeitskreis konnten dann zeigen, dass es sich bei Thiocarbonyl-Verbindungen häufig um aussergewöhnlich reaktive Dipolarophile ('Superdipolarophile' [4] [5]) handelt. Seither hat auch die Anzahl der Arbeiten über 1,3-dipolare Cycloadditionen mit (C=S)-Gruppen stark zugenommen.

¹) Diplomarbeit von K.-R.M., Universität Zürich, 1997.

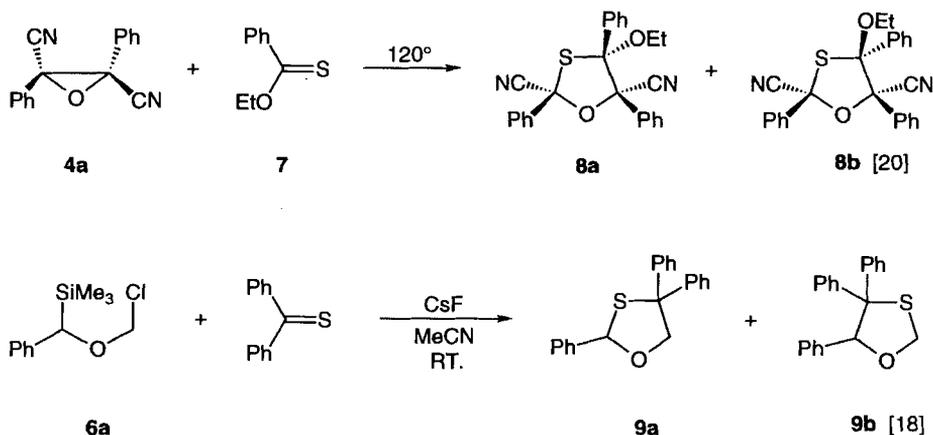
Im Rahmen der Untersuchungen von Reaktionen mit 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **1** wurde gezeigt, dass auch deren (C=S)-Gruppe, die Teil einer Dithiolacton-Struktur ist, sehr bereitwillig mit vielen 1,3-Dipolen reagiert, wobei Heterospiro[4.4]nonen-Derivate gebildet werden (vgl. [6]). Als geeignete 1,3-Dipole haben sich bisher Nitrilium-methanide, -imide und -oxide [7–9], Azide [10] [11], Diazo-Verbindungen [12–14], Azomethin-ylide [15] [16] und Thiocarbonyl-ylide [17] erwiesen. Die Umsetzung von **1** mit Carbonyl-yliden **2** sollte dementsprechend einen Zugang zu spirocyclischen 1,3-Oxathiolanen vom Typ **3** eröffnen (*Schema 1*). Vorläufer für die reaktiven Carbonyl-ylide **2** sind z. B. Oxirane **4**, 2,5-Dihydro-1,3,4-oxadiazole **5** und (Aryl)(trimethylsilyl)methyl-chloromethyl-ether **6** (s. [18] [19]). Einen weiteren Zugang bietet die Umsetzung von (C=O)-Verbindungen mit Carbenen, die z. B. unter Rh(OAc)₄-Katalyse aus Diazo-Verbindungen erzeugt werden können.



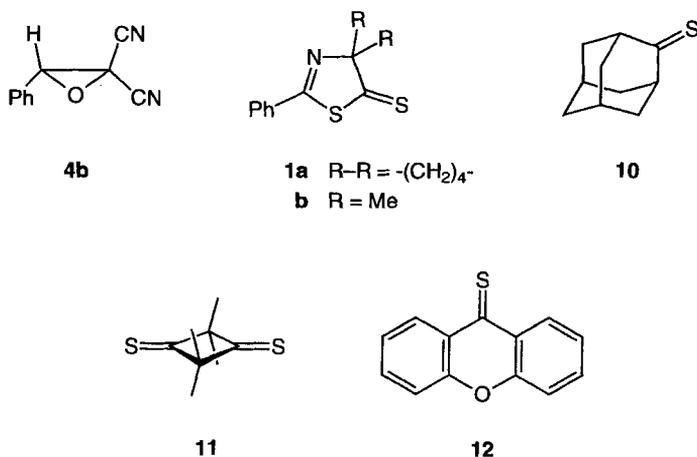
Trotz der recht grossen Zahl von beschriebenen 1,3-dipolaren Cycloadditionen mit Carbonyl-yliden **2** sind wiederum nur sehr wenige Beispiele mit der (C=S)-Gruppe als Dipolarophil bekannt. So erhielten z. B. *Huisgen* und *Sustmann* [20] bei der Umsetzung des *trans*-substituierten Oxirans **4a** mit dem *O*-Ethyl-thioester **7** bei 120° ein Gemisch der diastereomeren Cycloaddukte **8a/8b** in einer Gesamtausbeute von 65% (*Schema 2*). Beide 1,3-Oxathiolane weisen bezüglich der CN-Gruppen *cis*-Konfiguration auf, in Übereinstimmung mit der konrotatorischen Ringöffnung von **4a**. Vor kurzem haben *Hajo et al.* Cycloadditionen von Carbonyl-yliden beschrieben, die durch Fluorid-katalysierte Desilylierung von **6** gebildet wurden [19]. Diese unter sehr milden Bedingungen ablaufende Reaktion erlaubt auch die Erzeugung von monosubstituierten Carbonyl-yliden ohne elektronenanziehende Substituenten. Die Umsetzung von **6** mit Thiobenzophenon lieferte 1,3-Oxathiolane **9** in guten Ausbeuten (*Schema 2*).

Als Zugang zu Carbonyl-yliden für die Umsetzung mit **1** entschieden wir uns für die thermische Ringöffnung von Oxiranen und wählten als Beispiel 3-Phenylloxiran-2,2-

Schema 2

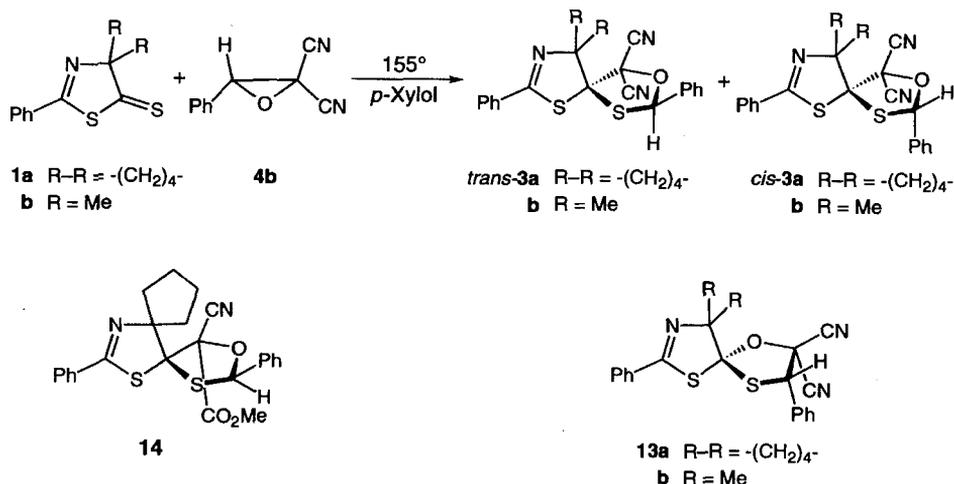


dicarbonitril (**4b**), das durch Epoxidierung von Benzyliden-malononitril mit NaOCl-Lösung in wässrigem Dioxan leicht zugänglich ist [21]. Die Synthesen der als Substrate gewählten 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thione **1** [22], von Adamantanthion (= Tricyclo-[3.3.1.1^{3,7}]decan-2-thion, **10**) [23], 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1,3-dithion (**11**) [24] und 9*H*-Xanthen-9-thion (**12**) [25] erfolgten nach bekannten Vorschriften.



2. Thermische Umsetzungen des Oxirans **4b mit (C=S)-Verbindungen.** – Eine ca. 1M Lösung von 2-Phenyl-3-thia-1-azaspiro[4.4]non-1-en-4-thion (**1a**) und **4b** in *p*-Xylol wurde unter N₂-Atmosphäre im Ölbad (155°) erhitzt, wobei sich die Farbe der Lösung von orange nach dunkelbraun änderte. Nach 6,5 h konnte kein **1a** mehr nachgewiesen werden. Die chromatographische Aufarbeitung lieferte überraschend drei isomere, kristalline (1:1)-Addukte, nämlich *trans*-**3a**, *cis*-**3a** und **13a** (Schema 3) in 61, 21 bzw. 3% Ausbeute.

Schema 3



Während *trans*- und *cis*-**3a** sehr ähnliche spektroskopische Daten aufwiesen, zeigte **13a** sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum deutliche Unterschiede in den Absorptionen von PhCH: In *trans*-**3a** und *cis*-**3a** absorbierte H–C(2) als *s* bei 6,45 bzw. 6,57 ppm, in **13a** erschien das *s* für PhCH dagegen bei 5,46 ppm; das *d* für PhCH trat bei *trans*-**3a** und *cis*-**3a** bei 90,2 bzw. 86,7 ppm auf, bei **13a** jedoch bei 63,5 ppm. Ein eindeutiger Unterschied müsste auch für die Absorption des spiro-C(5)-Atoms erwartet werden; es konnten jedoch in allen drei Cycloaddukten im Bereich von 70–110 ppm nur zwei der drei quaternären C-Atome detektiert werden. Da auch die Zuordnung der *trans*- bzw. *cis*-Konfiguration für **3a** anhand der spektroskopischen Daten nicht möglich war, wurde die Kristallstruktur der Verbindungen mittels Röntgen-Methoden bestimmt. Kristallisation aus MeOH lieferte *cis*-**3a** und **13a** als farblose Kristalle (Fig. 1, a und b). Beim wiederholten Kristallisieren von *trans*-**3a** aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ wurde dagegen eine der CN-Gruppen durch Methanolyse in den Methyl-ester **14** umgewandelt (Fig. 1, c). Die Ausbeute dieser Umwandlung betrug 58%.

Die analoge Umsetzung von **1b** und **4b** lieferte ebenfalls drei (1:1)-Addukte, denen aufgrund der spektroskopischen Daten die Strukturen *trans*-**3b** (65%), *cis*-**3b** (18%) und **13b** (3%) zugeordnet wurden (Schema 3).

Erstaunlich niedrig war die Gesamtausbeute an (1:1)-Addukten bei der Reaktion von **4b** mit Adamantanthion (**10**) in *p*-Xylol bei 130° , die nur 20% betrug, obwohl nach 8 h keine Ausgangsmaterialien mehr vorhanden waren. Die Aufarbeitung mittels Chromatographie lieferte **15** und **16** im Verhältnis von ca. 2:1 (Schema 4). Die Struktur des Hauptproduktes wurde mittels Röntgen-Kristallstrukturbestimmung ermittelt (Fig. 2).

Die PhCH-Gruppe von **15** absorbiert im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum als *s* bei 6,32 ppm bzw. als *d* bei 85,5 ppm, dem spiro-C-Atom kommt eines der *s* bei 75,7 und

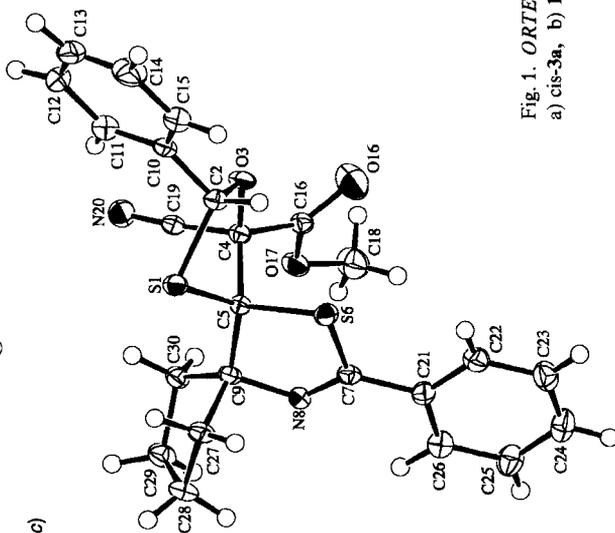
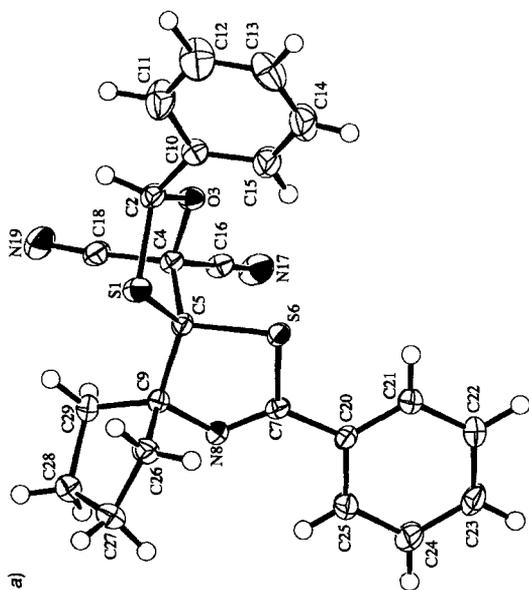
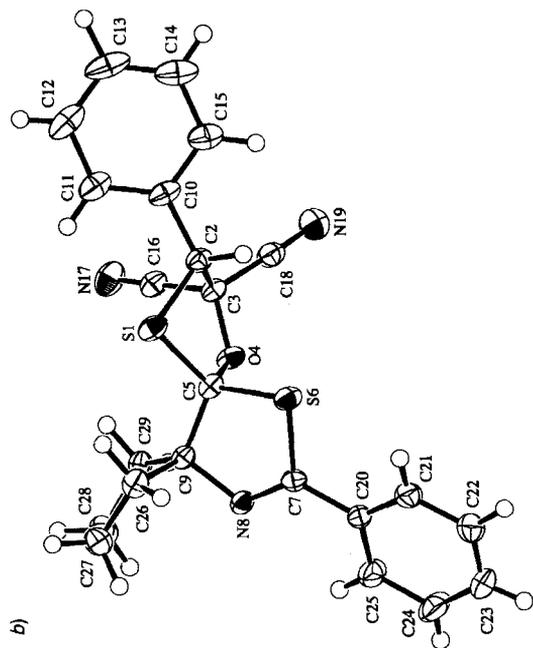
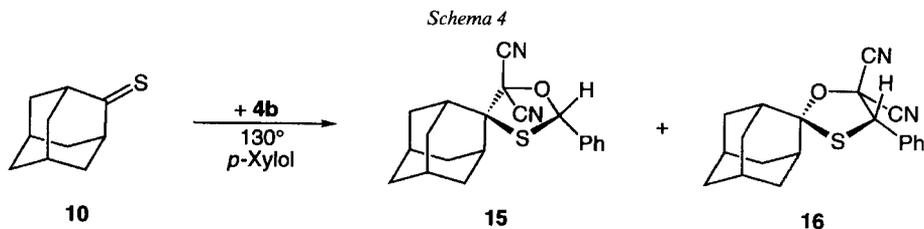
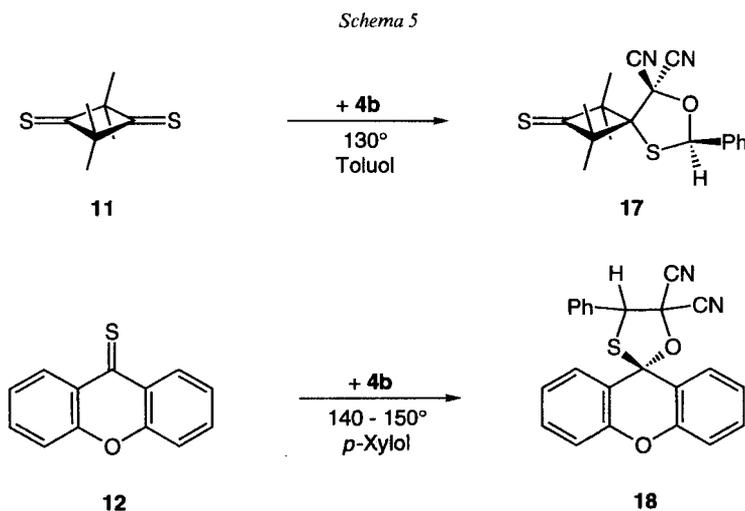


Fig. 1. ORTEP-Darstellungen [26] der Molekülstrukturen von
a) cis-3a, b) 13a und c) 14 (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)



74,9 ppm zu. Im isomeren Addukt **16** erscheinen die entsprechenden Signale für PhCH bei 5,01 bzw. 61,0 ppm und dem spiro-C-Atom schreiben wir das *s* bei 106,9 ppm zu²⁾.

Die Umsetzung von **4b** mit dem Dithion **11** wurde im Bombenrohr durchgeführt, um die Sublimation von **11** zu verhindern. Nach 7 h bei 130° in Toluol hatte sich die Lösung von rot nach schwarz verfärbt. Die chromatographische Aufarbeitung lieferte 47% unverändertes **4b** und nur 11% eines (1:1)-Adduktes als orangenes Öl. Aufgrund der NMR-Daten (PhCH bei 6,27 bzw. 87,8 ppm) wurde letzterem die Struktur **17** zugeschrieben (Schema 5).



Es ist bemerkenswert, dass bei der Reaktion mit **11** keine (2:1)-Addukte gefunden wurden³⁾. Als Kontrollversuch wurden deshalb Gemische von **17** und **4b** im Verhältnis 1:1, 1:2 und 1:4 in Toluol jeweils 7 h auf 130° erhitzt. Auch unter diesen Bedingungen trat jedoch keine Cycloaddition mit der zweiten (C=S)-Gruppe ein; von **17** wurden jeweils 20–35% zurückisoliert, der Rest hatte sich zersetzt.

²⁾ Die vorliegenden Daten schliessen nicht mit Sicherheit aus, dass es sich um das über eine regioisomere 1,3-dipolare Cycloaddition gebildete 5-Phenylspiro[1,3-oxathiolan-4,2'-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan]-2,2-dicarbonitril handelt. Aus Analogie zu den übrigen Reaktionen schlagen wir jedoch die Struktur **16** vor.

³⁾ Bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen von **11** mit CH₂N₂ [27], Diazoessigsäure-ethylester und α -Diazocarbonyl-Verbindungen [28] sind dagegen jeweils *syn*- und *anti*-(1:2)-Addukte erhalten worden.

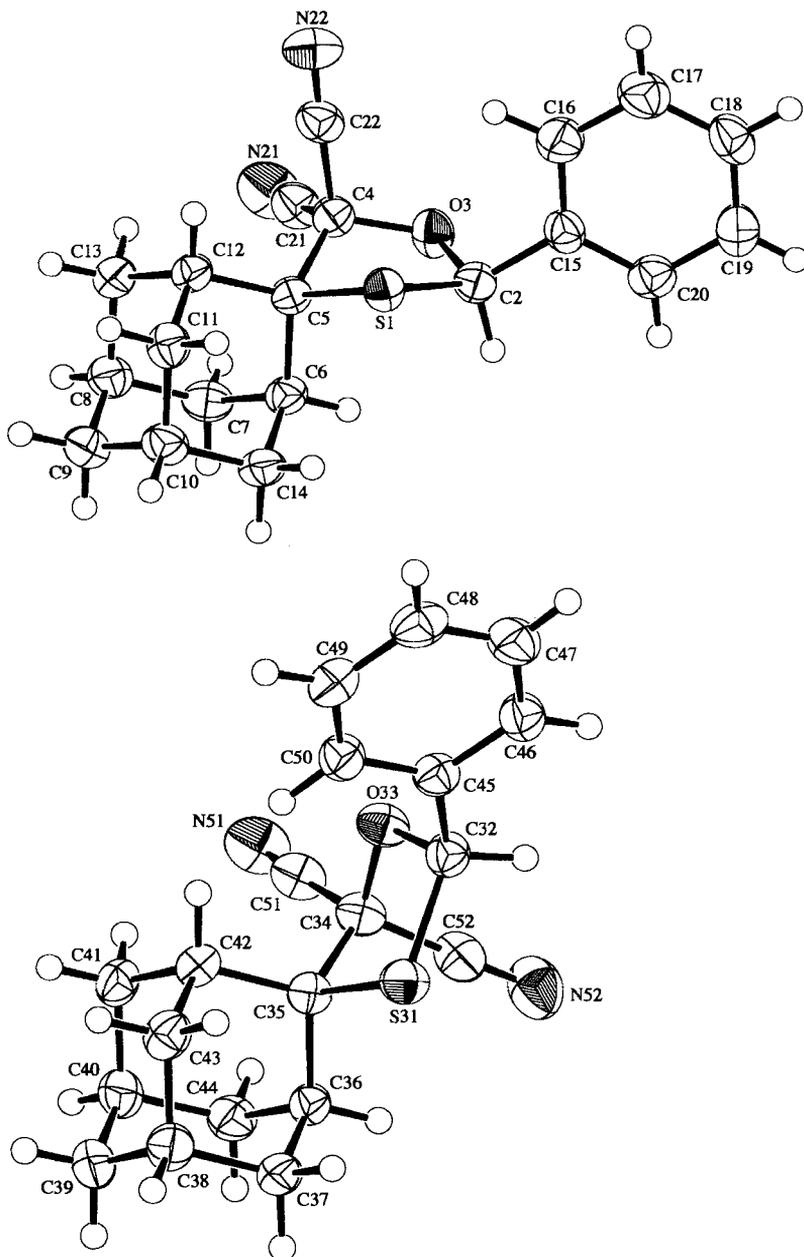


Fig. 2. ORTEP-Darstellung [26] der zwei symmetrieanabhängigen Moleküle von 15 (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

Als glatte Reaktion verlief dagegen die Umsetzung von **12** mit **4b** in Xylol bei 140–150°, wobei nur ein Cycloaddukt in einer Ausbeute von 81% erhalten wurde. Mittels Röntgen-Kristallstrukturbestimmung wurde für dieses Produkt die Struktur **18** (Schema 5, Fig. 3) festgelegt. Erstaunlich war dabei, dass im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das s für PhCH bei 6,99 ppm erscheint, d. h. bei deutlich tieferem Feld als bei den entsprechenden 1,3-Oxathiolanen **13a**, **b**, und **16** ($\Delta\delta \approx 1,5\text{--}2,0$ ppm). Eine Erklärung ist aber mit Hilfe von Betrachtungen an Dreidring-Modellen möglich: H–C(4) liegt fast in der Ebene der aromatischen Ringe und damit im entschirmenden Bereich des Ringstrom-Effektes. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erscheint PhCH als d bei 87,2 ppm, d.h. ebenfalls in einem Bereich, der für die isomeren Strukturen vom Typ **3**, **15** und **17** charakteristisch ist. Offenbar sind die chemischen Verschiebungen dieser Spiro-1,3-oxathiolane nicht immer zuverlässige Kriterien für die Strukturzuordnung.

3. Diskussion. – Die beschriebenen Versuche zeigen, dass 3-Phenyloxiran-2,2-dicarbonitril (**4b**) sich thermisch mit 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **1** und cyclischen Thioketonen umsetzen lässt, wobei Spiro-1,3-oxathiolane entstehen. Die Bildung der Hauptprodukte

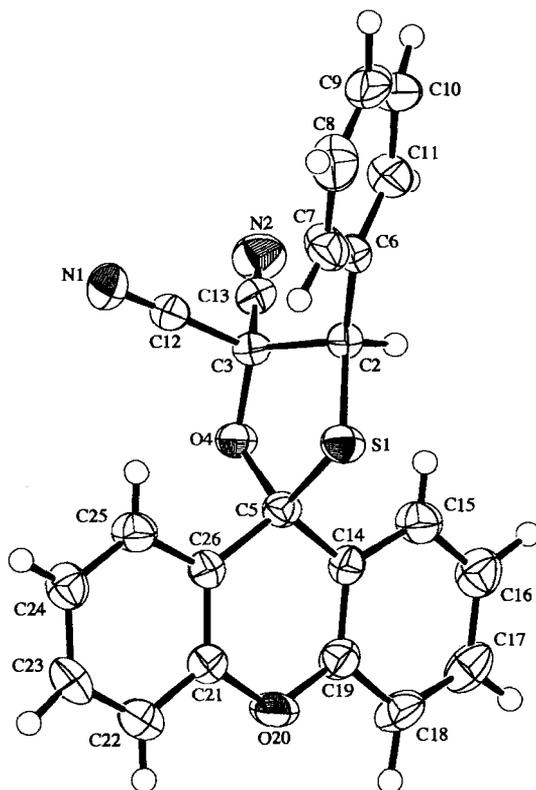
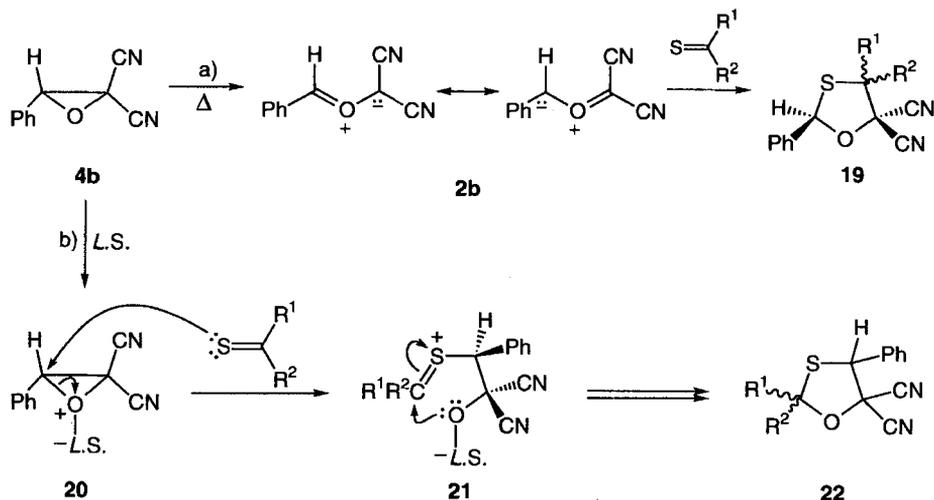


Fig. 3. ORTEP-Darstellung [26] der Molekülstruktur von **18** (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; es ist nur eines der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit, die sich nur geringfügig unterscheiden, abgebildet)

vom Typ **19** (Schema 6) im Falle von **1** und den cycloaliphatischen Thioketonen **10** und **11** erfolgte dabei *via* 1,3-dipolare Cycloaddition des durch thermische Ringöffnung von **4b** (vgl. [29] [30]) als reaktives Zwischenprodukt gebildeten Carbonyl-ylids **2b**⁴⁾ mit der (C=S)-Gruppe (Schema 6, Weg a). Diese Addition verlief in allen Fällen regioselektiv, wobei immer das Dicyano-substituierte C-Atom, d. h. dasjenige C-Atom des 1,3-Dipols, auf dem die negative Ladung besser stabilisiert ist, mit dem Thiocarbonyl-C-Atom verknüpft wurde²⁾. Im Falle der unsymmetrisch substituierten, d. h. prochiralen, (C=S)-Gruppe von **1a** und **1b** wurde jeweils ein Gemisch der Diastereoisomeren *trans*-**3** und *cis*-**3** gebildet (Schema 3), wobei das sterisch stärker gehinderte *trans*-Isomere, bei dem die Ph-Gruppe an C(2) dem Cyclopentan-Ring (in **3a**) bzw. einer Me-Gruppe an C(9) (in **3b**) sehr nahe zu liegen kommt, das Hauptprodukt war. Dies spricht für einen kinetisch kontrollierten Reaktionsverlauf. Für das (*E*)-konfigurierte Carbonyl-ylid **2b** erscheint der zu *trans*-**3** führende Übergangszustand aufgrund von Betrachtungen an *Dreiding*-Modellen tatsächlich günstiger zu sein.

Schema 6



Die Ausbeuten der Cycloaddukte vom Typ **19** bei der Reaktion von **2b** mit den Thioketonen **10** und **11** sind deutlich niedriger (13 bzw. 11 %) als bei den Umsetzungen mit **1**, obwohl es bekannt ist, dass **10** und **11** bessere Dipolarophile als **1** sind [31] (vgl. [14] [32]). Eine plausible Erklärung bietet möglicherweise die thermische Instabilität von **10** und **11**. Während nämlich bei den für die Oxiran-Ringöffnung notwendigen Temperaturen ($\geq 130^\circ$) **1a** und **1b** längere Zeit stabil sind, tritt im Falle von **10** und **11** erhebliche Zersetzung zu undefinierbaren Produkten ein.

⁴⁾ Es darf angenommen werden, dass bei der electrocyclic Ringöffnung aus sterischen Gründen das Carbonyl-ylid mit (*E*)-Konfiguration bevorzugt gebildet wird.

Bemerkenswert ist bei den Umsetzungen mit **1a**, **1b** und **10** das Auftreten eines isomeren Produktes **13a**, **13b** bzw. **16**, bei dem es sich wider Erwarten nicht um das Produkt der regioisomeren Cycloaddition von **2b** handelt²⁾. Mittels Röntgen-Kristallstrukturbestimmung wurde im Falle von **13a** nachgewiesen, dass es sich um ein (1:1)-Addukt handelt, das via Spaltung der (O(1)–C(3))-Bindung des Oxirans **4b** entstanden ist (Schema 6, Weg b). Analoge Umsetzungen von Oxiranen mit (C=S)-Verbindungen zu 1,3-Oxathiolanen sind schon früher beobachtet worden [33] [34]⁵⁾, wobei jedoch die Anwesenheit von Lewis-Säuren, wie z. B. ZnCl₂, Mg(ClO₄)₂ oder BF₃ · Et₂O notwendig war. Entsprechend würde eine Komplexierung von **4b** zu **20** führen und der nucleophile Angriff des Thiocarbonyl-S-Atoms zu **21**. Anschliessende Cyclisierung und Abspaltung der Lewis-Säure müsste dann das (1:1)-Addukt vom Typ **22** liefern. Allerdings war bei den Umsetzungen mit **4b** keine Lewis-Säure zugegen, und die verwendeten unpolaren Lösungsmittel schliessen eine entsprechende Beteiligung aus⁶⁾. Überraschend ist der Befund, dass im Falle der Reaktion mit 9H-Xanthen-9-thion (**12**) nur die Bildung des 1,3-Oxathiolans **18** (Schema 5), d. h. des Produktes vom Typ **22**, beobachtet wurde, das in sehr hoher Ausbeute anfiel. Welche Faktoren dafür verantwortlich sind, muss noch abgeklärt werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass 1,3-Oxathiolane durch Umsetzung von Oxiranen mit (C=S)-Verbindungen zugänglich sind, wobei die Reaktionswege via 1,3-dipolare Cycloaddition intermediär gebildeter Carbonyl-ylide (Schema 6, Weg a) bzw. via direkten (Lewis-Säure-katalysierten) nucleophilen Angriff des Thiocarbonyl-S-Atoms am Oxiran (Schema 6, Weg b) zu isomeren Verbindungen führen. Die Ringöffnung des Oxirans erfolgt dabei durch Spaltung der (C–C)- bzw. der (C–O)-Bindung (Weg a bzw. b). Wieweit diese beiden Reaktionswege durch die Wahl der Reaktionsbedingungen selektiv zur Synthese von 1,3-Oxathiolanen eingesetzt werden können, ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Instituts, insbesondere Frau N. Walch und Herrn Dr. D. Rentsch für NMR-Spektren, den Herren Dr. L. Bigler und N. Bild für Massenspektren und Herrn J. Tödtli für seine Mithilfe bei den Röntgen-Kristallstrukturbestimmungen. Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der F. Hoffmann-La Roche AG, Basel, danken wir für finanzielle Unterstützung des Forschungsprojektes.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [12]. Bestimmung der Schmp. auf einem Mettler-FP-5-Gerät. IR-Spektren auf einem Perkin-Elmer 1600 Series FT-IR-Spektrophotometer, wenn nicht anders angegeben in KBr (cm⁻¹). NMR-Spektren in CDCl₃ (¹H 300 MHz, Bruker AC300; ¹³C 75,6 MHz, Bruker ARX300). Massenspektren auf Varian MAT-112S (CI, NH₃), Finnigan TSQ-700 (ESI) bzw. Finnigan SSQ-700 (EI, 70 eV).

1. Ausgangsmaterialien. Die verwendeten 1,3-Thiazol-5(4H)-thione und Thioketone wurden nach früher beschriebenen Verfahren hergestellt: 2-Phenyl-3-thia-1-azaspiro[4.4]non-1-en-4-thion (**1a**) [22a], 4,4-Dimethyl-3-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**1b**) [22b], Adamantanthion (= Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-2-thion, **10**) [23], 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1,3-dithion (**11**) [24] und 9H-Xanthen-9-thion (**12**) [25]. 3-Phenyloxiran-2,2-dicarbonitril (**4b**) wurde gemäss [21] hergestellt: Zu einer Lsg. von 5 g (32,4 mmol) Benzylidenmalonodinitril in 100 ml Dioxan und 16 ml H₂O wurden unter Rühren tropfenweise 40 ml NaOCl-Lsg. zugegeben, wobei darauf geachtet wurde, dass der pH-Wert des Gemisches stets unterhalb 7 lag, ansonsten wurden wenige Tropfen 2N H₂SO₄ zugegeben. Die anfangs gelbliche Lsg. entfärbte sich allmählich und erwärmte sich leicht (bis 35°). Nach 5 h hatte sich gemäss DC

⁵⁾ Dieser Reaktionstyp wird z.Zt. eingehend untersucht (Dissertation von M. Blagoev).

⁶⁾ Ob allenfalls eine Katalyse durch die Glasoberfläche erfolgt, ist nicht untersucht worden.

das Edukt vollständig umgesetzt. Dann wurde die Lsg. mit 250 ml H₂O verdünnt und mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten Et₂O-Phasen wurden mit ges. wässr. NaHCO₃- und ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und i. RV. eingeengt. Der Rückstand wurde aus Et₂O/Hexan umkristallisiert: 3,13 g (56%) **4b**. Farblose Kristalle. Schmp. 49–51° ([21]: 52–53°). IR: 3065w, 2259w, 1604w, 1497w, 1456s, 1400m, 1382m, 1316m, 1296m, 1268m, 1191s, 1078m, 1056m, 1029w, 1000w, 970w, 892vs, 873s, 850w, 823w, 762vs, 695vs, 636s, 618vs. ¹H-NMR: 7,55–7,4 (m, 5 arom. H); 4,70 (s, H–C(2)). ¹³C-NMR: 131,3, 129,1, 126,7 (3d, 5 arom. CH); 127,4 (s, 1 arom. C); 111,5, 110,0 (2s, 2 CN); 65,7 (d, C(3)); 41,6 (s, C(2)). EI-MS: 171 (5), 170 (39, M⁺), 143 (7), 142 (36), 141 (7), 116 (11), 115 (100), 105 (24, [PhCO]⁺), 90 (50), 88 (31), 78 (6), 77 (35).

2. *Thermische Umsetzungen von 4b mit (C=S)-Verbindungen.* 2.1. *Umsetzung mit 1a.* Eine Lsg. von 170,2 mg (1 mmol) **4b** und 247,4 mg (1 mmol) **1a** in 1 ml *p*-Xylol wurde unter N₂ 6,5 h auf 155° erhitzt. Dabei änderte sich die Farbe von orange nach dunkelbraun; die Edukte hatten sich vollständig umgesetzt (DC). Dann wurde die Lsg. i. RV. eingeengt und mittels SC (SiO₂, AcOEt/Hexan 1:50) vorgereinigt. Rohausbeute an Produktgemisch: 386 mg (92%). Anschliessende MPLC (SiO₂, CH₂Cl₂/Hexan) lieferte die drei Produkte *trans*-**3a**, *cis*-**3a** und **13a**.

trans-2,12-Diphenyl-3-oxa-1,13-dithia-11-azadispiro[4.0.4.3]tridec-11-en-4,4-dicarbonitril (*trans*-**3a**). Ausbeute 251 mg (61%). Farblose Kristalle. Schmp. 98–100°. IR: 3062w, 3029w, 2950m, 2871w, 2359w, 2244w, 1605m, 1596m, 1576m, 1496w, 1488w, 1446s, 1371w, 1327w, 1312w, 1254m, 1230s, 1175w, 1148w, 1118w, 1069s, 1019m, 987m, 936s, 908s, 861m, 765s, 701vs, 690vs. ¹H-NMR: 7,85–7,8 (m, 2 arom. H); 7,6–7,4 (m, 8 arom. H); 6,45 (s, H–C(2)); 2,55–2,5 (m, 1 H); 2,45–2,25 (m, 2 H); 2,2–1,9 (m, 5 H). ¹³C-NMR: 160,8 (s, C(12)); 133,4, 132,2 (2s, 2 arom. C); 132,0, 130,5, 129,1, 128,7, 128,3, 127,6 (6d, 10 arom. CH); 112,2, 111,3 (2s, 2 CN); 90,5, 75,6 (2s, C(4), C(5)); 90,2 (d, C(2)); 37,6, 35,6, 24,9, 23,9 (4t, 4 CH₂). Das Signal für C(6) konnte nicht lokalisiert werden. CI-MS: 419 (26), 418 (100, [M + 1]⁺).

cis-2,12-Diphenyl-3-oxa-1,13-dithia-11-azadispiro[4.0.4.3]tridec-11-en-4,4-dicarbonitril (*cis*-**3a**). Ausbeute 87 mg (21%). Farblose Kristalle. Schmp. 123–126°. IR: 3063w, 3034w, 2978m, 2959s, 2867w, 2241w, 1671w, 1600s, 1575m, 1495m, 1449s, 1359m, 1329m, 1310m, 1257s, 1230s, 1174m, 1137m, 1089m, 1048s, 1028s, 1001s, 977s, 948vs, 919m, 898s, 862m, 764vs, 713s, 686vs. ¹H-NMR: 7,8–7,75 (m, 2 arom. H); 7,6–7,5 (m, 2 arom. H); 7,45–7,4 (m, ca. 6 arom. H); 6,57 (s, H–C(2)); 2,4–1,9 (m, 4 CH₂). ¹³C-NMR: 161,7 (s, C(12)); 135,0, 132,2 (2s, 2 arom. C); 131,9, 130,4, 129,0, 128,7, 128,3, 127,5 (6d, 10 arom. CH); 110,9, 110,7 (2s, 2 CN); 89,7, 76,7 (2s, C(4), C(5)); 86,7 (d, H–C(2)); 40,2, 35,0, 25,1, 23,1 (4t, 4 CH₂). Das Signal für C(6) konnte nicht lokalisiert werden. CI-MS: 419 (12), 418 (47, [M + 1]⁺); ESI-MS: 440 (100, [M + Na]⁺), 417 (12, M⁺).

trans-3,12-Diphenyl-1-oxa-4,13-dithia-11-azadispiro[4.0.4.3]tridec-11-en-2,2-dicarbonitril (**13a**). Ausbeute 11 mg (3%). Farblose Kristalle. Schmp. 163–164°. IR: 3031w, 2971m, 2871w, 2251w, 2241w, 1601s, 1576m, 1497m, 1489m, 1455s, 1447s, 1328m, 1256s, 1227m, 1176w, 1137w, 1081s, 1052vs, 1010s, 953vs, 894vs, 877s, 817m, 767vs, 698vs, 688m. ¹H-NMR: 7,8–7,7 (m, 2 arom. H); 7,65–7,6 (m, 2 arom. H); 7,6–7,4 (m, ca. 6 arom. H); 5,46 (s, H–C(3)); 2,45–1,75 (m, 8 H). ¹³C-NMR: 161,2 (s, C(12)); 132,7, 132,1 (2s, 2 arom. C); 131,7, 131,1, 129,6, 128,8, 128,7, 128,4 (6d, 10 arom. CH); 112,0, 110,9 (2s, 2 CN); 93,6, 75,9 (2s, C(2), C(5)); 63,6 (d, C(3)); 40,2, 33,2, 25,3, 25,2 (4t, 4 CH₂). Das Signal für C(6) konnte nicht lokalisiert werden. CI-MS: 418 (100, [M + 1]⁺), 171 (24).

trans-4-Cyano-2,12-diphenyl-3-oxa-1,13-dithia-11-azadispiro[4.0.4.3]tridec-11-en-4-carbonsäure-methylester (**14**). Nach mehrmaligem Umkristallisieren von 356 mg (0,85 mmol) *trans*-**13a** aus MeOH wurden 223 mg (58%) **14** erhalten. Farblose, amorphe Kristalle. Schmp. 121–124°. IR: 3050w, 3020w, 2928w, 2855w, 2345w, 2321w, 1666s, 1601m, 1577w, 1438m, 1416m, 1309s, 1250m, 1238m, 1190w, 1095s, 1071s, 952w, 928m, 910m, 892m, 845m, 833w, 756m, 726m, 678s. ¹H-NMR: 8,15 (br. s, 1 arom. H); 7,75–7,7 (m, 2 arom. H); 7,65–7,6 (m, 2 arom. H); 7,5–7,4 (m, ca. 5 arom. H); 6,43 (s, H–C(2)); 3,67 (s, MeO); 2,65–2,6 (m, 1 H von CH₂); 2,6–1,8 (m, ca. 7 H von 4 CH₂). ¹³C-NMR: 162,2 (s, C=O); 161,2 (s, C(12)); 134,9, 132,6 (2s, 2 arom. C); 131,7, 130,0, 128,9, 128,7, 128,2, 127,4 (6d, 10 arom. CH); 116,6 (s, CN); 90,1, 88,9, 84,3 (3s, C(4), C(5), C(6)); 88,6 (d, C(2)); 54,7 (q, MeO); 41,1, 34,1, 24,9, 22,8 (4t, 4 CH₂). CI-MS: 450 (100, M⁺), 312 (10).

2.2. *Umsetzung mit 1b.* Eine Lsg. von 170,2 mg (1 mmol) **4b** und 221,3 mg (1 mmol) **1b** in 1 ml *p*-Xylol wurde unter N₂ 5 h auf 155° erhitzt. Dabei änderte sich die Farbe von orange nach dunkelbraun; gemäss DC war noch **1b** vorhanden. Deshalb wurden weitere 34 mg (0,2 mmol) **4b** zugegeben, und es wurde weitere 4 h auf 155° erhitzt. Danach war **1b** vollständig umgesetzt (DC). Die Lsg. wurde i. RV. eingeengt und mittels SC (SiO₂, AcOEt/Hexan 1:3) vorgereinigt: 344 mg (88%) Rohprodukt. Die Trennung mittels MPLC (SiO₂, CH₂Cl₂/Hexan) lieferte *trans*-**3b**, *cis*-**3b** und **13b**.

trans-9,9-Dimethyl-2,7-diphenyl-3-oxa-1,6-dithia-8-azaspiro[4.4]non-7-en-4,4-dicarbonitril (*trans*-**3b**). Ausbeute 254 mg (65%). Farblose, amorphe Kristalle. Schmp. 124–126°. IR: 3060w, 3035w, 2976w, 2938w, 2238w, 1599s, 1575m, 1488m, 1467m, 1446s, 1385m, 1374m, 1311m, 1258s, 1226s, 1206m, 1174s, 1126m, 1068vs, 1033s, 1023s, 1006s, 944vs, 910vs, 861m, 765vs, 700vs, 687vs, 671s, 616s. ¹H-NMR: 7,85–7,8 (m, 2 arom. H); 7,6–7,45 (m, 8 arom. H); 6,40 (s, H–C(2)); 1,92, 1,77 (2s, Me₂C). ¹³C-NMR: 161,4 (s, C(7)); 133,3, 132,0

(2s, 2 arom. C); 132,3, 130,5, 129,1, 128,8, 128,3, 127,7 (6d, 10 arom. CH); 112,5, 111,4 (2s, 2 CN); 92,5, 80,4, 74,6 (3s, C(4), C(5), C(9)); 90,6 (d, C(2)); 26,3, 22,8 (2q, Me₂C). ESI-MS: 414 (12, [M + Na]⁺), 392 (100, [M + 1]⁺), 221 (55), 203 (17).

cis-9,9-Dimethyl-2,7-diphenyl-3-oxa-1,6-dithia-8-azaspiro[4.4]non-7-en-4,4-dicarbonitril (cis-3b). Ausbeute 71 mg (18%). Farblos, klebriger Feststoff. IR: 3062w, 3034m, 2985s, 2942w, 2243w, 1608vs, 1578m, 1490m, 1448vs, 1389m, 1366s, 1259vs, 1221m, 1208m, 1175vs, 1125m, 1047vs, 950vs, 857m, 804s, 772m, 767m, 744s, 691vs, 672s, 614s. ¹H-NMR: 7,8–7,7 (m, 2 arom. H); 7,6–7,4 (m, ca. 8 arom. H); 6,58 (s, H–C(2)); 1,89, 1,80 (2s, Me₂C). ¹³C-NMR: 161,9 (s, C(7)); 135,0, 131,9 (2s, 2 arom. C); 132,1, 130,6, 129,0, 128,8, 128,3, 127,5 (6d, 10 arom. CH); 110,9, 110,7 (2s, 2 CN); 91,7, 80,1, 76,3 (3s, C(4), C(5), C(9)); 86,5 (d, C(2)); 27,5, 23,7 (2q, Me₂C). CI-MS: 393 (25), 392 (100, [M + 1]⁺), 306 (13), 279 (20), 254 (18).

9,9-Dimethyl-3,7-diphenyl-1-oxa-4,6-dithia-8-azaspiro[4.4]non-7-en-2,2-dicarbonitril (13b). Ausbeute 10 mg (3%). Farblose, amorphe Kristalle. Schmp. 145–146°. IR: 3065w, 3038w, 2978m, 2927m, 2238w, 1596m, 1579m, 1496w, 1455m, 1378w, 1357m, 1263m, 1208w, 1083s, 1049s, 1003m, 977w, 958m, 947m, 924m, 881m, 805w, 757m, 694s, 679m, 612m. ¹H-NMR: 7,8–7,7 (m, 2 arom. H); 7,65–7,55 (m, 2 arom. H); 7,55–7,4 (m, ca. 6 arom. H); 5,40 (s, H–C(3)); 1,82, 1,51 (2s, Me₂C). ESI-MS: 446 (30), 414 ([M + Na]⁺), 56), 392 (100, [M + 1]⁺), 360 (21), 217 (49), 172 (24).

2.3. *Umsetzung mit 10*. Eine Lsg. von 170,2 mg (1 mmol) **4b** und 166,3 mg (1 mmol) **10** in 1 ml *p*-Xylol wurde unter N₂ 8 h auf 130° erhitzt. Gemäss DC waren keine Edukte mehr vorhanden. Die Lsg. wurde i. RV. eingengt und mittels SC (SiO₂, AcOEt/Hexan 1:50) vorgereinigt: 72 mg (21%) Rohprodukt. Die Trennung mittels MPLC (SiO₂, CH₂Cl₂/Hexan) lieferte **15** und **16**.

2-Phenylspiro[1,3-oxathiolan-4,2-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan]-5,5-dicarbonitril (15). Ausbeute 44 mg (13%). Farblose Kristalle. Schmp. 108–109°. IR: 3037w, 2984w, 2920vs, 2857s, 2238w, 1496w, 1475w, 1457vs, 1356m, 1340w, 1304w, 1288w, 1273w, 1238s, 1226s, 1122m, 1101m, 1062s, 1032vs, 1011s, 987s, 958s, 938m, 920m, 907m, 866w, 818m, 767m, 749s, 735s, 697vs. ¹H-NMR: 7,55–7,35 (m, 5 arom. H); 6,32 (s, H–C(2)); 2,71 (dd, *J* = 14, 3, H–C(1')); 2,61 (dd, *J* = 14, 3, H–C(3')); 2,55–2,45 (m, 2 H); 2,29 (dd, *J* = 14, 3, H–C(7)); 2,18 (dd, *J* = 13, 3, H–C(5')); 2,1–1,8 (m, 8 H). ¹³C-NMR: 135,6 (s, 1 arom. C); 129,9, 128,9, 127,4 (3d, 5 arom. CH); 113,4, 112,6 (2s, 2 CN); 85,5 (d, C(2)); 75,7, 74,9 (2s, C(4), C(5)); 38,4, 37,8, 37,6, 33,65, 33,61 (5t, 5 CH₂); 35,9, 35,1, 26,7, 25,9 (4d, 4 CH). CI-MS: 354 (100, [M + NH₄]⁺), 278 (9), 256 (16).

4-Phenylspiro[1,3-oxathiolan-2,2-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan]-5,5-dicarbonitril (16). Ausbeute 22 mg (7%). Farblose, amorphe Kristalle. Schmp. 128–131°. IR: 3032w, 2919s, 2855m, 2240w, 1654w, 1601w, 1495w, 1471w, 1455m, 1376w, 1350w, 1314w, 1277w, 1233w, 1185w, 1099s, 1058s, 1034m, 985m, 939w, 903m, 874m, 805w, 761m, 720w, 696s. ¹H-NMR: 7,65–7,6 (m, 2 arom. H); 7,5–7,4 (m, 3 arom. H); 5,01 (s, H–C(4)); 2,59 (br. s, 1 H); 2,3–2,2 (m, 3 H); 2,1–1,7 (m, 10 H). ¹³C-NMR: 130,5, 129,3, 129,0 (3d, 5 arom. CH); 128,9 (s, 1 arom. C); 112,5, 112,3 (2s, 2 CN); 106,9, 75,1 (2s, C(2), C(5)); 61,0 (d, C(4)); 41,3, 40,5, 26,4, 26,0 (4d, 4 CH); 38,0, 37,0, 36,4, 34,2, 33,2 (5t, 5 CH₂). CI-MS: 355 (25), 354 (100, [M + NH₄]⁺), 337 (23, [M + 1]⁺), 281 (14), 256 (33).

2.4. *Umsetzung mit 11*. In einem Bombenrohr (Länge: 6 cm, Durchmesser: 1 cm) wurden 86,2 mg (0,5 mmol) **11** und 85,1 mg (0,5 mmol) **4b**, gelöst in 0,5 ml Toluol, unter Vakuum eingeschmolzen. Dann wurde das Gemisch auf 130° erhitzt, wobei sich die Farbe der Lsg. von rot nach schwarz änderte. Nach 7 h wurde die Lsg. i. RV. eingengt und das Rohprodukt mittels SC (SiO₂, AcOEt/Hexan 1:50) gereinigt. Neben 41 mg (47%) des Eduktes **4b** wurde als einziges Cycloaddukt *1,1,3,3-Tetramethyl-6-phenyl-2-thioxo-7-oxa-5-thiaspiro[3.4]octan-8,8-dicarbonitril (17)* isoliert. Ausbeute 37 mg (22%). Rosarotes, klebriges Öl. IR (CHCl₃): 3095w, 3035w, 2976s, 2928m, 2881w, 2245w, 2238w, 1490m, 1476vs, 1464vs, 1381s, 1369s, 1309vs, 1232s, 1190w, 1154vs, 1107s, 1035vs, 1000s, 940vs, 903m, 881w, 869m, 833w, 690vs. ¹H-NMR: 7,6–7,5 (m, 2 arom. H); 7,5–7,4 (m, 3 arom. H); 6,27 (s, H–C(6)); 1,85 (s, 2 Me); 1,67 (s, Me); 1,44 (s, Me). ¹³C-NMR: 135,1 (s, 1 arom. C); 129,4, 128,9, 126,9 (3d, 5 arom. CH); 114,1, 112,7 (2s, 2 CN); 87,8 (s, C(6)); 76,8, 68,2, 65,2 (3s, C(1), C(3), C(4)); 28,8, 28,6, 25,3, 24,1 (4q, 4 Me).

2.5. *Umsetzung mit 12*. Eine Lsg. von 136,1 mg (0,8 mmol) **4b** und 180,2 mg (0,8 mmol) **12** in 1 ml *p*-Xylol wurde unter N₂ 6 h auf 140–150° erhitzt. Dabei hatten sich die Edukte vollständig umgesetzt. Die Lsg. wurde i. RV. eingengt und mittels SC (SiO₂, CH₂Cl₂/Hexan 1:50) gereinigt: 308 mg (81%) *4-Phenylspiro[1,3-oxathiolan-2,9'-xanthen]-5,5-dicarbonitril 18*. Farblose Kristalle. Schmp. 233° (Zersetzung). IR: 3071w, 3023w, 2881w, 2357m, 2238w, 1595s, 1571m, 1476vs, 1452vs, 1321s, 1309vs, 1250vs, 1214s, 1154m, 1143m, 1101m, 1083s, 1041s, 1000s, 970m, 957m, 910m, 892m, 880m, 865m, 855m, 840m, 785m, 762s, 750vs, 702vs, 690vs. ¹H-NMR: 8,32 (dd, *J* = 8, 1,5, 1 arom. H); 7,82 (dd, *J* = 8, 1,5, 1 arom. H); 7,7–7,1 (m, ca. 10 arom. H); 6,99 (s, H–C(4)). ¹³C-NMR: 152,5, 151,7 (2s, 2 arom. C); 134,4, 131,1, 130,9 (3s, 3 arom. C); 131,6, 131,5, 130,7, 130,3, 130,1, 129,5, 129,1, 127,2, 126,3, 123,8 (10s, 13 arom. CH); 110,6, 109,8 (2s, 2 CN); 87,2 (d, C(4)); 81,8, 68,3 (2s, C(2), C(5)). CI-MS: 384 (27), 383 (100, [M + 1]⁺).

Tabelle. Kristallographische Daten für die Verbindungen cis-3, 13a, 14, 15 und 18

	13a	14	15	18
Kristallisiert aus	CH ₂ Cl ₂ /MeOH	CH ₂ Cl ₂ /MeOH	CH ₂ Cl ₂ /Hexan	EtOAc
Empirische Formel	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O ₂ S	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O ₂ S	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	C ₂₃ H ₁₄ N ₂ O ₂ S
Formelgewicht	417,54	450,57	336,45	382,43
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallform	Plättchen	Plättchen	Prismen	Prismen
Kristallgrösse [mm]	0,17 × 0,43 × 0,50	0,17 × 0,45 × 0,45	0,33 × 0,40 × 0,45	0,18 × 0,22 × 0,48
Temp. [K]	173(1)	173(1)	173(1)	293(1)
Kristallsystem	triclin	monoclin	triclin	triclin
Raumgruppe	P1	P2 ₁ /c	P1	P1
Z	2	4	4	4
<i>Gitterparameter</i>				
Zahl der zentrierten Reflexe	25	25	25	25
Bereich [°]	39 < 2θ < 40	37 < 2θ < 40	39 < 2θ < 40	38 < 2θ < 40
a [Å]	11,082(1)	22,708(2)	12,054(3)	11,962(2)
b [Å]	12,305(2)	7,454(3)	14,302(5)	22,108(4)
c [Å]	8,133(2)	12,237(2)	10,155(6)	6,927(1)
α [°]	108,06(1)	90	90,30(4)	96,66(1)
β [°]	101,30(1)	91,739(9)	91,90(3)	90,02(2)
γ [°]	91,70(1)	90	103,37(2)	98,38(2)
V [Å ³]	1029,1(3)	2070,4(8)	1702(1)	1799,8(6)
Ber. Dichte [g cm ⁻³]	1,347	1,339	1,313	1,411
Linearer Absorptionskoeffizient				
μ(MoK _α) [mm ⁻¹]	0,278	0,276	0,199	0,202
2θ _{max} [°]	60	55	55	55
'Scan mode'	ω/2θ	ω	ω/2θ	ω/2θ
Zahl der gemessenen Reflexe	6230	5346	8118	8594
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	5945	4746	5093	8205
Zahl der verwendeten Reflexe (I > 2σ(I))	4781	3668	3721	5187
Zahl der Variablen	338	338	368	618
R	0,0424	0,0392	0,0488	0,0536
R _w ^{a)} (1/w = σ ² (F _o) + (0,005F _o) ²)	0,0421	0,0402	0,0464	0,0487
'Goodness of fit'	2,221	1,778	2,300	2,023
Sekundärer Extinktionskoeffizient	–	–	1,7 × 10 ⁻⁶	9,3 × 10 ⁻⁷
Final Δ _{max} /σ	0,001	0,0003	0,0006	0,0007
Δρ(max, min) [e Å ⁻³]	0,44, -0,35	0,27, -0,25	0,61, -0,34	0,33, -0,31

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

3. Röntgen-Kristallstrukturbestimmungen von **cis-3a**, **13a**, **14**, **15** und **18** (s. Tab. und Fig. 1–3)⁷⁾. Die Intensitätsmessungen wurden auf einem Rigaku AFC5R-Diffraktometer mit MoK α -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0,71069$ Å) und einem '12-kW rotating anode generator' durchgeführt. Die Intensitäten der Reflexe wurden Korrekturen für Lorentz- und Polarisationsfaktoren, aber nicht für Absorption, unterzogen. Die Struktur-Aufklärung mit direkten Methoden erfolgte mit dem Programmsystem SHELXS86 [35]. 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. Im Falle von **15** und **18** wurde eine Korrektur für sekundäre Extinktion angebracht. Die kristallographischen Daten sind in der Tabelle, die Molekülstrukturen in den Fig. 1–3 wiedergegeben.

Die neutralen Streufaktoren für die schwereren Atome wurden aus [36a] entnommen, diejenigen für H-Atome aus [37]. In F_c wurden anomale Dispersionseffekte berücksichtigt [38]; die Werte für f' und f'' stammen aus [36b]. Alle Berechnungen wurden unter Benützung des TEXSAN Software Pakets [39] durchgeführt.

In Verbindung **cis-3a** nimmt jeder 5gliedrige Ring eine 'envelope'-Konformation ein, wobei für die beiden heterocyclischen Ringe C(4) bzw. C(5) die 'Klappe' bildet; beim Cyclopentan-Ring ist C(9) die 'Klappe'. Auch in **13a** und **14** liegen alle 5gliedrigen Ringe in der 'envelope'-Konformation vor, wobei jeweils S(1) im Oxathiolan-Ring und C(5) im Thiazol-Ring sowie C(9) für den Cyclopentan-Ring die 'Klappe' bildet. In der asymmetrischen Einheit von **15** befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die sich signifikant in der Konformation des 1,3-Oxathiolan-Ringes unterscheiden. In Molekül A bildet das spiro-C(5)-Atom die 'Klappe' der 'envelope'-Konformation, während dies im Molekül B C(34) mit den beiden CN-Gruppen ist (entspricht C(4) in Molekül A). Die beiden Klappen zeigen zudem in unterschiedliche Richtung. Auch in Verbindung **18** sind zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit, die aber keine signifikanten Unterschiede in ihren Konformationen aufweisen. Der 1,3-Oxathiolan-Ring weist wiederum die 'envelope'-Konformation auf mit C(2) als 'Klappe'.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604, 742; *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 2421; *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 403.
- [2] R. Huisgen, R. Grashey, J. Sauer, in 'The Chemistry of Alkenes', Ed. S. Patai, Interscience, New York, 1964, S. 739; G. Bianchi, C. De Micheli, R. Gandolfi, in 'The Chemistry of Functional Groups, Suppl. A, The Chemistry of Double-bonded Functional Groups', Part 1, Ed. S. Patai, Wiley, London, 1977, S. 369; A. Padwa, Ed., '1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry', Wiley, New York, 1984; A. Padwa, in 'Comprehensive Organic Synthesis', Eds. B. M. Trost und I. Fleming, Pergamon Press, Oxford, 1990, Vol. 4, S. 1069.
- [3] R. Huisgen, in 'Advances in Cycloaddition', Ed. D. P. Curran, Jai Press Inc., London, 1988, Vol. 1, S. 1; R. Huisgen, 'The Adventure Playground of Mechanisms and Novel Reactions', American Chemical Society, Washington, 1994.
- [4] R. Huisgen, X. Li, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4185; R. Huisgen, E. Langhals, *ibid.* **1989**, *30*, 5369; R. Sustmann, W. Sicking, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9679.
- [5] 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.
- [6] H. Heimgartner, *Croatia Chem. Acta* **1984**, *59*, 237; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1991**, *58*, 281.
- [7] Th. Büchel, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 534.
- [8] P. Wipf, R. Prewo, J. H. Bieri, G. Germain, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1177.
- [9] N. Bozhkova, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 825.
- [10] S. Pekcan, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1673.
- [11] J. Shi, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1903; G. Mlostoń, J. Romański, A. Linden, H. Heimgartner, *ibid.* **1995**, *78*, 1067.
- [12] M. Kägi, A. Linden, H. Heimgartner, G. Mlostoń, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1715; M. Kägi, G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, *ibid.* **1994**, *77*, 1299.
- [13] 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.

⁷⁾ Kristallographische Daten (ausgenommen Strukturdaten) wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre als Supplementary Publication No. CCDC-10/49 deponiert. Kopien der Daten können kostenlos beim Direktor des CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, bezogen werden (Fax: + 44(0)1223 33 60 33 oder E-Mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

- [14] M. Kägi, A. Linden, G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 855.
- [15] G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, *Polish J. Chem.* **1997**, *71*, 32.
- [16] A. Gebert, geplante Dissertation, Universität Zürich.
- [17] G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1386.
- [18] A. Padwa, in 'Comprehensive Organic Synthesis', Eds. B. M. Trost und I. Fleming, Pergamon Press, Oxford, 1990, Vol. 4, S. 1089 ff.; *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 22, und dort zit. Lit.
- [19] M. Hojo, N. Ishibashi, A. Hosomi, *Synlett* **1996**, 234.
- [20] R. Huisgen, S. Sustmann, *Heterocycles* **1976**, *5*, 141.
- [21] J. J. Pommert, A. Robert, *Tetrahedron* **1973**, *27*, 2984.
- [22] a) P.-C. Tromm, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 2071; b) D. Obrecht, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *ibid.* **1982**, *65*, 1825; C. Jenny, H. Heimgartner, *ibid.* **1986**, *69*, 374.
- [23] J. W. Greidanus, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 3530.
- [24] A. P. Krapcho, D. R. Rao, M. P. Silvon, B. Abegaz, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3885.
- [25] B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson, S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, *87*, 223.
- [26] C. K. Johnson, 'ORTEP II, Report ORNL-5138', Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1976.
- [27] G. Mlostoń, J. Romański, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 230.
- [28] M. Kägi, geplante Dissertation, Universität Zürich.
- [29] A. Dahmen, H. Hamberger, R. Huisgen, V. Markowski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1192; V. Markowski, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4643.
- [30] A. Robert, J. J. Pommert, A. Foucaud, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 2085; A. Robert, J. J. Pommert, E. Marchand, A. Foucaud, *ibid.* **1973**, *29*, 436.
- [31] G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1298.
- [32] R. Huisgen, C. Fulka, I. Kalwinski, X. Li, G. Mlostoń, J. Rodriguez Moran, A. Pröbstl, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 511.
- [33] P.-C. Tromm, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 2287.
- [34] V. Oremus, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1500.
- [35] G. M. Sheldrick, 'SHELXS86', *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [36] 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.
- [37] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175.
- [38] J. A. Ibers, W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 781.
- [39] 'TEXSAN Single Crystal Structure Analysis Software, Version 5.0', Molecular Structure Corporation, The Woodlands, Texas, 1989.