

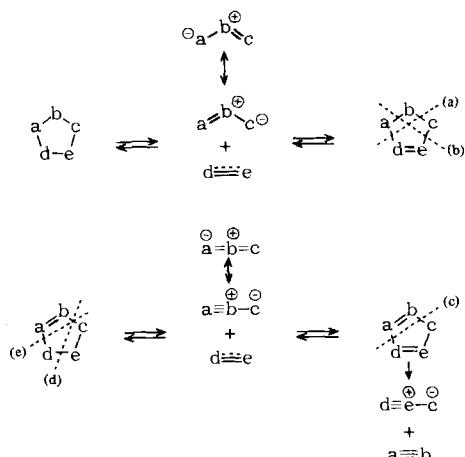
# 1,3-Dipolare Cycloreversionen

Von Giorgio Bianchi, Carlo De Micheli und Remo Gandolfi<sup>[\*]</sup>

Die 1,3-dipolare Cycloreversion ist ein allgemeines Schema, nach welchem fünfgliedrige heterocyclische Systeme in eine 1,3-dipolare Spezies und ein Dipolarophil zerfallen. Der vorliegende Aufsatz befaßt sich mit Cycloreversionen, die zu oktettstabilisierten 1,3-Dipolen führen. Die Reaktion kann thermisch, photochemisch oder durch Elektronenstoß ausgelöst werden. In diesem Aufsatz werden die bisher publizierten Ergebnisse kritisch gesichtet, und das synthetische Potential der Reaktion wird herausgestellt; darüber hinaus soll er zum Studium der noch offenen mechanistischen Fragen anregen.

## 1. Allgemeines

Seit *Huisgen* Anfang der sechziger Jahre das allgemeine Konzept der 1,3-dipolaren Cycloaddition entwickelte<sup>[1]</sup>, hat eine wachsende Zahl von Arbeitsgruppen eine Fülle von Beobachtungen auf diesem Gebiet zusammengetragen<sup>[2-11]</sup>. Dabei wurden immer häufiger auch Beispiele für die Umkehr der [3+2]-Cycloaddition gefunden, d. h. für die 1,3-dipolare Cycloreversion [5→3+2]<sup>[12]</sup>. In Schema 1 ist die Cycloaddition von Dipolarophilen an oktettstabilisierte<sup>[1]</sup> 1,3-Dipole des Allyl- und des Propargyl-Allenyl-Typs<sup>[13]</sup> sowie die Retro-Reaktion allgemein formuliert.



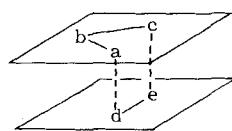
Schema 1. Zusammenstellung von 1,3-dipolaren Cycloadditionen und Cycloreversionen. Oben: Reaktionen mit 1,3-Dipolen des Allyl-Typs; unten: Reaktionen mit 1,3-Dipolen des Propargyl-Allenyl-Typs. Im oben links gezeichneten Edukt sind a priori alle [5→3+2]-Fragmentierungen möglich. (a)-(e) siehe Text.

Häufig führt die Reaktionsfolge [3+2]-Cycloaddition/[3+2]-Cycloreversion nicht zu den ursprünglichen Reaktanden, sondern zu einem anderen 1,3-Dipol-/Dipolarophil-Paar. Dies ist immer dann der Fall, wenn Cycloaddukte nach den in Schema 1 angegebenen Möglichkeiten (a)-(e) fragmentieren („1,3-Dipol-Metathese“)<sup>[14]</sup>. Dieser Aufsatz beschränkt sich auf Cycloreversionen, bei denen lediglich zwei  $\sigma$ -Bindungen eines heterocyclischen Systems unter Bildung einer oktettstabilisierten 1,3-dipolaren Spezies und eines Di-

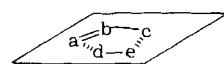
polarophils geöffnet werden, das eine Doppel- oder Dreibindung enthält. Cycloreversionen, die zu Vinylcarbenen, Vinylazenen, Ketocarbenen, Ketoazenen usw. sowie zu Gleichgewichten des Typs Azido-azomethine  $\rightleftharpoons$  Tetrazole, Diazo-azomethine  $\rightleftharpoons$  Triazole führen<sup>[15-19]</sup>, werden nicht berücksichtigt.

Cycloreversionen werden thermisch, photochemisch oder durch Elektronenstoß ausgelöst.

Thermisch induzierte Cycloreversionen (aus dem Grundzustand) sind vom Gesichtspunkt der Orbitalsymmetrie als suprafaciale Prozesse bezüglich beider Fragmente erlaubt<sup>[20]</sup>, wobei ein aromatischer Übergangszustand (*Hückel*)<sup>[21]</sup> durchlaufen wird. Bei diesem konzertierten Prozeß vom Typ  $[\sigma_s^2 + \sigma_s^2 + \omega_s^2]$  können die beiden  $\sigma$ -Bindungen bis zum gewissen Grad nichtsynchrone geöffnet werden. Experimentelle Hinweise für einen derartigen Mechanismus wurden bei anionischen Cycloreversionen sowie bei Nitril-iminen und Aziden gefunden (siehe Abschnitt 2, 4 bzw. 6); in anderen Fällen werden Zweistufenmechanismen unter Durchlaufen von Zwitterionen (Diazoalkane, siehe Abschnitt 7) oder Dieradikalen (Carbonyl-oxide, siehe Abschnitt 12) vorgeschlagen. Wie für die [3+2]-Cycloaddition<sup>[13,22]</sup> halten wir auch für die 1,3-dipolare Cycloreversion einen konzertierten Reaktionsverlauf für den plausibelsten, speziell für Prozesse, bei denen Edukte und Produkte im Gleichgewicht stehen. Die Geometrie des Übergangszustandes kann entsprechend der Natur der 1,3-dipolaren Spezies variieren. Die Ergebnisse von ab-initio-MO-Rechnungen<sup>[23]</sup> stützen bei Reaktionen, an denen 1,3-Dipole vom Allyl-Typ beteiligt sind, den von *Huisgen* vorgeschlagenen Übergangszustand (1), in welchem die beiden Fragmente in zwei parallelen Ebenen angeordnet sind; bei 1,3-Dipolen des Propargyl-Allenyl-Typs sprechen die Resultate des gleichen Rechenverfahrens dagegen für den Übergangszustand (2), in dem alle beteiligten Atome in einer Ebene liegen<sup>[24]</sup>.



(1)



(2)

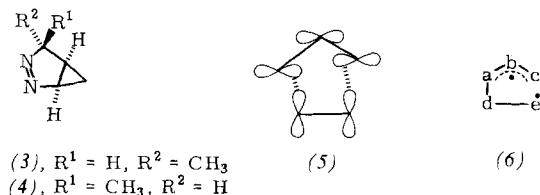
Die überwiegende Anzahl der photochemisch ausgelösten Cycloreversionen findet aus einem angeregten Singulettzustand statt<sup>[25-29]</sup>. Für einige dieser Prozesse ist ein stereospezifischer Verlauf nachgewiesen worden<sup>[27,30-32]</sup>. Fehlende Stereospezifität könnte auf einer nachträglichen Photoisomerisierung der Primär-Fragmente beruhen<sup>[29,31]</sup>. Da bisher kei-

[\*] Dr. G. Bianchi, Dr. R. Gandolfi

Istituto di Chimica Organica, Università di Pavia  
Via Taramelli 10, I-27100 Pavia (Italien)

Dr. C. De Micheli  
Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica, Università di Milano  
Viale Abruzzi 42, I-20100 Milano (Italien)

ne angeregten Fragmente nachgewiesen wurden, wird allgemein angenommen, daß die Folgereaktionen photochemisch erzeugter 1,3-Dipole aus einem thermisch äquilibrierten Grundzustand stattfinden<sup>[25, 33, 34]</sup>. Die Effizienz dieser Reaktionen in Lösung ist unterschiedlich; in Spezialfällen wie bei der N<sub>2</sub>-Abspaltung aus (3) und (4) (313 nm, Pentan) wurden recht hohe Quantenausbeuten ( $\phi$ ) erreicht (0.75 bzw. 0.53)<sup>[30]</sup>.

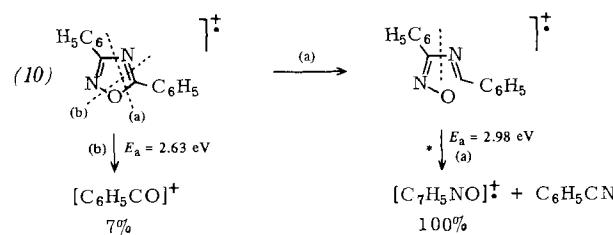


Einfache Orbitalsymmetrie-Betrachtungen nach Woodward-Hoffmann würden für einen Zerfall aus einem angeregten Singulettzustand fordern, daß eines der Bruchstücke, wie in (5) angedeutet, antarafacial reagiert. Diese Anordnung ist sterisch ungünstig. Es gibt jedoch keinen zwingenden experimentellen Beweis für einen derartigen Übergangszustand. Einige Autoren haben deshalb einen Verlauf über Diradikale (6) als mechanistische Alternative diskutiert<sup>[35, 36]</sup>. Dies entspräche einer Reaktion vom Typ G<sub>R</sub> (nach der Dougherty-Klassifikation), wobei das System von der Hyperfläche des angeregten Zustands (S<sub>1</sub>) auf die des Grundzustands (S<sub>0</sub>) übergeht. Beim Diradikal, bei dem die beiden Hyperflächen einander berühren, ist an der Schnittstelle (nach Born-Oppenheimer) ein direkter Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand möglich<sup>[37]</sup>. Bei stereospezifischen Cycloreversionen sollte auch die Reaktion von „heißen Molekülen“ im elektronischen Grundzustand berücksichtigt werden. Diese entstehen aus einem elektronisch angeregten Zustand durch strahlungslose Übergänge. Diese Art von Reaktionen wird im allgemeinen in kondensierter Phase für vernachlässigbar gehalten, weil die Überschußenergie in den Schwingungsfreiheitsgraden sehr rasch abgegeben wird. Diese Reaktion könnte jedoch dann zum Zuge kommen, wenn die Überschußenergie auf die zu öffnende Bindung konzentriert ist und sich die Kerne im Moment des Born-Oppenheimer-Übergangs in Richtung der Fragmentierung bewegen<sup>[38, 39]</sup>. Beispiele für solche Reaktionen über einen „heißen Grundzustand“ sind bekannt<sup>[39, 40]</sup>.

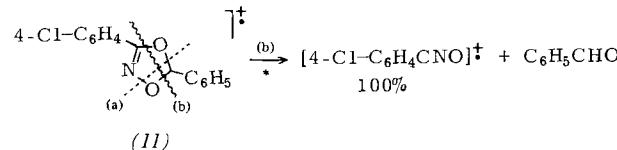
Bei den meisten thermisch und photochemisch ausgelösten Cycloreversionen werden kleine, thermodynamisch stabile

Moleküle wie CO<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub> cycloeliminiert. Der Gewinn an Konjugationsenergie und die Verminderung ungünstiger sterischer Wechselwirkungen beim Übergang vom Addukt zu den Fragmenten werden im allgemeinen als wichtigste Triebkraft für eine Cycloreversion angesehen (siehe Schema 2)<sup>[41]</sup>.

Für elektronenstoß-induzierte 1,3-dipolare Cycloreversionen gibt es zahllose Beispiele; diese Fragmentierung tritt bei den meisten fünfgliedrigen Heterocyclen im Massenspektrometer ein. Eine sehr detaillierte mechanistische Untersuchung dieses Reaktionstyps führten Selva et al. an 3,5-Diaryl-1,2,4-oxadiazolen durch<sup>[42]</sup>. Das aus (10) erzeugte Radikalion [C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO]<sup>±</sup> eines 1,3-Dipols reagiert in untergeordnetem Maße zu Benzonitril-oxid und hauptsächlich zu Phenylisocyanat, dem Umlagerungsprodukt des 1,3-Dipols<sup>[42a, b, 43]</sup>. Für den zum Basispeak [C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO]<sup>±</sup> führenden Zerfallsprozeß (a) wurde eine höhere Aktivierungsenergie bestimmt ( $E_a$  = Erscheinungspotential – Ionisierungspotential) als für den Zerfallsweg (b), der das Fragment [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO]<sup>+</sup> ergibt.



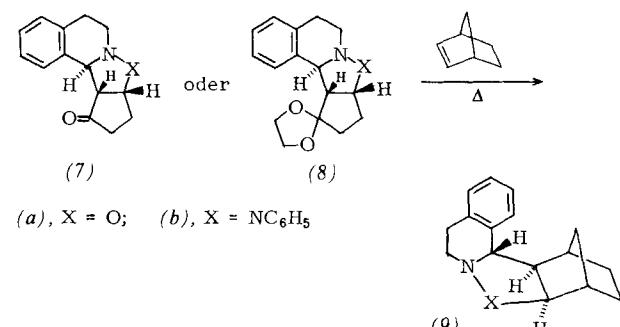
Diese Befunde wurden von den Autoren als Hinweis auf einen mehrstufigen Zerfall interpretiert, in welchem der primäre Bruch der C–O-Bindung [Weg (a)] weniger Energie benötigt als Prozeß (b)<sup>[42c, f]</sup>. Außerdem fanden die Autoren, daß der Zerfallsmechanismus stark vom Substitutionsmuster abhängt; sie konnten sowohl synchrone als auch mehrstufige Zerfallsreaktionen nachweisen<sup>[42d]</sup>. Darüber hinaus verhalten sich einige Heterocyclen bei der Thermolyse und bei Elektronenbeschuß völlig verschieden. Das 1,4,2-Dioxazolin (11) zerfällt thermisch ausschließlich nach Weg (a), im Massenspektrometer überwiegt dagegen der Zerfall nach Weg (b)<sup>[44]</sup>.



## 2. 1,3-Anionische Cycloreversionen

Eine 1,3-anionische Cycloreversion ist besonders dann begünstigt, wenn im entstehenden Allyl- oder Propargyl-Allynl-Fragment das zentrale Kohlenstoffatom von einem oder zwei elektronegativen Atomen wie Sauerstoff oder Schwefel flankiert ist<sup>[5, 45]</sup>. Die negative Ladung ist dann im dreiatomigen anionischen Fragment, wo sie über beide Enden verteilt ist, besser stabilisiert als im fünfatomigen cyclischen Anion, wo sie sich hauptsächlich am zentralen C-Atom befindet.

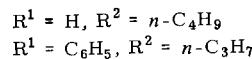
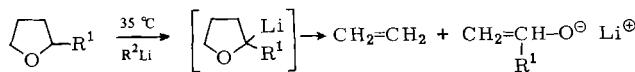
Bei langsam verlaufenden Metallierungen mit *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li in Tetrahydrofuran wird häufig eine Cycloreversion beobachtet. Diese für Tetrahydrofuran-derivate charakteristische Reaktion ist eine präparativ wertvolle Synthesemethode für



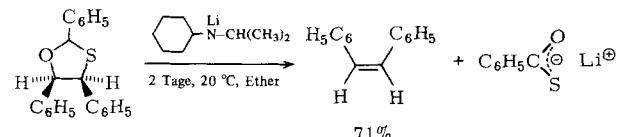
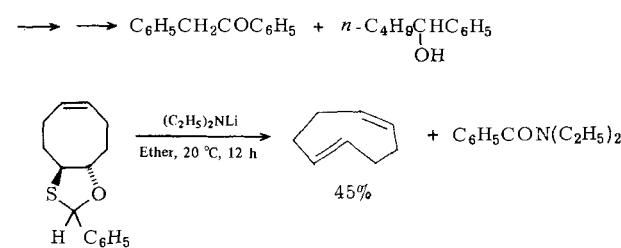
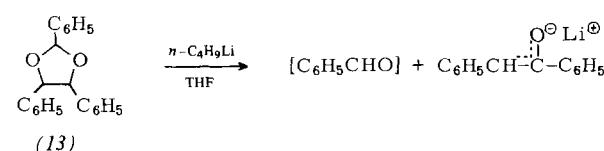
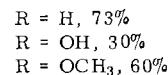
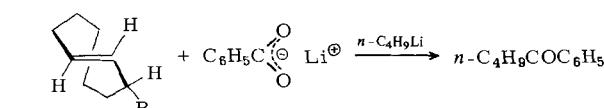
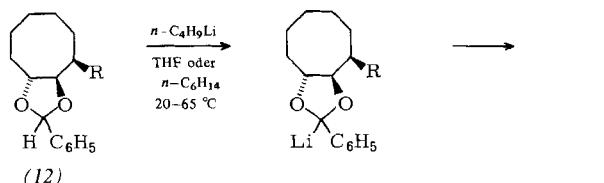
Schema 2. Zum Gewinn an Konjugationsenergie bei der Cycloreversion von (7) und (8).

- (7a) → (9a), 9 h / 80 °C / Benzol 92% Ausbeute  
 (8a) → (9a), 100 h / 110 °C / Toluol 10% Ausbeute  
 (7b) → (9b), 100 h / 140 °C / Xylool 52% Ausbeute  
 (8b) 100 h / 140 °C / Xylool keine Reaktion

Enolate<sup>[46-48]</sup>. Die oben genannte und alle übrigen baseinduzierten Fragmentierungen verlaufen über die Stufe eines Anions, die durch Abspaltreaktionen und kinetische Messungen



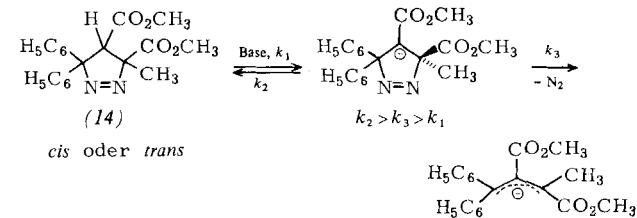
gesichert ist. Die eigentliche Cycloreversion schließt sich an. Dieses mechanistische Konzept liegt der Umwandlung von cyclooctan-anellierten 2-Phenyl-1,3-dioxolanen (12) in *trans*-Cyclooctene zugrunde, die auf diesem Wege in guten Ausbeuten zugänglich sind<sup>[50,51]</sup>. Jedoch ist dieser Reaktionstyp, wie für die Fragmentierung von (13) gezeigt, nicht allgemein anwendbar<sup>[50]</sup>. Mit 1,3-Oxathiolanen anstelle der 1,3-Dioxolane kann der ungewollte Reaktionsverlauf vermieden werden. Dies wurde durch den einfachen Zugang zum hochgespannten *cis,trans*-1,5-Cyclooctadien und zu *cis*-Stilben eindrucksvoll belegt<sup>[52]</sup>. Die Produkte ent-



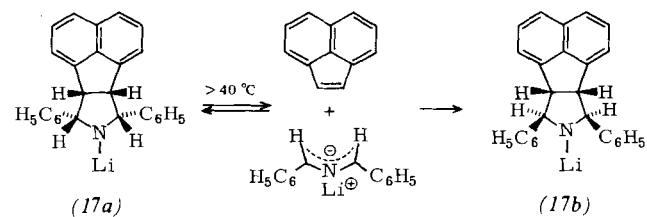
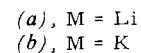
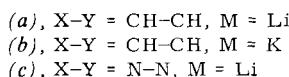
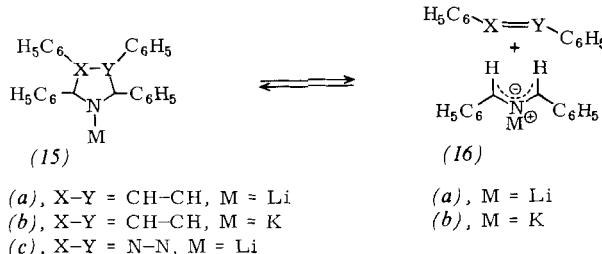
halten jedoch Spuren von *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien bzw. *trans*-Stilben.

Die Autoren legen sich nicht fest, ob die Isomere bei der Cycloreversion oder erst nachträglich entstehen. Wäre die letztere Annahme korrekt, so spräche dies für einen konzentrierten Reaktionsverlauf. Den gleichen Mechanismus schlug Huisgen für die baseinduzierte Cycloeliminierung von Stick-

stoff aus *cis*- und *trans*-(14) vor (Natriumhydrid in Dimethylformamid bei Raumtemperatur oder Natriumtriphenylmethanid in Tetrahydrofuran bei  $\geq -40^\circ\text{C}$ ). Diese Reaktion verläuft mehr als  $10^{12}$  mal schneller als der thermische Zerfall von (14) (bei  $>100^\circ\text{C}$ ), der über eine Trimethylen-Spezies zu Cyclopropanen führt<sup>[49]</sup>.

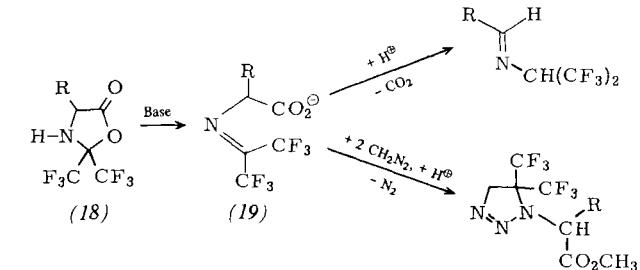


Beispiele für mobile Gleichgewichte Addukt  $\rightleftharpoons$  Addenden sind für das 1,3-Diphenyl-2-azaallyl-Anion (16) und mehrere Dipolarophile bekannt. So ergibt Verbindung (16a) mit Azobenzol bei  $20^\circ\text{C}$  das Cycloaddukt (15c) in hoher Ausbeute, welches ab ca.  $60^\circ\text{C}$  wiederum im Gleichgewicht mit den Reaktanden steht<sup>[51]</sup>. Der Befund, daß (15b) leichter als (15a) einer Cycloreversion unterliegt, weist auf die Bedeutung des Metalls für den Zerfallsprozeß hin<sup>[51]</sup>. Das unterschiedliche Verhalten wurde auf die „hart-hart“-Wechselwirkung zwischen dem Lithiumion und dem Anion in (15a) sowie auf die „weich-weich“-Wechselwirkung zwischen dem Kaliumion und dem delokalisierten Anion (16) zurückgeführt<sup>[45]</sup>. Die



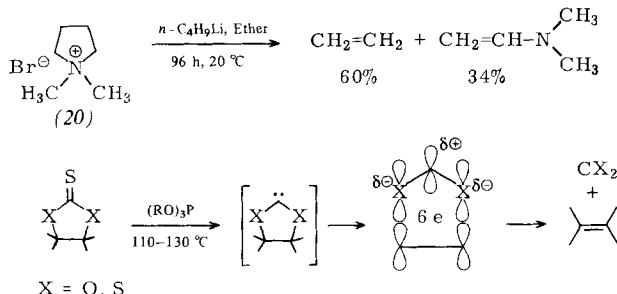
quantitative Umwandlung des „*endo*“-Addukts (17a) in das stabile „*exo*“-Isomer (17b) wird durch Cycloreversion mit anschließender Cycloaddition erklärt. Triebkraft der Reaktion sollte die Verminderung ungünstiger sterischer Wechselwirkungen sein<sup>[51]</sup>.

Die basekatalysierten Fragmentierungen von 5-Acyl-2-isoxazolinien<sup>[53]</sup>, 3-Acyl- und 5-Acyl-isoxazolidinen<sup>[54,55]</sup> und

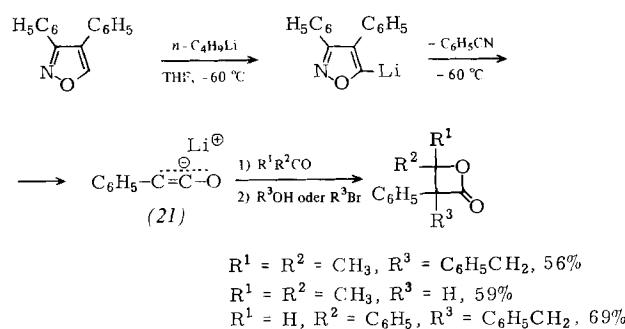


von 5-Oxazolidonen (18)<sup>[56]</sup> sind Beispiele für mehrstufige Cycloreversionen. Die Zwischenstufe (19) konnte mit Diazomethan abgesangen werden.

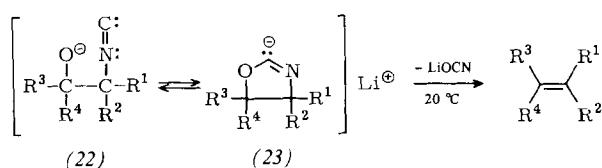
Die zu Alkenen führenden baseinduzierten Fragmentierungen von cyclischen Ammonium- (20)<sup>[57]</sup> und Sulfonium-Ionen<sup>[58]</sup> sowie die stereospezifischen Cycloeliminierungen von CO<sub>2</sub> bzw. CS<sub>2</sub> bei der Reaktion von 1,3-Dioxolan- bzw. 1,3-Dithiolan-2-thionen mit Trialkylphosphiten<sup>[59]</sup> gehören gleichfalls in die Klasse der anionischen Cycloreversionen, obwohl das resultierende 4 $\pi$ -Fragment ladungsneutral ist.



Cycloreversionen, bei denen Heteropropargyl-Allenyl-Anionen entstehen, wurden bisher seltener beobachtet<sup>[60–63]</sup>. Die Reaktion von 3,4-Diphenyloxazol mit starken Basen ermöglichte die erste Synthese des Inolat-Ions (21), das zu hochsubstituierten  $\beta$ -Lactonen umgesetzt wurde<sup>[62]</sup>.



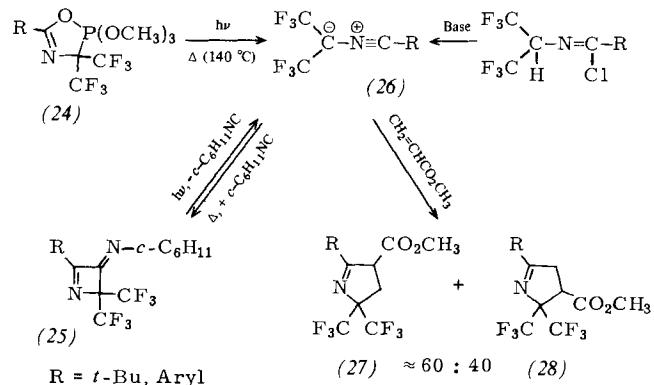
Oxazolinyl-Anionen (23) stehen mit 2-Isocyanalkoxiden (22) im Gleichgewicht; sie sind durch Umsetzung von lithierten Alkylisocyaniden und Aldehyden oder Ketonen bei –70 °C bequem zugänglich. Ist einer der Substituenten eine Vinyl- oder Phenylgruppe, so liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Olefins; die Fragmentierung verläuft stereospezifisch<sup>[61]</sup>.



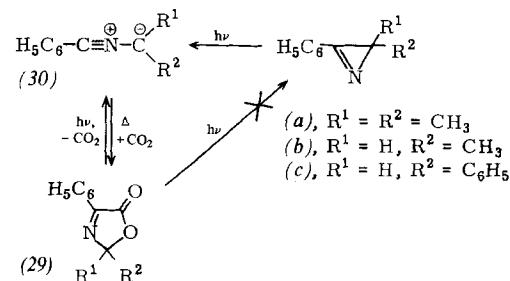
### 3. Nitril-ylide

Die nicht isolierbaren Nitril-ylide (26) lassen sich bequem durch Thermolyse oder Photolyse von 1,4,2 $\lambda^5$ -Oxazaphospholinen (24) unter Cycloeliminierung von Phosphorsäure-trimethylester oder durch eine photochemisch ausgelöste Cycloreversion aus 1-Azetinen (25) unter Freisetzung von Iso-

cyaniden erhalten<sup>[33]</sup>. Diese Reaktion von (25) ist eine der wenigen bekannten [4→3+1]-Cycloreversionen. Das beim Abfangen von (26) mit Acrylsäuremethylester beobachtete Verhältnis der Regioisomere (27) und (28) war unabhängig von der Provenienz der 1,3-dipolaren Spezies<sup>[33]</sup>. Dies legt nahe, daß die photochemisch erzeugten Nitril-ylide (26) nicht aus einem elektronisch angeregten Zustand reagieren.

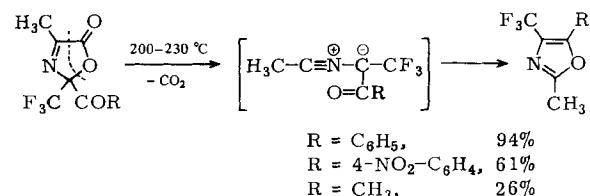
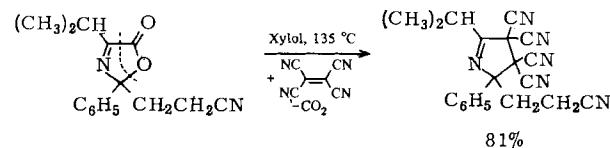


Padwa et al. konnten zeigen, daß die Photoeliminierung von Kohlendioxid aus 3-Oxazolin-5-onen (29)<sup>[25, 64, 65]</sup> aus einem angeregten Singulettzustand erfolgt: Die Reaktion wird nicht durch Piperylen (Triplet-Löscher), jedoch durch Xanthan (Triplet-Sensibilisator) unterdrückt; dabei absorbierte Xanthan mehr als 98% des eingestrahlten Lichts<sup>[25]</sup>. Die Nitril-ylide (30) ließen sich von elektronenarmen CC-Doppel- und -Dreifachbindungssystemen als 1-Pyrroline<sup>[25]</sup> bzw. Pyrrole<sup>[65]</sup> abfangen. Bei unendlich großer Dipolarophilkonzentration (Acrylnitril) beträgt die Quantenausbeute für die Reaktion von (29a) bei 253.7 nm 0.30. Obwohl Cycloadditionen

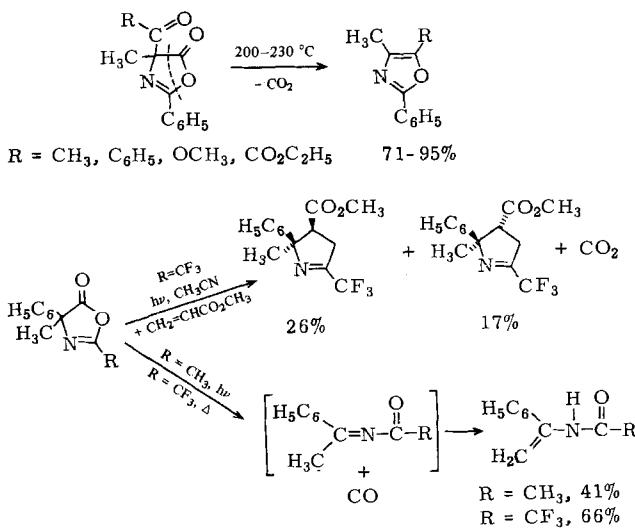


mit photochemisch aus 2H-Azirinen erzeugten Nitril-yliden (30) gleiche Regioisomerenverhältnisse liefern wie die aus (29) freigesetzten Nitril-ylide sind Azirine nicht Zwischenstufe der Umwandlung (29)→(30)<sup>[25]</sup>.

Zahlreiche trisubstituierte 3-Oxazolin-5-one reagieren beim Erhitzen unter Cycloreversion und spalten CO<sub>2</sub> ab<sup>[66–69]</sup>.



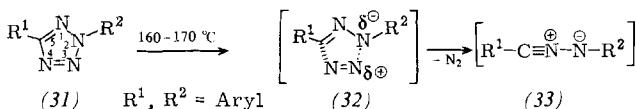
Beispiele für photochemisch<sup>[36]</sup> und thermisch<sup>[66, 67]</sup> induzierte CO<sub>2</sub>-Eliminierungen sind auch bei trisubstituierten 2-Oxazolin-5-onen bekannt. Dabei ist die 1,3-dipolare Cycloreversion nicht die einzige Zerfallsmöglichkeit dieser Verbindungen: In einigen Fällen wurde auch eine [5→4+1]-Cycloreversion unter CO-Abspaltung beobachtet<sup>[36, 68]</sup>.



Ein Zerfall in Nitril-ylid und ein C—S-Fragment wurde im Massenspektrum von 2,4-Dimethyl-2-thiazolin nachgewiesen<sup>[70]</sup>.

#### 4. Nitril-imine

Einen einfachen Zugang zu Nitril-iminen (33)<sup>[1, 2]</sup> bietet die Thermolyse<sup>[34, 71-73]</sup> und die Photolyse<sup>[34, 73, 74]</sup> von 2,5-Diaryltetrazolen (31). Die thermische Zersetzung von 2,5-Diphenyltetrazol folgt einer Kinetik erster Ordnung und hängt nur wenig von der Solvenspolarität ab; die kinetischen Daten sind:  $E_a = 32.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  und  $\Delta S^\ddagger = -2.6 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ <sup>[71]</sup>. Ein Übergangszustand wie (32), in welchem der



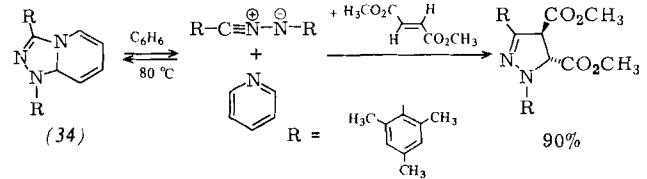
heterolytische Bruch der Bindung N<sup>2</sup>—N<sup>3</sup> weiter vorangeschritten ist als der Bruch der Bindung N<sup>4</sup>—C<sup>5</sup>, wurde von Baldwin et al. aufgrund der Hammettschen  $\rho$ -Werte für 2-Aryl-5-phenyl- (+1.16) und 5-Aryl-2-phenyltetrazol (-0.23) postuliert<sup>[71]</sup>.

Mehrere andere Tetrazole verhalten sich ebenso<sup>[75-80]</sup>. So zerfällt 5-Phenyl-2-(trimethylsilyl)-tetrazol oberhalb von 190 °C<sup>[75]</sup>, 5-Phenyl-2-phthalimidotetrazol bei ca. 80 °C<sup>[76]</sup> und 5-Aryltetrazole oberhalb von 165 °C<sup>[77]</sup> in Nitril-imine. Für die Cycloreversion von 2,5-Diphenyltetrazol in Benzoniitril bei 175 °C wurde eine 38fach größere Reaktionsgeschwindigkeit als für 5-Phenyltetrazol berechnet<sup>[77]</sup>. Für die Fragmentierung von 2-Methyl-5-phenyltetrazol sind höhere Temperaturen notwendig ( $\geq 220$  °C); mit der Stickstoffabspaltung konkurriert als Nebenreaktion eine zweite Cycloreversion (zu Methylazid und Benzonitril)<sup>[78]</sup>.

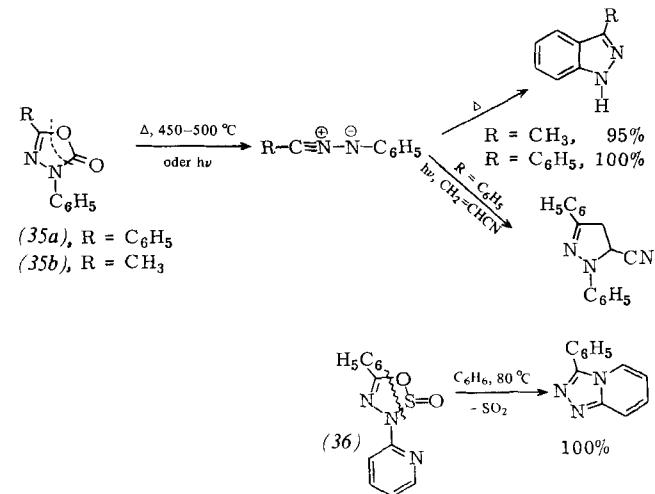
Die experimentellen Fakten der Photoreaktion von 5-Phenyltetrazol<sup>[74]</sup> und 2-Methyl-5-phenyltetrazol<sup>[80]</sup> lassen sich

am besten durch einen 1,3-dipolaren Zerfall erklären, wenn auch für die letztgenannte Verbindung ein anderer Fragmentierungsmechanismus vorgeschlagen wurde.

Dimesitylnitril-imin ergibt mit stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclen wie Pyridin, Chinolin und Isochinolin stabile 1:1-Addukte vom Typ (34)<sup>[81]</sup>, die ihrerseits beim Erhitzen zur Retro-Reaktion befähigt sind. Die dabei freigesetzten Nitril-imine lassen sich mit Dipolarophilen absangen.

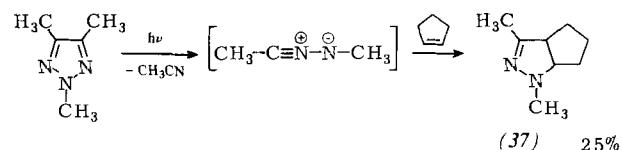


Die Cycloeliminierung von Kohlendioxid aus 1,3,4-Oxadiazol-2-onen (35)<sup>[82, 83]</sup> und von Schwefeldioxid aus 1,2,3,4-Oxathiadiazol-S-oxiden (36)<sup>[85]</sup> ist von präparativem Interesse. 2,4-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol-2-on (35a) ist bis etwa 300 °C recht stabil<sup>[84]</sup>, kann jedoch durch Vakuum-Blitzther-



molysen bei 500 °C nahezu quantitativ in 3-Phenylindazol umgewandelt werden<sup>[82]</sup>. Im Gegensatz zu ihrer Thermostabilität ergibt Verbindung (35a) bei Belichtung in wasserfreiem Ethylacetat in Gegenwart von Dipolarophilen in glatter Reaktion Cycloaddukte an Diphenylnitril-imin<sup>[83]</sup>.

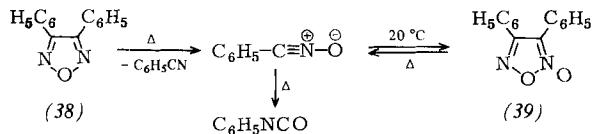
Analog kann bei der Photolyse von 2,4,5-Trimethyl-2H-1,2,3-triazol in Ether (Vycor-Filter) in Gegenwart von überschüssigem Cyclopenten das Addukt (37) neben Acetonitril isoliert werden<sup>[28]</sup>. Unter den gleichen Bedingungen setzte sich das Triphenylderivat nicht um<sup>[28]</sup>.



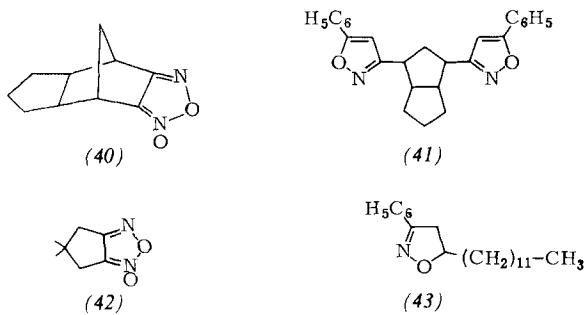
Bei einigen Heterocyclen, die das Nitril-imin-System als Teil des Ringes enthalten, wurde eine elektronenstoß-induzierte [3+2]-Cycloreversion beobachtet, z. B. bei 2,5-disubstituierten Tetrazolen<sup>[86]</sup>, 5-Aryltetrazolen<sup>[87]</sup>, 1,3,4-Δ<sup>2</sup>-Oxadiazolin<sup>[88, 89]</sup>, 1,3,4-Δ<sup>2</sup>-Thiadiazolin<sup>[88, 89]</sup> und 2-Pyrazolin<sup>[89, 90]</sup>. Die Massenlinie des 1,3-dipolaren Fragments ist in der Regel intensiver als die des Dipolarophil-Fragments.

## 5. Nitril-oxide, Nitril-sulfide und Nitril-selenide

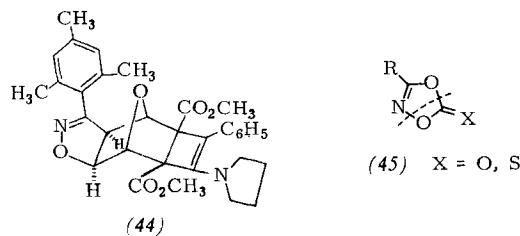
Der bereits Ende des vorigen Jahrhunderts gefundene thermische Zerfall von 3,4-Diphenylfurazan (38) und 3,4-Diphenylfurazan-*N*-oxid (39)<sup>[91-93]</sup> dürfte das erste Beispiel einer 1,3-dipolaren Cycloreversion sein.



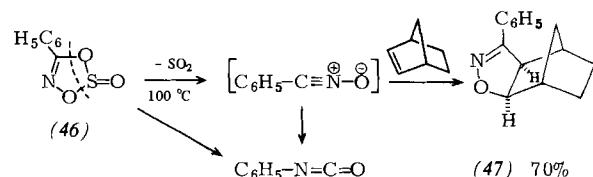
Die Cycloreversion von Furazan-*N*-oxiden wurde kürzlich von *Boulton*<sup>[94]</sup>, *Chapman*<sup>[95]</sup> und *Paton*<sup>[96a]</sup> als Alternative gebräuchlicher Methoden<sup>[96a]</sup> für die Erzeugung von Nitril-oxiden in situ verwendet. Die Reaktion hängt sehr stark von sterischen Gegebenheiten ab. Während z. B. (40) bereits bei 55 °C in Gegenwart von überschüssigem Phenylacetylen das Addukt (41) bildet, wird Verbindung (42) unter den gleichen Bedingungen unverändert zurückgewonnen<sup>[94]</sup>. Das sterisch gehinderte 3,4-Bis(1-adamantyl)furan-N-oxid zerfällt bereits bei ca. 77 °C<sup>[97]</sup>; für die Fragmentierung von (39) sind dagegen wesentlich drastischere Bedingungen erforderlich: Erst beim Erhitzen auf 245 °C in 1-Tetradecen als Dipolophil und Solvens wird das Cycloaddukt (43) erhalten (82% Ausbeute)<sup>[95]</sup>. Ob die Cycloreversion konzertiert oder als zweistufiger Prozeß über ein intermediäres Dinitrosoalken<sup>[96c]</sup> verläuft, ist eine offene Frage.



Die durch [3 + 2]-Cycloaddition aus Nitril-oxiden und Alkenen bzw. Alkinen bequem zugänglichen 2-Isoxazoline und Isoxazole sind thermisch recht stabil. Bei der Vakuum-Blitzthermolyse bei 600–650 °C wird das 2-Isoxazolin (44) jedoch quantitativ in 2,4,6-Trimethylbenzonitril-oxid zurückgespalten<sup>[98]</sup>.

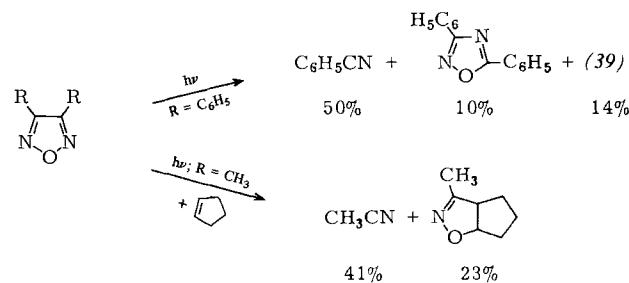


Hydroxamsäuren ergeben mit Säurechloriden wie Phosgen, Thiophosgen und Thionylchlorid in hohen Ausbeuten fünfgliedrige Heterocyclen des Typs (45) und (46)<sup>[99]</sup>. Während bei den Verbindungen (45) die thermisch und photochemisch induzierte Cycloeliminierung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{COS}$  zu den Acylnitrenen führt, die abgefangen werden können<sup>[99]</sup>, ist bei der Thermolyse von (46) der Zerfall in Benzo-



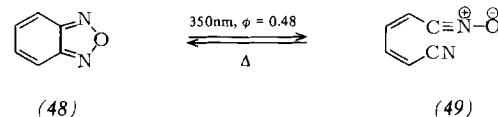
nitril-oxid der Hauptreaktionsweg. Beim Erhitzen von (46) mit überschüssigem Norbornen konnte neben dem Addukt (47) nur Phenylisocyanat isoliert werden<sup>[100]</sup>.

Die Belichtung von 3,4-Diphenylfurazan ohne Absangregentien in Benzol (Pyrex-Filter)<sup>[101]</sup> und von 3,4-Dimethylfurazan in Ether (Vycor-Filter) in Gegenwart von Cyclopenten<sup>[28]</sup> führt jeweils zu Produkten, die durch eine primäre [3 + 2]-Cycloreversion plausibel erklärt werden können.

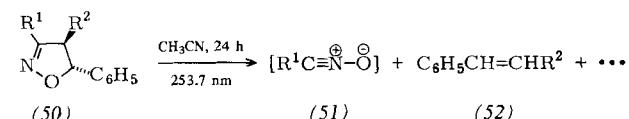


Wenn 99% des eingestrahlten Lichts durch zugesetztes Xanthan absorbiert wurden, bildete sich Benzonitril-oxid aus 3,4-Diphenylfurazan nur noch mit 12% der Geschwindigkeit wie bei direkter Bestrahlung<sup>[28]</sup>. Diese Befunde lassen darauf schließen, daß das Furazan überwiegend aus einem angeregten Singulettzustand zerfällt.

Benzofurazane verhalten sich ähnlich. Die Belichtung von Benzofurazan (48) führt bei Raumtemperatur in stark polaren Solventien wie Wasser ausschließlich zu (49). Dies wurde aus den UV- und IR-Spektren<sup>[102]</sup> sowie der Absangreaktion mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester<sup>[103]</sup> geschlossen. Die Rückumwandlung (49)  $\rightarrow$  (48) gelingt thermisch<sup>[102]</sup>,  $k$  (20 °C) =  $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .



2-Isoxazoline (50), speziell 4,5-disubstituierte Derivate, zerfallen bei Belichtung in Nitril-oxide und Alkene, doch werden in der Regel noch andere Produkte gebildet (siehe Schema 3). Nach mechanistischen Untersuchungen findet der Zerfall wahrscheinlich aus einem angeregten Singulettzustand der Ketoximfunktion statt<sup>[29]</sup>.



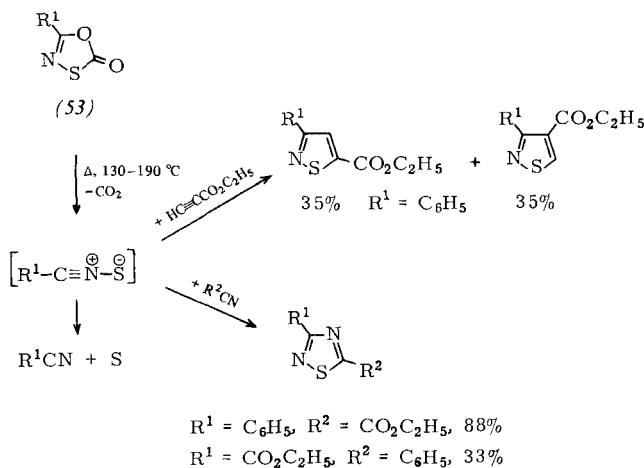
Schema 3. Cycloreversion substituierter 2-Isoxazoline (50). Die Ausbeuten sind auf umgesetzte Ausgangsverbindung bezogen.

(50)	$\rightarrow (51)$	$+ (52)$	$+ (50)$ [a]
$\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$	29% [b]	66% [c]	59%
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$	—	39% [d]	31%
$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}^2 = \text{H}$	—	1.6%	24%

[a] Wiedergewonnen. [b] Abgefangen mit Cyclopenten. [c] *cis:trans*-(52) = 1:1. [d] *cis:trans*-(52) = 2:1.

Für die elektronenstoß-induzierte 1,3-dipolare Cycloreversion von Isoxazolen gibt es bisher keine Beispiele<sup>[104]</sup>. Dagegen hat dieser Zerfallsweg Bedeutung bei 2-Isoxazolinen<sup>[43, 105]</sup> und zahlreichen weiteren heterocyclischen Systemen, die eine C=N-O-Gruppe als Teil des Ringes enthalten, wie 1,2,4-Oxadiazolen<sup>[42, 106b]</sup>,  $\Delta^2$ -1,2,4-Oxadiazolin-5-onen<sup>[106a]</sup>, 1,4,2-Oxathiazol-4-oxiden<sup>[106b]</sup>, 1,4,2-Dioxazolen<sup>[44]</sup>, Furazan-N-oxiden<sup>[97, 107]</sup> und Furazanen<sup>[101, 108]</sup>.

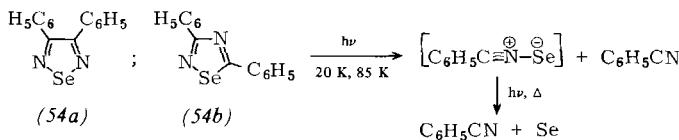
Die Cycloeliminierung von  $\text{CO}_2$  aus 1,3,4-Oxathiazol-2-onen (53) ist zur Zeit die einzige synthetisch praktikable Methode zur Erzeugung von Nitril-sulfiden<sup>[109]</sup>. Die auf diesen Wege freigesetzte 1,3-dipolare Spezies wurde mit CC- und CN-Dreifachbindungssystemen in guten Ausbeuten als Isothiazol bzw. 1,2,4-Thiadiazol abgefangen<sup>[109]</sup>.



Bei der Belichtung von 5-Phenyl-1,3,4-oxathiazol-2-on (Pyrex-Filter) in Acetylendicarbonsäure-dimethylester als Reagens und Solvens entsteht 3-Phenyl-4,5-isothiazolidicarbonsäure-dimethylester in 22% Ausbeute<sup>[110]</sup>. Die Photolyse von 3,4-Dimethyl- (Vycor-Filter) und von 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol (Corex-Filter) führte in annehmbaren Ausbeuten zu Nitrilen und Schwefel<sup>[28]</sup>.

Das Nitril-sulfid-Radikalion erscheint als Basispeak in den Massenspektren zahlreicher 1,2,5- und 1,2,4-Thiadiazol-derivate<sup>[108a, 111]</sup>. Im Gegensatz zu Isoxazolen zeigen die Isothiazole ein hohes Ausmaß an elektronenstoß-induzierter 1,3-dipolarer Cycloreversion<sup>[112]</sup>.

Bei der Tief temperaturphotolyse von Diphenylselenadi azolen wie (54a) und (54b) konnte IR- und UV-spektroskopisch eine neue 1,3-dipolare Spezies - Benzonitril-selenid - nachgewiesen werden. Dieser 1,3-Dipol ließ sich allerdings mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester nicht absangen<sup>[113]</sup>.

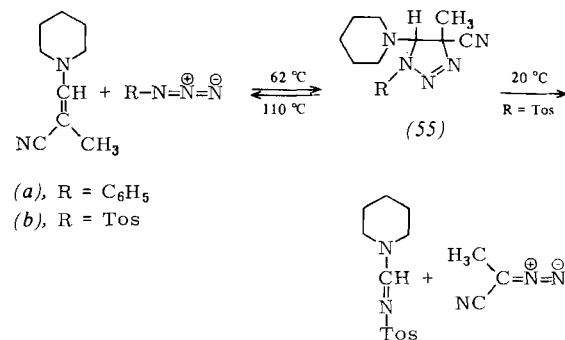


Das Benzonitril-selenid-Radikalion konnte auch in den Massenspektren von 1,2,5-Selenadiazolderivaten identifiziert werden<sup>[108a, 114]</sup>.

## 6. Azide

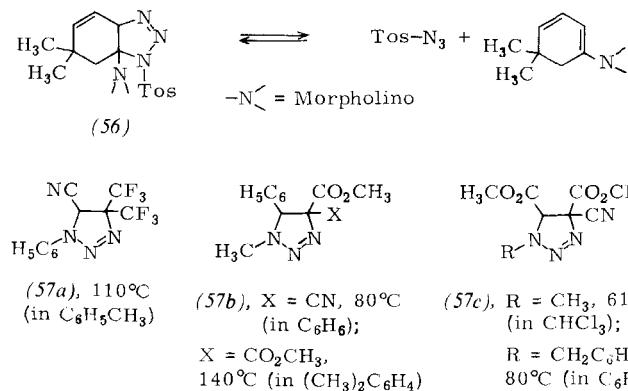
## Die Reaktion von $\Delta^1$ -1,2,3-Triazolinen, die unter Freisetzung von Stickstoff zu Azomethinen oder Aziridinen führt,

ist eingehend untersucht worden<sup>[115]</sup>. Bei Triazolinen gibt es außerdem noch zwei wichtige Fragmentierungswege; die 1,3-dipolaren Cycloreversionen in Azide und Alkene sowie in Diazoalkane und Azomethine. So befinden sich Phenylazid und  $\beta$ -Piperidino-methacrylnitril in einem mobilen Gleichgewicht mit dem Triazolin (55a)<sup>[116, 117]</sup>. Unterhalb von 62 °C liegt das Gleichgewicht auf der Seite des [3 + 2]-Cycloaddukts (55a); die Ausbeute an (55a) ist nach zehn Tagen quantitativ. Bei 110 °C kann (55a) dagegen nur noch zu ≤ 5% im Gleichgewicht nachgewiesen werden<sup>[116]</sup>.



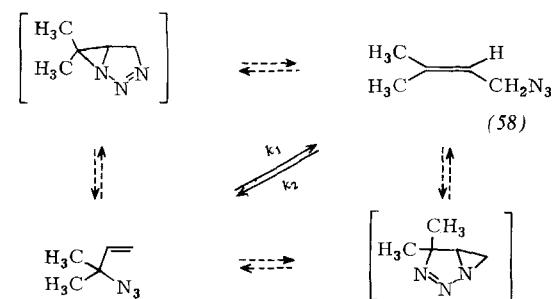
Bei (55b) (nicht isoliert) liegt selbst bei Raumtemperatur das Gleichgewicht völlig auf der Seite der Reaktanden (Diazoloalkan und Azomethin)<sup>[116]</sup>.

Das Addukt (56), das bei  $-20^{\circ}\text{C}$  als stabiler Feststoff isoliert werden kann, ist in Lösung mit den Produkten der [3 + 2]-Cycloreversion im Gleichgewicht<sup>[1,8]</sup>.



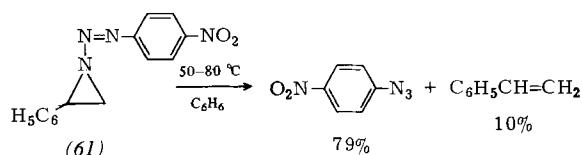
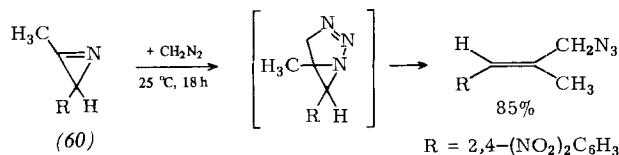
Bei den Verbindungen vom Typ (57) wurde oberhalb der angegebenen Temperaturen die Konkurrenz zwischen Cycloreversion und Aziridinbildung beobachtet<sup>[119]</sup>.

Detaillierte Untersuchungen zum Cycloreversionsverhalten von 1,2,3-Triazolinen, die im  $C_2$ -Fragment elektronenarme oder elektronenreiche konjugierte Doppelbindungen enthalten, stehen noch aus.

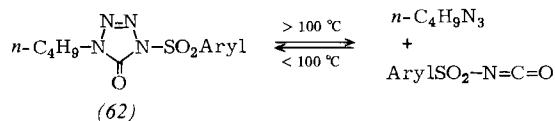


**Schema 4**

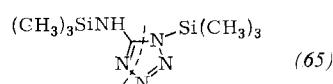
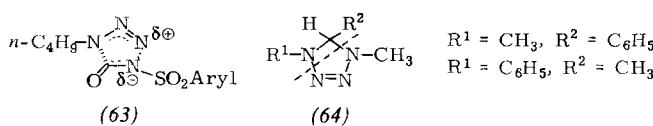
Interessant ist das Gleichgewicht zwischen den Aziden (58) und (59)  $[(58):(59)] \approx 3:1$  bei  $25^\circ\text{C}$ ; die wechselseitige Umwandlung erfordert sowohl 1,3- als auch 1,1-intramolekulare dipolare Cycloadditionen und Cycloreversionen. Aufgrund der nur geringen Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  von der Solvenspolarität und des Befundes, daß in 70proz. wäßrigem Aceton keine Solvolyseprodukte nachgewiesen werden konnten, wurde ein Reaktionsverlauf über ein Ionenpaar ausgeschlossen<sup>[120]</sup>. Der in Schema 4 formulierte Reaktionsverlauf wird ferner durch das Resultat der Umsetzung von Diazoalkanen mit 2H-Azirinen wie (60)<sup>[121]</sup> sowie durch das Fragmentierungsverhalten von *N*-(4-Nitrophenylazo)-2-phenylaziridin (61)<sup>[122]</sup> gestützt.



1,3-Dipolare Cycloreversionen wurden auch bei 2-Tetrazolin-5-onen gefunden; die Auslösebedingungen hängen stark von den Substituenten ab<sup>[123, 124]</sup>. Für die Reaktion der Tetrazolinone (62) wurden Aktivierungsenergien von 29–34 kcal mol<sup>-1</sup> und Aktivierungsentropien von 0–7 cal K<sup>-1</sup>

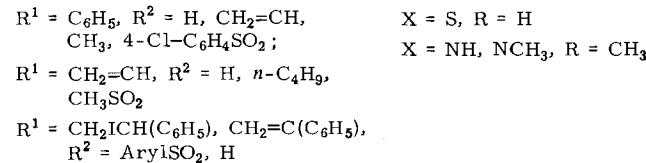
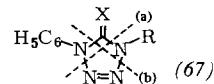
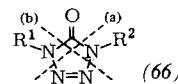


mol<sup>-1</sup> gemessen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch die Solvenspolarität nur wenig beeinflußt, nahm jedoch mit zunehmender Elektronegativität der Isocyanatkomponente ( $\rho = +1.4$ ) zu. Diese Befunde interpretierten *L'abbé* et al. mit einem konzertierten Reaktionsverlauf, dessen Übergangszustand vom Typ (63) jedoch Partialladungen trägt<sup>[123]</sup>.



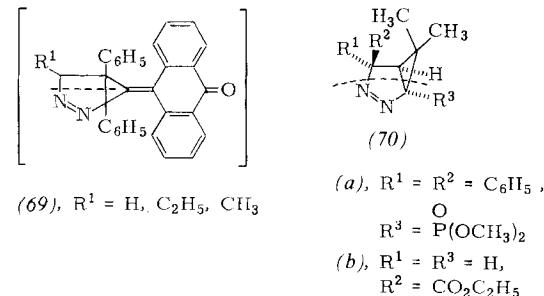
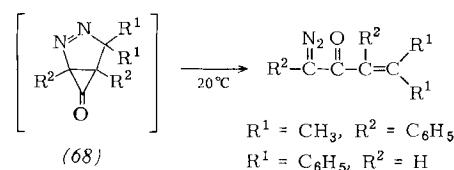
Die thermische Fragmentierung der 2-Tetrazoline (64) (bei ca.  $120^\circ\text{C}$ )<sup>[125]</sup> und des Tetrazols (65) (bei  $150$ – $160^\circ\text{C}$ )<sup>[75]</sup> verläuft gleichfalls nach dem Schema der [3+2]-Cycloreversion; neben der 1,3-dipolaren Spezies entstehen Azomethine bzw. Cyanverbindungen.

Tetrazolinone (66)<sup>[126]</sup>, Tetrazolinthione und Tetrazolinimine (67)<sup>[127]</sup> unterliegen der elektronenstoß-induzierten [3+2]-Cycloreversion. Dabei dominiert jeweils der Zerfalls weg (a) über (b). Häufig tritt das Fragmention der 1,3-dipolaren Spezies als Basispeak auf. In den Massenspektren der Dialkyltetrazolinone können die Zerfallswege (a) und (b) vernachlässigt werden.



## 7. Diazoalkane

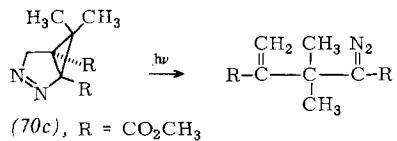
Die Triebkraft für die meisten thermisch oder photochemisch ausgelösten Fragmentierungen von 1-Pyrazolinen, die an ein drei- oder viergliedriges carbocyclisches System aneliiert sind und aus denen Diazoalkane und C=C-Dipolophile entstehen, ist der Gewinn an Spannungsenergie. Es überrascht daher nicht, daß die Addukte von Diazoalkanen an Cyclopropenone (68)<sup>[128, 129]</sup>, an Triafulvene (69)<sup>[130]</sup> und an Diphenylthiirendioxid<sup>[131]</sup> eine starke Tendenz zur Cycloreversion nach dem allgemeinen Schema [5→3+2] zeigen. Die Diazoalkan-Cyclopropen-Addukte (70) sind dagegen relativ stabil; ihr Cycloreversionsverhalten hängt stark von den Substituenten ab<sup>[26, 35, 128, 132, 133]</sup>. Verbindung (70a) fragmen-



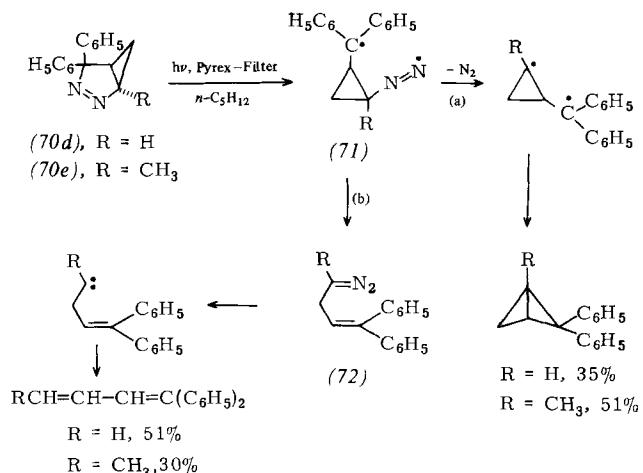
tier bei  $80^\circ\text{C}$ <sup>[132c]</sup>, (70b) bereits bei  $0^\circ\text{C}$ ; es konnte deshalb nicht isoliert werden<sup>[132a]</sup>. Im allgemeinen beschleunigen elektronenanziehende Substituenten an der sich bildenden Olefineinheit die Cycloreversion<sup>[132d]</sup>.

2,3-Diazabicyclo[3.1.0]hex-2-ene wie (70c) ergeben bei Belichtung in einheitlicher Reaktion Diazoalkane<sup>[128]</sup>. Ein komplexeres Verhalten bei der Photolyse wurde für (70d)–(70h) und für die 2,3-Diazabicyclo[3.2.0]hept-2-ene (73) und (74) gefunden. Die Bildung der Photofragmentierungsprodukte von (70d) und (70e) läßt sich plausibel durch die kon-

kurrierenden Zerfallswege (a) und (b) erklären (Schema 5)<sup>[135]</sup>. Das 1,5-Diradikal (71) wird als gemeinsame Zwischen-

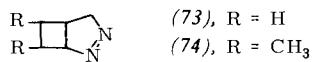


stufe beider Zerfallswege angenommen. Das Diazoalkan (72) konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.



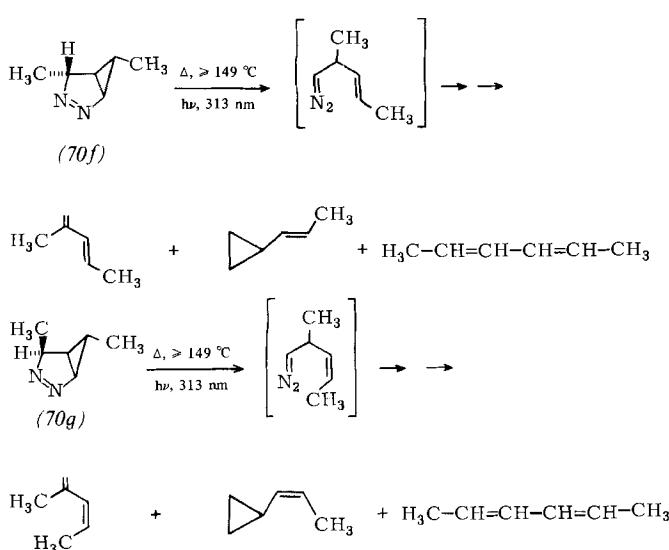
Schema 5

Ein ähnliches Reaktionsmuster wurde für die direkte ( $\lambda > 300$  nm) und die sensibilisierte (Acetophenon) Photolyse der Verbindung (73) vorgeschlagen; die Cycloreversion [Weg (b), Schema 5] ist aber nur eine Nebenreaktion<sup>[126, 134]</sup>. Dage-

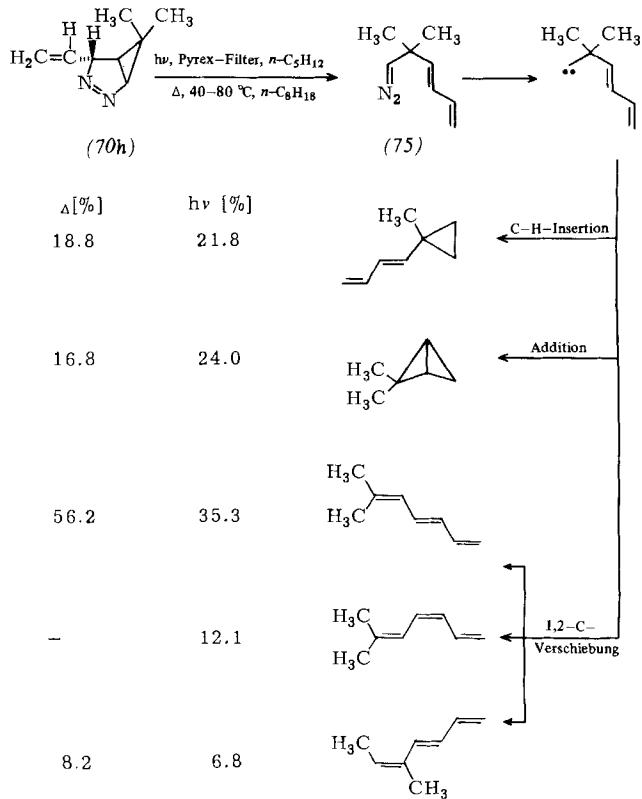


gen überwiegt bei der thermischen Fragmentierung von (73) und (74) Weg (b)<sup>[126, 135]</sup>.

Thermolyse und Photolyse von (70f) und (70g) sind jeweils stereospezifische Reaktionen, die durch einen Cycloreversionsschritt eingeleitet werden<sup>[30]</sup>.

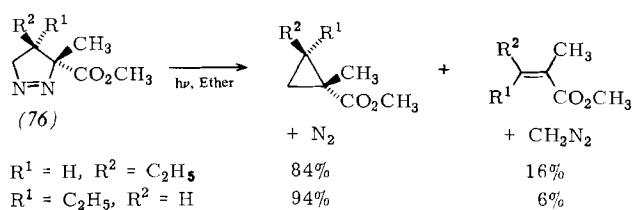


Nach Schneider et al. entstehen bei der Thermolyse und Photolyse von 2,3-Diazabicyclo[3.1.0]hex-2-enen (70)<sup>[133]</sup> primär nur Cycloreversionsprodukte. Die Autoren konnten kürzlich anhand von Abfangreaktionen und spektroskopischen Daten beweisen, daß das Diazoalkan (75) das einzige



Primärprodukt der Photoreaktion (und wahrscheinlich auch der Thermolyse) von (70h) ist. Die thermodynamischen Daten der thermisch induzierten Cycloreversion von (70h) sind:  $\Delta H^\ddagger = 24.8 \pm 1$  kcal mol<sup>-1</sup> und  $\Delta S^\ddagger = -1 \pm 2$  cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

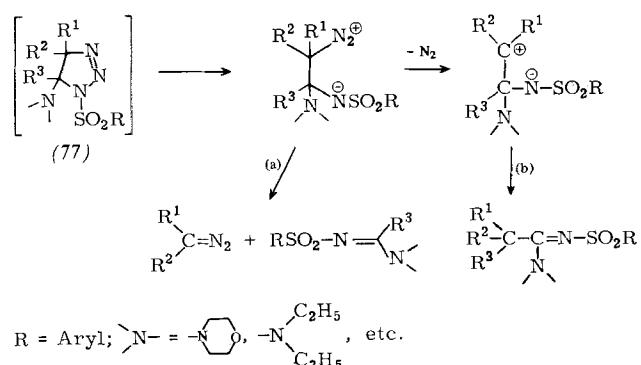
Unseres Wissens sind Beispiele für Cycloreversionen von 1-Pyrazolinen mit anelliertem Cyclopentanring nicht bekannt<sup>[136]</sup>. Monocyclische 1-Pyrazoline wie (76) reagieren nur schwer unter 1,3-dipolarer Cycloreversion<sup>[27, 31, 32, 137, 138]</sup>.



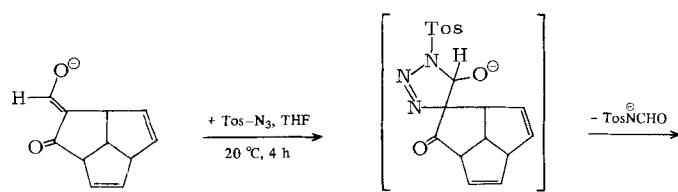
Der photochemische Prozeß ist eine stereospezifische Reaktion aus einem Singulettzustand; er wird durch kurze Wellenlängen und niedrige Drücke begünstigt<sup>[27]</sup>. Es wurde postuliert, daß ein schwangungsangeregter S<sub>1</sub>-Zustand die Cycloreversion einleitet.

Die pericyclische Ringöffnung von 1,2,3-Triazolinen zu Diazoalkanen und C-N-Dipolarophilen ist eingehend untersucht worden<sup>[16, 128, 132a, 139-143]</sup>, zum Beispiel reagieren Sulfonylazide mit Enaminen bereits bei Raumtemperatur glatt zu den nicht isolierbaren 1,2,3-Triazolinen (77), die substituentenabhängig nach Weg (a) oder (b) zerfallen. Die 1,3-dipo-

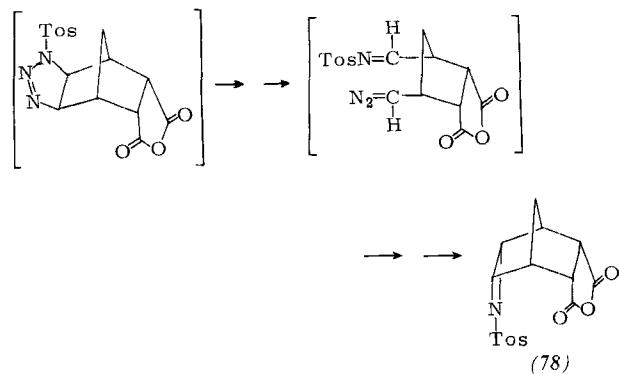
lare Cycloreversion [Weg (a)] ist der einzige Reaktionsweg (außer bei  $R^3$ =Cyclopropyl) für  $R^1=R^2=H$  sowie  $R^1=H$  oder Alkyl,  $R^2$ =Formyl, Acyl, Vinyl oder Phenyl. Damit steht ein einfacher Syntheseweg für  $\alpha$ -Diazoaldehyde zur Verfügung<sup>[16, 140, 141]</sup>.



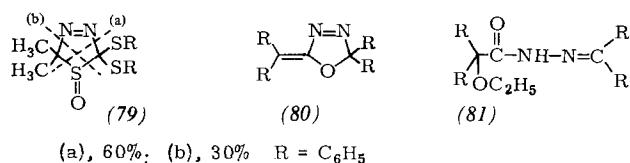
Von beträchtlichem synthetischem Wert erwies sich auch die zu  $\alpha$ -Diazocarbonyl- und  $\alpha$ -Diamo- $\beta$ -dicarbonyl-Verbindungen<sup>[16]</sup> führende Reaktion von Tosylaziden mit Salzen tricyclischer  $\beta$ -Carbonyl-vinylalkohole<sup>[142]</sup>.



Ein Zerfall in Diazoalkane und C=N-Fragmente wurde bei den Addukten aus Phosphono- oder Phosphinyl-aziden und Enolethern<sup>[143a]</sup>, Tosylazid mit Tetrakis(dimethylamino)allen<sup>[143b]</sup>, Tosylazid mit Tetramethoxyethen<sup>[143c]</sup> und Pikrylazid mit einem Vinylporphyrin<sup>[143d]</sup> beobachtet. Mit diesem Zerfall wird auch die meist dominierende Bildung von *endo*-Aziridinen wie (78) bei der Umsetzung von Benzolsulfonyl-aziden mit Norbornenderivaten erklärt<sup>[144]</sup>.

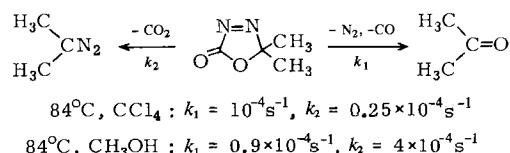


Seltener sind Beispiele für Cycloreversionen, bei denen neben Diazoalkanen  $\text{C}=\text{O}$ <sup>[145-148]</sup>,  $\text{C}=\text{S}$ <sup>[149, 150]</sup>,  $\text{C}=\text{Se}$ <sup>[150]</sup> und  $\text{N}=\text{P}$ -Fragmenten<sup>[151]</sup> entstehen. Hier können nur wenige Beispiele angeführt werden. Sulfen-Diazoalkan-Addukte zerfallen bereits bei Raumtemperatur in ihre Komponenten. In einigen Fällen ließen sich beide Zerfallswege, wie für das Addukt (79) formuliert, nachweisen<sup>[149]</sup>.

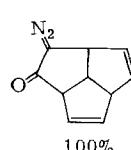


Als weiteres Beispiel sei das aus Diphenyldiazomethan und Diphenylketen erhältliche [3+2]-Cycloaddukt (80) angeführt, das bei  $150^\circ\text{C}$  unter Cycloreversion zerfällt<sup>[147]</sup>. Die photoinduzierte Cycloreversion von (80) ist ein Zweistufenprozeß, wie die Isolierung von (81) beim Arbeiten in wasserfreiem Ethanol zeigte<sup>[147]</sup>.

Schließlich interessiert noch das thermische Verhalten des 5,5-Dimethyl-5H-1,3,4-oxadiazol-2-ons in Methanol und Tetrachlormethan<sup>[148]</sup>. Für diese Verbindung gibt es zwei Zer-



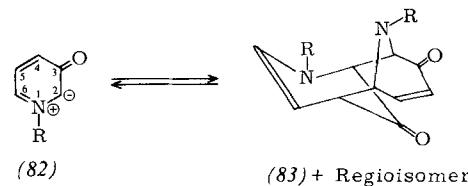
fallsmöglichkeiten. Polare Solventien erhöhen allgemein die Geschwindigkeit der Cycloreversion; demgemäß dominiert



in Methanol der Zerfall in 2-Diazopropan und Kohlendioxid.

## 8. Azomethin-ylide

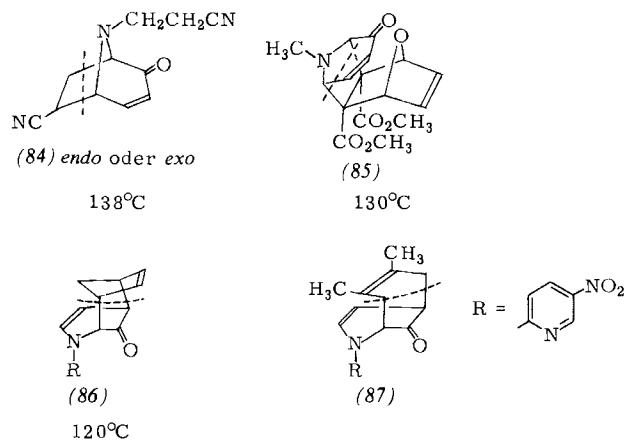
1,3-Dipolare Cycloadditionen einer Vielzahl von Pyridinium-Betainen mit  $2\pi$ -,  $4\pi$ - und  $6\pi$ -Dipolarophilen haben Katritzky et al. eingehend untersucht<sup>[17]</sup>. Charakteristisch für fast alle Azomethin-ylide des Typs (82) ist ein mobiles Gleichgewicht mit ihren Dimeren (83) (oft mit beiden Regioisomeren)<sup>[17]</sup>. Die Dimere zerfallen auch elektronenstoß-induziert in die Monomere (82); in mehreren Fällen kommt es



im Massenspektrometer noch vor der Ionisierung zum thermischen Zerfall<sup>[152]</sup>.

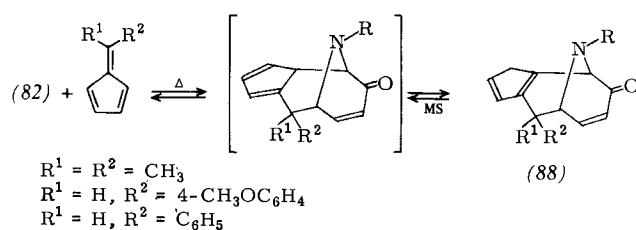
Die Verbindungen (82) reagieren mit Dipolarophilen als 1,5-Dipole (in 2,4-Position) und als 1,3-Dipole (in 2,6-Position). Einige dieser Addukte zerfallen unter Cycloreversion: (84)<sup>[153]</sup>, (85)<sup>[154]</sup> und (86)<sup>[155]</sup> beim Erhitzen (bei den angegebenen Temperaturen), (87)<sup>[155]</sup> elektronenstoß-induziert.

Nicht immer erfordern Cycloreversionen so drastische Bedingungen. So konnten die Cycloaddukte des Azomethin-ylids 2-(2,4-Dinitrophenyl)-isoquinolinium-4-olat mit *cis*-

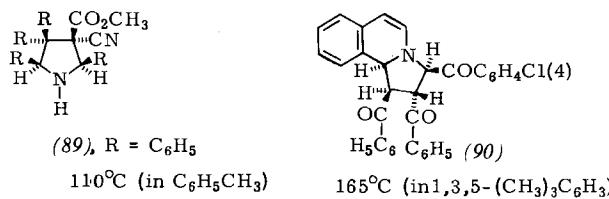


Stilben und mehreren Heterodienophilen wegen der spontanen 1,3-dipolaren Cycloreversion nicht isoliert werden<sup>[156]</sup>.

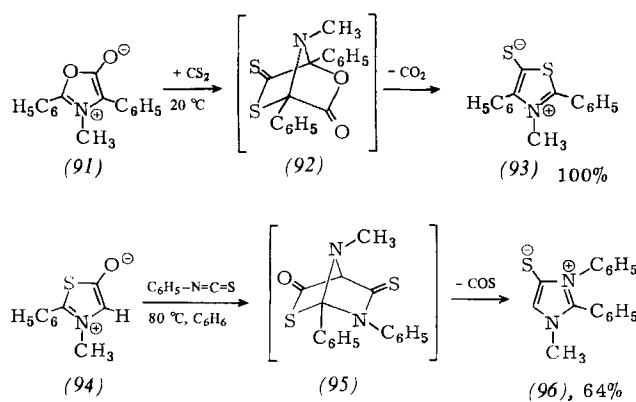
Die Cycloaddukte (88), die aus Fulvenen und den Betainen (82) entstehen, zerfallen im Massenspektrometer (MS); dabei konnte der seltene Fall beobachtet werden, daß der 1,3-dipolaren Cycloreversion eine 1,5-H-Verschiebung vorgelagert ist<sup>[155]</sup>.



Die Verbindungen (89)<sup>[157]</sup> und (90)<sup>[158]</sup> sind Beispiele für Cycloaddukte von Azomethin-yliden, deren 1,3-dipolares Skelett kein Bestandteil eines aromatischen Systems ist; sie reagieren thermisch unter Cycloreversion.

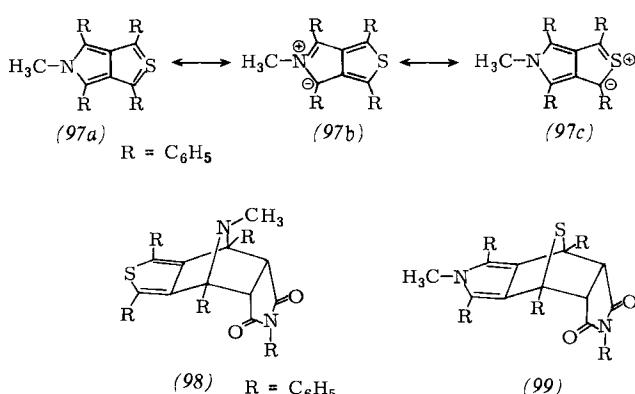


Besonders interessant ist der einfache Zugang zu Verbindungen vom Typ (93)<sup>[159]</sup> und (96)<sup>[160]</sup> aus den mesoionischen Oxazolonen (91) bzw. Thiazolonen (94) über die nicht isolierbaren Zwischenstufen (92) bzw. (95). Eine Zwischenstufe vom Typ (92) (bisher nicht isoliert) wird auch für die Reaktion von (91) mit CC-Doppelbindungssystemen postuliert, die unter spontaner  $\text{CO}_2$ -Eliminierung in ein neues



Azomethin-ylid übergeht<sup>[1,2]</sup>. Bei der Umsetzung von (94) mit Alkenen bei Raumtemperatur gelang es jedoch, Addukte des Typs (95) zu isolieren. Erwartungsgemäß spalten sie beim Erhitzen und bei Elektronenbeschluß im Massenspektrometer leicht COS ab<sup>[160]</sup>.

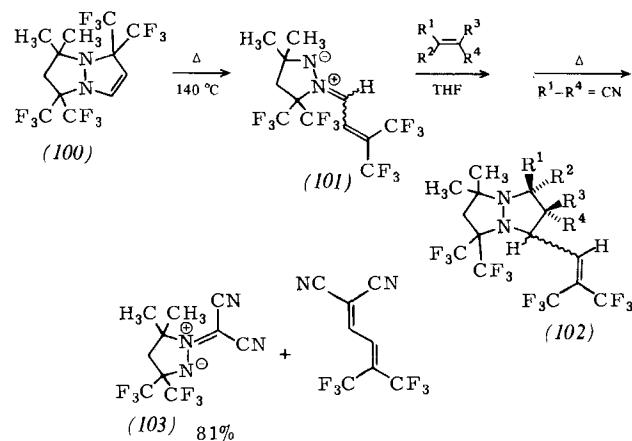
*Cava* et al. fanden durch semiempirische MO-Rechnungen (CNDO/2) unter Einbeziehung der d-Orbitale, daß der Beitrag der Struktur (97b) zum Grundzustand der Thieno[3,4-*c*]pyrrole (97) größer sein sollte als der von (97c)<sup>[161]</sup>. Aufgrund dieser Ergebnisse ist der experimentelle Befund von *Cava*<sup>[161]</sup> und *Potts*<sup>[162]</sup>, daß Thieno[3,4-*c*]pyrrole Alkene an der Azomethin-ylid-Gruppe zu Verbindungen wie (98) addieren, nicht mehr überraschend. Diese Addukte zerfallen beim Erhitzen in die Addenden, die schließlich unter erneuter [3 + 2]-Cycloaddition die thermodynamisch stabileren Thiocarbonyl-ylid-Addukte vom Typ (99) ergeben.



## 9. Azomethin-imine

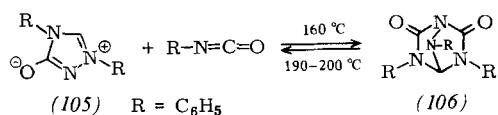
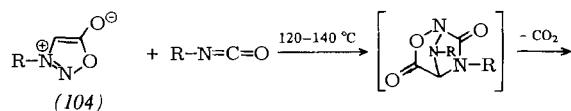
Die Reaktion von Sydnonen mit Alkenen ist eine allgemeine Synthesemethode für 2-Pyrazoline<sup>[1,2]</sup>. Das im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildete [3 + 2]-Cycloaddukt verliert spontan unter [3 + 2]-Cycloreversion Kohlenstoffdioxid.

Ein Beispiel für eine 1,3-Dipolmetathese wurde kürzlich von *Burger* et al. beschrieben<sup>[14]</sup>. Das stabile Azomethin-imin (101), das durch thermisch ausgelöste elektrocyclische Ringöffnung nahezu quantitativ aus dem Bicyclus (100) entsteht, ergibt mit zahlreichen Dipolarophilen [3 + 2]-Cycloaddukte (102). Die aus (101) und Fumarsäuredimethylester, Maleinsäuredimethylester, Fumarsäuredinitril und Ethentetracar-

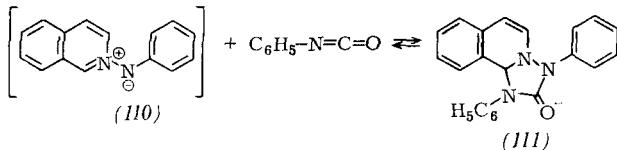
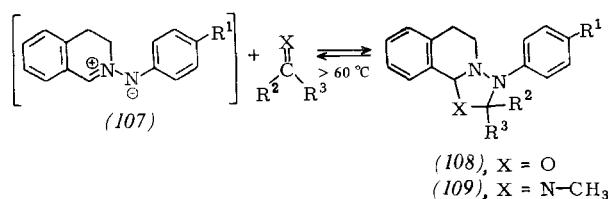


bonitril in THF unter Rückfluß hergestellten Addukte zerfallen besonders leicht. (102),  $R^1-R^4=CN$ , wandelt sich bereits bei  $\approx 60^\circ C$  in ein neues stabiles Azomethin-imin (103) und 5,5,5-Trifluor-4-(trifluormethyl)-1,3-pentadien-1,1-dicarbonitril um.

Es sind Beispiele für Gleichgewichte zwischen [3+2]-Cycloaddukt und 1,3-Dipol + Dipolarophil bekannt, in denen das Dipolarophil Heteromehrfachbindungen enthält. So nimmt der Dipol (104) Phenylisocyanat unter Bildung des mesoionischen Triazolons (105) auf<sup>[163]</sup>, das sich nun seinerseits in Gegenwart von überschüssigem Phenylisocyanat mit dem Cycloaddukt (106) im Gleichgewicht befindet<sup>[164]</sup>.

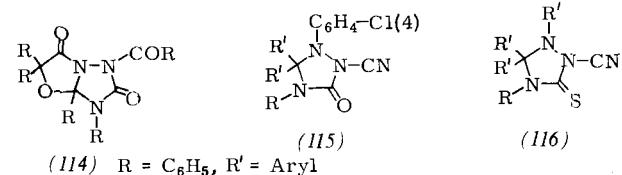
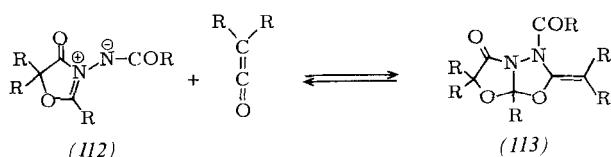


Die Thermolabilität der 1,3,4-Oxadiazolidine (108), speziell wenn  $R^1=NO_2$ <sup>[165]</sup>, sowie der 1,2,4-Triazolidine (109)<sup>[166]</sup> und (111)<sup>[167]</sup> kann beim Erhitzen in inerten Lösungsmitteln anhand der reversiblen Thermochromie beobachtet werden.



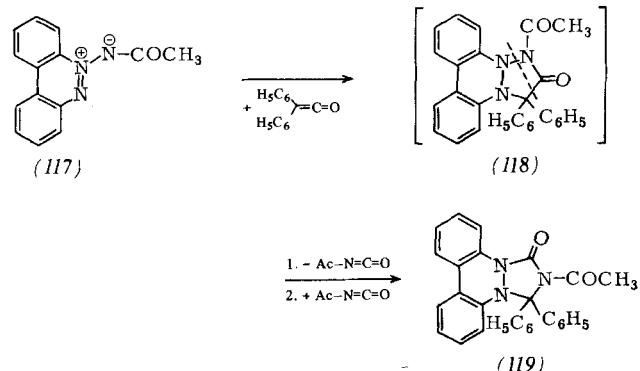
Im Gegensatz zum Isochinolinio-*N*-anilid (110) bilden die 1,3-Dipole (107) mit Phenylisocyanat und -isothiocyanat thermostabile [3+2]-Cycloaddukte<sup>[167]</sup>.

Das aus Dibenzoyldiazin und Diphenylketen entstandene Azomethin-imin (112) reagiert mit einem zweiten Äquivalent Diphenylketen zum Bicyclus (113), der sich bei erhöhter Temperatur in einem mobilen Gleichgewicht mit den Reak-



tanden befindet<sup>[168]</sup>. Während sich aus dem 1,3-Dipol (112) mit Phenylisocyanat ein stabiles [3+2]-Cycloaddukt (114) bildet<sup>[168]</sup>, sind die strukturell ähnlichen 1,2,4-Triazolidin-3-one (115) und -3-thione (116) relativ instabil. In Lösung zerfallen sie bereits in der Kälte unter [3+2]-Cycloreversion<sup>[169]</sup>.

Die Reaktion von Aziminen wie Benzo[c]-cinnolinio-*N*-acetyl-imid (117) mit Diphenylketen ergibt ein komplexes Produktgemisch. Das zu 12% entstehende 1:1-Addukt (118) durch [3+2]-Cycloreversion und anschließende erneute [3+2]-Cycloaddition hervorgegangen sein<sup>[170]</sup>. Die Instabilität von (118) wird von den Autoren auf die drei benachbarten einfach gebundenen Stickstoffatome im Fünfring zurückgeführt.

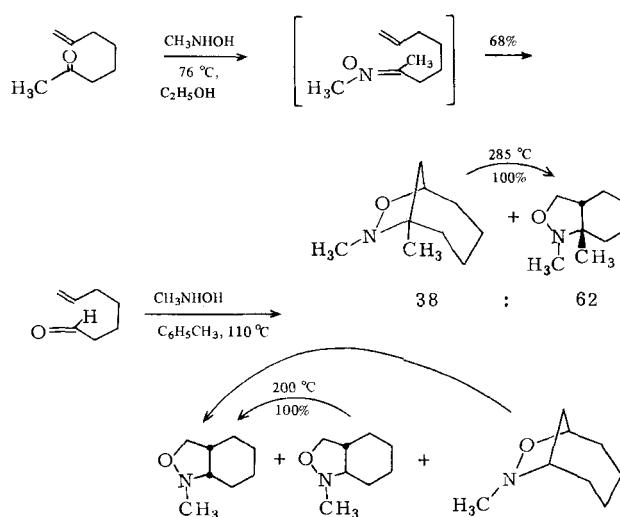


1,3-Dipolare Cycloreversionen wurden auch als Folgereaktionen bei Cycloadditionen von Carbonyl-yliden<sup>[171]</sup> oder Diazoalkanen<sup>[172]</sup> an Azoverbindungen beschrieben.

Eine elektronenstoß-induzierte [4→3+1]-Cycloreversion beobachtete Deyrup bei 3-Iminodiazetidinen, die aus dem 1,3-Dipol (107),  $R^1=NO_2$ , und *tert*-Butylisocyanid erhalten worden waren<sup>[173]</sup>.

## 10. Nitrone (Azomethin-oxide)

Viele Isoxazolidine reagieren bereits bei relativ milden Bedingungen unter [3+2]-Cycloreversion. Schema 6<sup>[174]</sup> gibt typische Beispiele für das mobile Gleichgewicht zwischen polycyclischem Isoxazolidin und Nitron + Alken wieder.

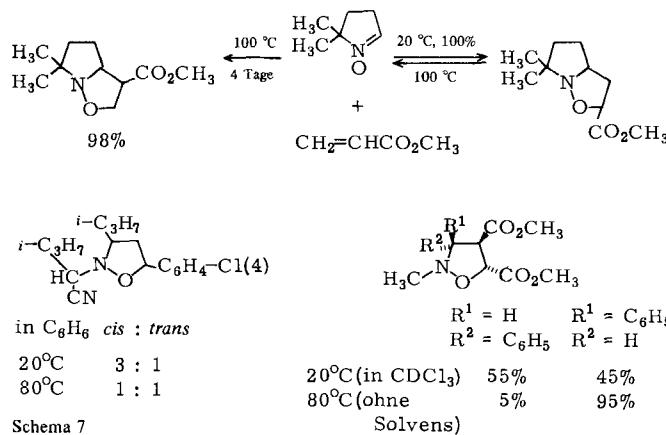


Schema 6

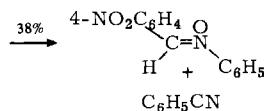
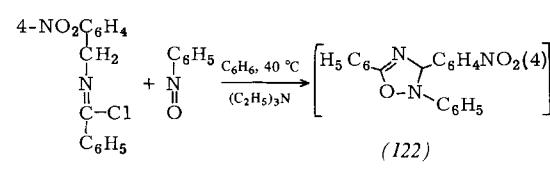
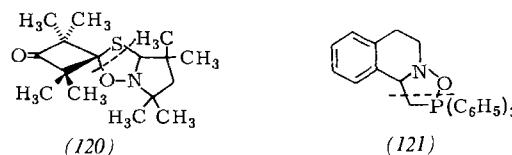
Wahrscheinlich beruht die große Tendenz dieser und ähnlicher Systeme zur [3 + 2]-Cycloreversion auf der bemerkenswerten Stabilität der Nitronen.

Wie aus Schema 6 zu ersehen ist, ermöglicht die Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen die Herstellung eines einzigen von mehreren möglichen Addukten. Im vorliegenden Fall kann interessanterweise sowohl der stereochemische als auch der regiochemische Verlauf der Reaktion beeinflußt werden. Die synthetischen Aspekte der Reaktion sind bereits ausführlich diskutiert worden<sup>[18, 175]</sup>.

Isoxazolidine, die sich von Nitronen und konjugierten CC-Doppelbindungssystemen ableiten, reagieren noch leichter unter [3 + 2]-Cycloreversion<sup>[176-183]</sup>. Schema 7 enthält repräsentative Beispiele<sup>[176, 178, 180a]</sup>.

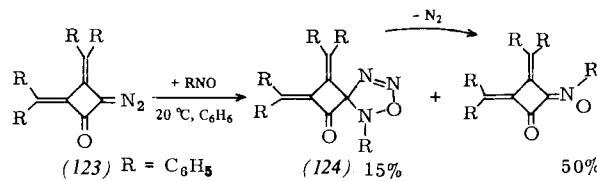


Die Cycloaddukte aus 3,4-Dihydroisochinolin-N-oxid und Tricarbonyl(tropen)eisen<sup>[41]</sup> sowie aus C-Benzoyl-N-phenylnitron und  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Estern<sup>[55, 183]</sup> zerfallen bereits bei Raumtemperatur; dies zeigt eindrucksvoll den reaktionsbeschleunigenden Einfluß von Carbonylgruppen. In diesem Zusammenhang sei vermerkt, daß Triphenylnitron zwar mit Maleinsäuredimethylester das Isoxazolidin ergibt, nicht aber mit dem reaktiveren Fumarsäuredimethylester. Um diesen Befund zu erklären, ist vorgeschlagen worden, daß sich zwar das Gleichgewicht Edukte  $\rightleftharpoons$  Addukt bei Fumarsäureester schneller als bei Maleinsäureester einstellt, aufgrund der größeren thermodynamischen Stabilität des Fumarsäureesters aber weitgehend auf der Seite der Edukte liegt<sup>[180a]</sup>. Cycloaddukte von Nitronen an Heterodoppelbindungen neigen ebenfalls stark zu Cycloreversionen. So zerfällt das Addukt (120) in Lösung bereits bei Raumtemperatur<sup>[184]</sup> und

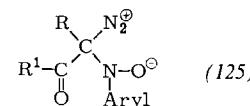


Verbindung (121) bei 100 °C<sup>[185]</sup>, während sich das Addukt (122) aus Nitril-ylid und Nitrosobenzol überhaupt nicht isolieren läßt<sup>[186]</sup>.

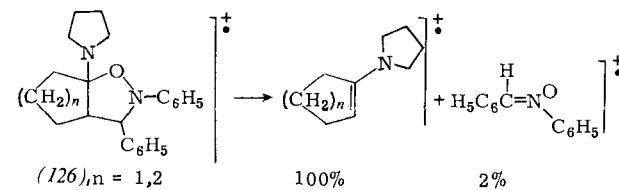
Schließlich ist die Isolierung des Addukts (124) aus dem Diazoketon (123) und Nitrosobenzol von Interesse<sup>[187]</sup>. Dieser Befund widerspricht früheren mechanistischen Vorstel-



lungen, nach denen eine zwitterionische Zwischenstufe (125) auftreten soll<sup>[188]</sup>.

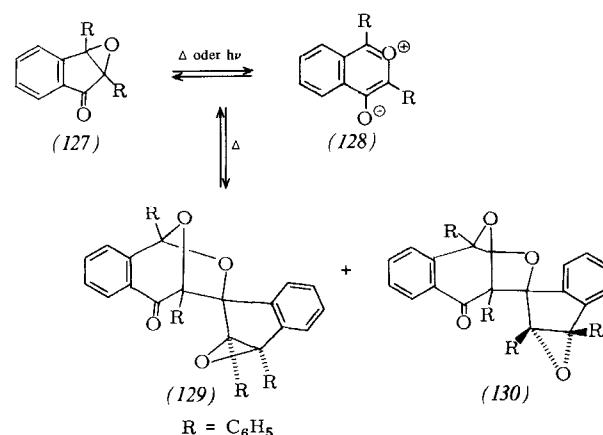


Isoxazolidine zerfallen bei Elektronenbeschuß unter [3 + 2]-Cycloreversion<sup>[189, 190]</sup>. Die Möglichkeit einer vorgelagerten thermischen Cycloreversion im Massenspektrometer konnte durch Vergleich der Spektren der Addukte (126) und der Edukte ausgeschlossen werden<sup>[189]</sup>.



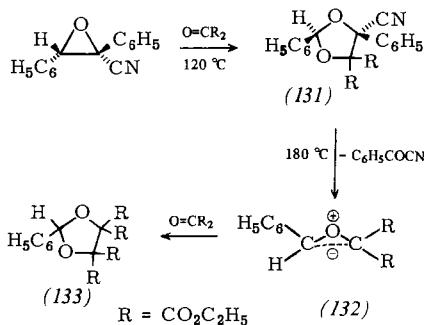
## 11. Carbonyl-ylide und Thiocarbonyl-ylide

2,3-Diphenylindenon-oxid (127), das im thermisch (symmetrieverbotener disrotatorischer Prozeß) und photochemisch mobilen Gleichgewicht mit dem roten Benzopyryliumolat (128) steht, wird beim Erhitzen in Lösungsmitteln wie Benzol oder Bernsteinsäurediethylester in (129) und (130) umgewandelt. Die beiden Dimere zerfallen unter 1,3-dipolarer Cycloreversion, die durch die Thermochromie und durch Abfangreaktionen von (128) mit Acetylendicarbonäure-dimethylester bewiesen werden konnte<sup>[191]</sup>. Das durch

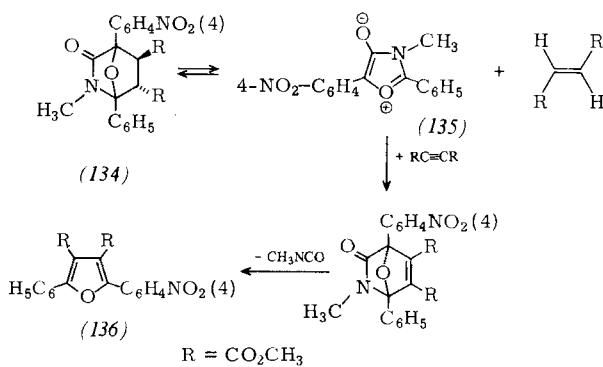


Erhitzen eines *trans*-Stilbenoxidderrivats mit Mesoxalsäurediethylester erhältliche Cycloaddukt (131) bildet nach dem

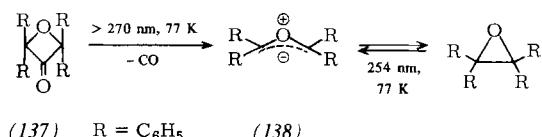
Schema der [3 + 2]-Cycloreversion des Carbonyl-ylid (132), das nun seinerseits mit dem im Überschuß vorhandenen Mesoxalsäurediethylester zum [3 + 2]-Cycloaddukt (133) weiterreagiert<sup>[192]</sup>.



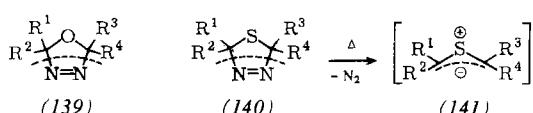
Hamaguchi und Ibata beschrieben Absangreaktionen des thermisch erzeugten Carbonyl-ylids (135); der als Carbonyl-ylid-Quelle verwendete Bicyclus (134) liefert beim Erhitzen auf  $200^\circ C$  in *o*-Dichlorbenzol in Gegenwart eines fünffachen Überschusses an Acetylendicarbonsäure-dimethylester quantitativ das Furanderivat (136) neben Fumarsäuredimethylester<sup>[193]</sup>.



Do-Minh et al. berichteten über die interessante [4  $\rightarrow$  3 + 1]-Photofragmentierung von Tetraphenyl-3-oxetanon (137) in das Carbonyl-ylid (138) und Kohlenmonoxid<sup>[194]</sup>.



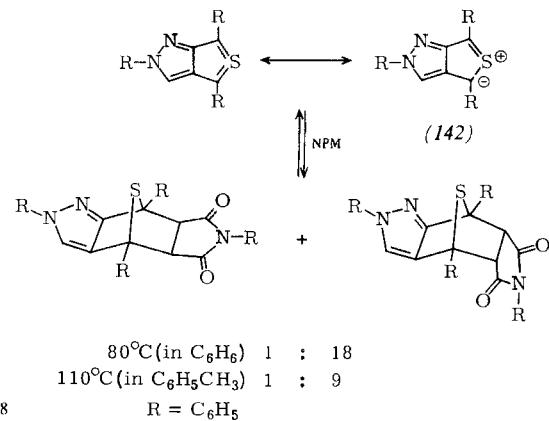
Während die Photolyse von  $\Delta^3$ -1,3,4-Oxadiazolinen (139) komplexe Gemische ergibt<sup>[195]</sup>, eignet sich die thermische Fragmentierung zur Erzeugung von Carbonyl-yliden<sup>[2, 10, 196]</sup>.



Die Verbindungen (140) verhalten sich beim Erhitzen wie die Verbindungen (139). Bereits zwischen 40 und  $100^\circ C$  entstehen aus (140) unter Cycloeliminierung von Stickstoff Thiocarbonyl-ylide (141)<sup>[2, 10]</sup>. Für die Cycloreversion einiger  $\Delta^3$ -1,3,4-Thiadiazoline (140) wurden die Arrhenius-Parameter bestimmt; die Enthalpie- und Entropiewerte liegen zwischen 26.0 und 31.4 kcal mol<sup>-1</sup> bzw. 1.1 und 11.6 cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup><sup>[197]</sup>.

Bei der Belichtung der Verbindungen (140) entstehen unter Eliminierung von Schwefel Azine<sup>[198]</sup>.

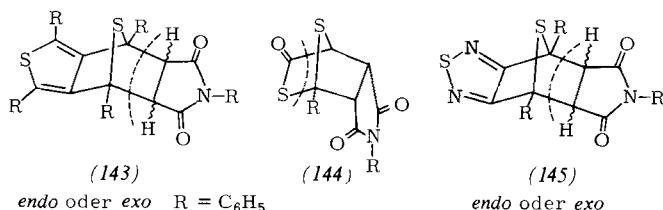
Ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Addukt und Addenden wird bei der Umsetzung des nichtklassischen Thiophensystems (142) mit *N*-Phenylmaleinimid (NPM) gefunden<sup>[199]</sup> (siehe Schema 8).



Schema 8

$R = C_6H_5$

Weitere Beispiele für Systeme, die bei der [3 + 2]-Cycloreversion Thiocarbonyl-ylide ergeben, sind die Polycyclen (143), (144) und (145); (143) zerfällt beim Erhitzen im Schmelzpunktsbereich<sup>[200]</sup>, die thermostabilen Produkte (144)<sup>[201]</sup> (145)<sup>[202]</sup> fragmentieren unter Elektronenbeschluß im Massenspektrometer.

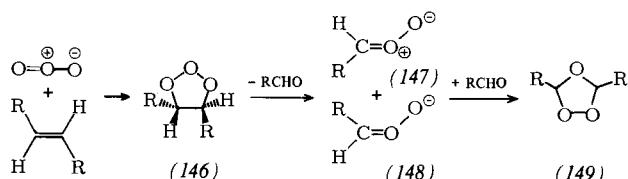


*endo* oder *exo*  $R = C_6H_5$

*endo* oder *exo*

## 12. Carbonyl-oxide und Ozon

Für die Ozonolyse von Olefinen in Lösung ist der modifizierte Criegee-Mechanismus (Schema 9) inzwischen allgemein akzeptiert<sup>[203-209]</sup>. Danach entstehen die Ozonide (149)



Schema 9

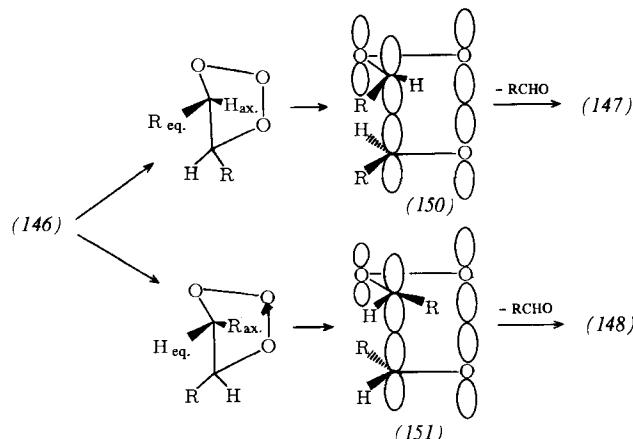
*cis* + *trans*

aus den Primärozoniden (146) durch einen zweistufigen, exothermen Prozeß<sup>[210]</sup>, dessen erster Schritt die 1,3-dipolare Cycloreversion von (146) zum *anti*- (147) und *syn*-Carbonyl-oxid (148) und einer Carbonylverbindung ist. Im allgemeinen findet diese spontane 1,3-dipolare Cycloreversion bereits bei sehr tiefen Temperaturen statt; für die Cycloreversion des von *trans*-3-Hexen abgeleiteten 1,2,3-Trioxolans (146),  $= C_2H_5$ , wurde bei  $-100^\circ C$  eine Geschwindigkeitskonstante  $k = 5.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  bestimmt<sup>[211]</sup>.

Die in kinetisch kontrollierter Reaktion gebildeten Carbonyl-oxide (147) und (148) sind miteinander im Gleichgewicht<sup>[204, 207]</sup>, dessen Einstellung durch höhere Temperaturen

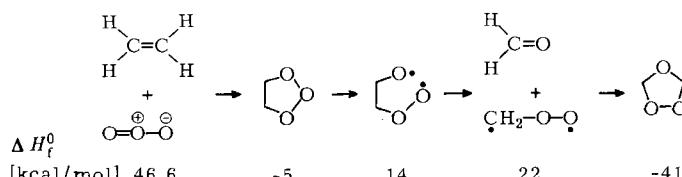
und polare Solventien begünstigt wird. Nachteilig wirken  $\pi$ -Komplexbildner, die die Carbonyl-oxide stabilisieren, oder Aldehyde in hoher Konzentration, welche die kinetisch erzeugten *syn*- und *anti*-Carbonyl-oxide absangen.

Nach Kuczkowski et al. liegen die 1,2,3-Trioxolane (146) beim konzertierten Zerfall in einer Briefumschlag-Konformation vor (Schema 10)<sup>[212]</sup>. Je nachdem, ob der Substituent R an dem Kohlenstoffatom, das in das zwitterionische Fragment eingeht, äquatorial oder axial plaziert ist, resultieren *anti*- (147) bzw. *syn*-Carbonyl-oxide (148). Die Energien der



Übergangszustände (150) und (151) sind durch die Summe der Wechselwirkungen zwischen Substituenten und freien Elektronenpaaren bestimmt. Ein derartiger Reaktionsmechanismus wird durch ab-initio-SCF-MO-Rechnungen gestützt<sup>[213]</sup>, die für  $E_a$  11 kcal mol<sup>-1</sup> ergeben. Dieses Resultat stimmt mit den experimentell ermittelten Aktivierungsenergien der Cycloreversion für die von 1-Hexen ( $E_a = 7$  kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>[214]</sup> und *trans*-3-Hexen ( $E_a = 8$  kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>[211]</sup> abgeleiteten Primärozonide gut überein.

Im Gegensatz dazu diskutieren Goddard et al. einen nicht konzertierten Verlauf der Cycloreversion. Die berechneten Bildungsenthalpien ( $\Delta H_f^0$ ) sind unter den Formelbildern vermerkt<sup>[215]</sup>.

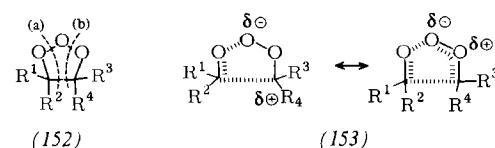


Schema 10

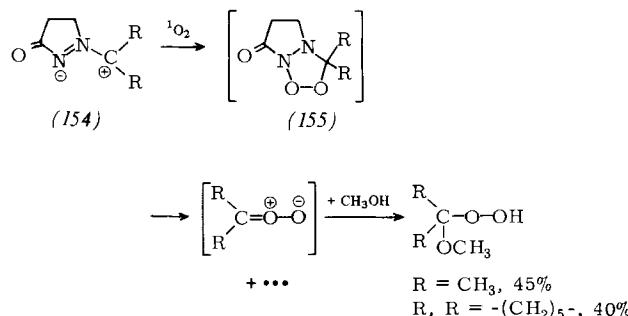
Für die intermediären Carbonyl-oxide postulierten die Autoren eine Singulett-Diradikal-Struktur, die nach verallgemeinerten Valence-Bond- und Konfigurations-Wechselwirkungs-Berechnungen um 27 kcal mol<sup>-1</sup> günstiger liegen sollte als die zwitterionische Struktur. Criegee argumentierte jedoch, daß ein Carbonyl-oxid als Singulett-Diradikal Methanol an einer C—H- und nicht, wie experimentell gefunden, an der O—H-Bindung angreifen sollte<sup>[203]</sup>. Ein nicht konzertierter, diradikalischer Verlauf wurde auch für die Cycloreversion von 1,2,3-Trioxolalen in der Gasphase vorgeschlagen<sup>[216]</sup>.

1,2,3-Trioxolane (152) mit vier verschiedenen Substituenten können in Lösung prinzipiell nach Weg (a) oder Weg (b) fragmentieren<sup>[217]</sup>. Der Zerfalls weg erwies sich als unabhängig von der Temperatur und der Solvenspolarität, hing je-

doch stark von den Substituenten ab. Es überwiegt jeweils das Carbonyl-oxid, dessen Substituenten die im Übergangszustand auftretende positive Partialladung am besten stabilisieren können [siehe Übergangszustand (153) für Weg (a)].

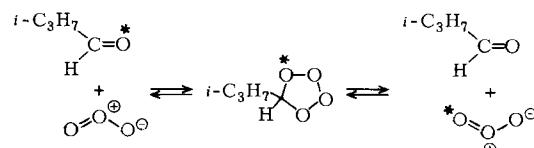


Die kurzlebigen 1,2,3,4-Dioxadiazolidine (155), die als Zwischenstufe der Reaktion von Azomethin-iminen (154) mit angeregtem Singulett-Sauerstoff angenommen werden, zerfallen gleichfalls spontan unter Cycloreversion<sup>[218]</sup>. Die Carbonyl-oxide können mit Methanol als Methoxyhydroperoxyde und mit Aldehyden als [3 + 2]-Cycloaddukte abgefangen werden.



Zwei [3 + 2]-Cycloreversionswege – ein Zerfall in Carbonyl-oxide und Carbonylverbindungen sowie in Carbonyl-ylide und Sauerstoff – geben sich im Massenspektrum der 1,3,4-Trioxolane, wenn auch nur mit geringer Intensität, zu erkennen<sup>[219]</sup>.

Klopman und Joiner fanden, daß <sup>18</sup>O-markierter Isobutyraldehyd in Gegenwart von Ozon seine Markierung selbst bei  $-78^{\circ}\text{C}$  schnell verliert. Die Autoren erklären diesen Befund mit einer reversiblen [3 + 2]-Cycloaddition des Ozons an die Carbonylverbindung<sup>[220]</sup>.



### 13. Schlußbemerkung

Die hier aufgeführten Beispiele sollen die Allgemeingültigkeit des Reaktionsprinzips dokumentieren und darüber hinaus – zumindest teilweise – eine 1972 formulierte These stützen, nach der die 1,3-dipolare Cycloreversion in Zukunft eine ebenso große Bedeutung erlangen wird wie die Cycloaddition<sup>[58]</sup>. Neue Techniken werden zur Weiterentwicklung des Gebietes beitragen; wir halten die Blitzthermolyse für besonders vielversprechend. Es ist zu hoffen, daß durch neue Arbeiten die präparativen Möglichkeiten erkundet werden, die das Konzept der [3 + 2]-Cycloreversion bietet, und daß auch die noch offenen mechanistischen Fragen geklärt werden können.

Wir danken allen, die uns mit Beispielen für 1,3-dipolare Cycloreversionen versorgt haben; zu besonderem Dank sind wir Nicholas Dennis, Alan R. Katritzky, Rolf Huisgen, Paolo Grünanger, Robert Carrié, Richard M. Kellogg, Kevin T. Potts und Antonio Selva verpflichtet. Unser Dank gilt auch Silvana Bellaviti für die sorgfältige Gestaltung des Manuskripts.

Eingegangen am 7. März 1978 [A 288]

- [1] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 604, 742 (1963); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2, 565, 633 (1963).
- [2] G. Bianchi, C. De Michelis, R. Gandolfi in S. Patai: *The Chemistry of Functional Groups. Suppl. A*. Interscience, New York 1977, S. 369 ff.
- [3] J. Bastide, J. Hamelin, F. Texier, Y. V. Quang, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 2555.
- [4] C. G. Stuckwisch, *Synthesis* 1973, 469.
- [5] T. Kauffmann, *Angew. Chem.* 86, 715 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 627 (1974).
- [6] D. St. C. Black, R. F. Crozier, V. C. Davis, *Synthesis* 1975, 205.
- [7] N. Dennis, A. R. Katritzky, Y. Takeuchi, *Angew. Chem.* 88, 41 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 1 (1976).
- [8] A. Padwa, *Angew. Chem.* 88, 131 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 123 (1976).
- [9] P. Gilgen, H. Heimgartner, H. Schmid, *Heterocycles* 6, 143 (1977).
- [10] R. M. Kellogg, *Tetrahedron* 32, 1 (1977).
- [11] Y. Takeuchi, F. Furusaki, *Adv. Heterocycl. Chem.* 21, 207 (1977).
- [12] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 80, 329 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 321 (1968).
- [13] R. Huisgen, *J. Org. Chem.* 41, 403 (1976).
- [14] K. Burger, H. Schickaneder, C. Zentl, *Angew. Chem.* 89, 60 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 54 (1977).
- [15] S. Auricchio, G. Vidari, P. Vita Finzi, *Gazz. Chim. Ital.* 106, 1 (1976).
- [16] M. Regitz, *Angew. Chem.* 79, 786 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6, 733 (1967); *Synthesis* 1972, 351.
- [17] R. N. Butler, *Adv. Heterocycl. Chem.* 21, 402 (1977).
- [18] G. W. Griffin, *Angew. Chem.* 83, 604 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 537 (1971); C. Dietrich-Buchecker, M. Franck-Neumann, *Tetrahedron* 33, 745, 751 (1975).
- [19] D. J. Miller, T. E. Nemo, L. A. Hull, *J. Org. Chem.* 40, 2675 (1975).
- [20] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 781 (1969).
- [21] M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* 83, 859 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 761 (1971).
- [22] R. A. Firestone, *Tetrahedron* 33, 3009 (1977).
- [23] G. Leroy, M. Sana, *Tetrahedron* 32, 1379 (1976); G. Leroy, M. T. Nguyen, M. Sana, *ibid.* 32, 1529 (1976).
- [24] G. Leroy, M. Sana, *Tetrahedron* 31, 2091 (1975); D. Poppinger, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 7486 (1976); *Aust. J. Chem.* 29, 465 (1976).
- [25] A. Padwa, S. I. Wetmore, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2414 (1974).
- [26] D. H. White, P. B. Condit, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1348 (1972); siehe auch M. E. Hendrick, M. Jones, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4249.
- [27] R. Moore, A. Mishra, R. J. Crawford, *Can. J. Chem.* 46, 3305 (1968); G. L. Loper, F. H. Dorer, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 20 (1973).
- [28] Th. S. Cantrell, W. S. Haller, *Chem. Commun.* 1968, 977.
- [29] Y. Ito, T. Matsuura, *Tetrahedron* 31, 1373 (1975).
- [30] D. F. Eaton, R. G. Bergman, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1351 (1972).
- [31] Th. V. Von Auken, K. L. Rinehart, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3736 (1962).
- [32] D. E. McGreer, W. S. Wu, *Can. J. Chem.* 45, 461 (1967).
- [33] K. Burger, J. Albanbauer, F. Manz, *Chem. Ber.* 107, 1823 (1974).
- [34] J. S. Clowis, A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, *Chem. Ber.* 100, 60 (1967).
- [35] P. G. Gassman, W. J. Greenlee, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 980 (1973).
- [36] M. R. Johnson, L. R. Sousa, *J. Org. Chem.* 42, 2439 (1977).
- [37] M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty: *The PMO Theory of Organic Chemistry*. Plenum-Rosetta 1975, S. 431 ff., 452 ff.
- [38] J. Michl in G. Klopman: *Chemical Reactivity and Reaction Paths*. Wiley, New York 1974, S. 301 ff.
- [39] E. F. Ullmann, *Acc. Chem. Res.* 1, 353 (1968).
- [40] G. D. Andrews, J. E. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4853 (1977).
- [41] De Michelis, R. Gandolfi, L. Toma, *Heterocycles* 12, 5 (1979).
- [42] a) A. Selva, L. F. Zerilli, B. Cavalleri, G. Gallo, *Org. Mass Spectrom.* 6, 1347 (1972); b) A. Selva, P. Traldi, L. F. Zerilli, B. Cavalleri, G. Gallo, *Ann. Chim. (Roma)* 64, 229 (1974); c) A. Selva, P. Traldi, L. F. Zerilli, G. Gallo, *Org. Mass Spectrom.* 11, 217 (1976); d) *Ann. Chim. (Roma)*, 67, 371 (1977); e) A. Selva, L. F. Zerilli, B. Cavalleri, G. Gallo, *Org. Mass Spectrom.* 9, 558 (1974); f) A. Selva, P. Traldi, E. Fantucci, *Adv. Mass Spectrom.* 7B, 1204 (1978).
- [43] G. F. Bettinetti, S. Facchetti, *Org. Mass Spectrom.* 9, 753 (1974).
- [44] A. Selva, A. Citterio, E. Pella, R. Tonani, *Org. Mass. Spectrom.* 9, 1017 (1974).
- [45] S. W. Stale in A. P. Marchand, R. E. Lehr: *Pericyclic Reactions*. Vol. 1. Academic Press, New York 1977, S. 254 ff.
- [46] R. L. Letsinger, D. F. Pollart, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 6079 (1956).
- [47] R. B. Bates, L. M. Kroposki, D. E. Potter, *J. Org. Chem.* 37, 560 (1972).
- [48] P. Tomboulian, D. Amick, S. Beare, K. Dumke, D. Hart, R. Hites, A. Metzger, R. Nowak, *J. Org. Chem.* 38, 322 (1973).
- [49] P. Eberhard, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1345 (1972); siehe [13], dort S. 403, 404.
- [50] J. N. Hines, M. Peagram, E. J. Thomas, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1973, 2332.
- [51] G. H. Whitham, M. Wright, *J. Chem. Soc. C* 1971, 886.
- [52] M. Jones, P. Temple, E. J. Thomas, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1974, 433.
- [53] G. Bianchi, A. Gamba, R. Gandolfi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1974, 1757.
- [54] G. Bianchi, R. Gandolfi, unveröffentlicht.
- [55] M. Joucla, J. Hamelin, R. Carrié, *Tetrahedron* 30, 1121 (1974).
- [56] K. Burger, E. Burgis, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 741, 39 (1970).
- [57] G. Wittig, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* 94, 1692 (1961); F. Weygand, H. Daniel, *ibid.* 94, 1688 (1961).
- [58] T. L. Gilchrist, R. C. Storr: *Organic Reactions and Orbital Symmetry*. Cambridge University Press, Cambridge 1972, S. 123.
- [59] E. J. Corey, R. A. E. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2677 (1963); E. J. Corey, F. A. Carey, R. A. E. Winter, *ibid.* 87, 934 (1965).
- [60] A. Alemany, T. Bacchetti, C. Rizzi, *Gazz. Chim. Ital.* 102, 311 (1972).
- [61] D. Hoppe, *Angew. Chem.* 86, 878 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 789 (1974).
- [62] U. Schöllkopf, I. Hoppe, *Angew. Chem.* 87, 814 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 765 (1975).
- [63] J. Kalvoda, H. Kaufmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 209.
- [64] W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H. J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 56, 1679 (1973).
- [65] N. Gakis, M. Marky, H. J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid, W. E. Oberanski, *Helv. Chim. Acta* 59, 2149 (1976).
- [66] W. Steglich, P. Gruber, H. V. Heininger, F. Kneidl, *Chem. Ber.* 104, 3816 (1971).
- [67] G. Höfle, W. Steglich, *Chem. Ber.* 104, 1408 (1971).
- [68] P. Grüber, L. Müller, W. Steglich, *Chem. Ber.* 106, 2863 (1973).
- [69] W. Steglich, B. Kübel, P. Grüber, *Chem. Ber.* 106, 2870 (1973).
- [70] J. Llinares, E. J. Vincent, G. Salmona, *Org. Mass Spectrom.* 11, 873 (1976).
- [71] S. Y. Hong, J. E. Baldwin, *Tetrahedron* 24, 3787 (1968).
- [72] R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidl, G. Wallbillich, H. Knupfer, R. Schmidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 653, 105 (1962); siehe [1], dort 608; bzw. 570.
- [73] H. Meier, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* 60, 3035 (1977).
- [74] P. Scheiner, *J. Org. Chem.* 34, 199 (1969); P. Scheiner, J. F. Dinda, Jr., *Tetrahedron* 26, 2619 (1970); C. S. Angadiayar, M. V. George, *J. Org. Chem.* 36, 1589 (1971).
- [75] L. Birkofe, A. Ritter, P. Richter, *Chem. Ber.* 96, 2750 (1963).
- [76] T. L. Gilchrist, G. E. Gyar, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1975, 1747.
- [77] J. H. Markgraf, S. H. Brown, M. W. Kaplinsky, R. G. Peterson, *J. Org. Chem.* 29, 2629 (1964); R. Huisgen, J. Sauer, M. Seidel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 654, 146 (1962).
- [78] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 72, 359 (1960); M. Seidel, *Dissertation, Universität München* 1960.
- [79] R. Huisgen, J. Sauer, M. Seidel, *Chem. Ber.* 94, 2503 (1961); R. Huisgen, M. Seidel, *ibid.* 94, 2509 (1961).
- [80] R. R. Fraser, Gurudata, K. E. Hague, *J. Org. Chem.* 34, 4118 (1969).
- [81] Ch. Grundmann, K. Flory, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 721, 91 (1969).
- [82] W. Reichen, *Helv. Chim. Acta* 59, 1636 (1976); C. Wentrup, A. Damerius, W. Reichen, *J. Org. Chem.* 43, 2037 (1978).
- [83] J. Sauer, K. K. Mayer, *Tetrahedron Lett.* 1968, 325.
- [84] M. Freund, B. B. Goldsmith, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 21, 2456 (1888).
- [85] H. Reimlinger, J. J. M. Vandewalle, G. S. D. King, W. R. F. Lingier, R. Merey, *Chem. Ber.* 103, 1918 (1970).
- [86] G. Szeimes, K. Mannhardt, W. Mickler, *Chem. Ber.* 110, 2922 (1977).
- [87] A. Könecke, E. Lippmann, *Org. Mass Spectrom.* 11, 167 (1976).
- [88] P. Wolhoff, S. Hammerum, *Org. Mass Spectrom.* 9, 181 (1974).
- [89] S. Hammerum, P. Wolhoff, *J. Org. Chem.* 37, 3965 (1972).
- [90] J. L. Aubagnac, D. Bourgeon, R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1976, 867.
- [91] S. Gabriel, M. Koppe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 19, 1145 (1886).
- [92] K. Auwers, V. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 21, 784 (1888); 22, 705 (1889).
- [93] F. D. Dodge, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 264, 178 (1890).
- [94] J. Ackrell, M. Altaf-ur-Rahman, A. J. Boulton, R. C. Brown, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1972, 1587.
- [95] J. Chapman, J. Crosby, C. A. Cummings, R. A. C. Rennie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 240.
- [96] a) C. Grundmann, P. Grünanger: *The Nitrile Oxides*. Springer, Berlin 1971; b) W. R. Mitchell, R. M. Paton, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2443; c) M. Marky, H. Meier, A. Wunderli, H. Heimgartner, H. Schmid, H. J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* 61, 1477 (1978).
- [97] A. Dondoni, G. Barbaro, A. Battaglia, P. Giorgianni, *J. Org. Chem.* 37, 3196 (1972).

- [98] D. N. Reinhoudt, C. G. Kouwenhoven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 95, 67 (1976).
- [99] J. Sauer, K. K. Mayer, *Tetrahedron Lett.* 1968, 319; G. Trickes, H. Meier, *Angew. Chem.* 89, 562 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 555 (1977).
- [100] J. E. Franz, H. K. Pearl, *J. Org. Chem.* 41, 1296 (1976).
- [101] T. Mukai, T. Oine, A. Matsubara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42, 581 (1969).
- [102] W. Heinzemann, P. Gilgen, *Helv. Chim. Acta* 59, 2727 (1976), zit. Lit.
- [103] I. Yavari, S. Esfandiari, A. J. Mostashari, P. W. W. Hunter, *J. Org. Chem.* 40, 2880 (1975).
- [104] G. L. Aldous, J. H. Bowie, *Org. Mass Spectrom.* 10, 64 (1975).
- [105] S. Facchetti, G. F. Bettinetti, *Ann. Chim. (Roma)* 64, 131 (1974), zit. Lit.; C. De Michelis, R. Gandolfi, P. Grünanger, *Tetrahedron* 30, 3765 (1974).
- [106] a) A. Selva, P. Traldi, *Ann. Chim. (Roma)* 66, 57 (1976); b) B. F. Bonini, G. Maccagnani, G. Mazzanti, L. Thijis, H. P. M. M. Ambrosius, B. Zwanenburg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1977, 1468.
- [107] S. Morrocchi, A. Ricca, A. Selva, A. Zanarotti, *Gazz. Chim. Ital.* 99, 165 (1969); C. Grundmann, H. D. Frommelt, K. Flory, S. K. Dotto, *J. Org. Chem.* 33, 1464 (1968); A. J. Boulton, P. Hadjimihalakis, A. R. Katritzky, A. Majid Hamid, *J. Chem. Soc. C* 1969, 1900; H. E. Ungnade, E. D. Loughran, *J. Heterocycl. Chem.* 1964, 61.
- [108] a) C. L. Pedersen, J. Möller, *Acta Chem. Scand.* 29, 483 (1975); b) R. Kroft, P. Henklein, G. Etzold, H. J. Zöpfel, *Org. Mass Spectrom.* 11, 304 (1976); c) F. Razmona, E. S. Waight, *Org. Mass. Spectrom.* 11, 1227 (1976).
- [109] R. K. Howe, J. E. Franz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 524; *J. Org. Chem.* 39, 962 (1974); J. E. Franz, R. K. Howe, H. K. Pearl, *ibid.* 41, 620 (1976); R. K. Howe, T. A. Gruner, J. E. Franz, *ibid.* 42, 1813 (1977).
- [110] A. Holm, N. Harrit, N. N. Toubro, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6197 (1975).
- [111] A. H. Miller, R. Pancirov, *J. Heterocycl. Chem.* 1971, 163; Ch. P. Joshua, K. N. Rajasekharan, *Aust. J. Chem.* 30, 563 (1977).
- [112] T. Naito, *Tetrahedron* 24, 6237 (1968); B. J. Millard, *J. Chem. Soc. C* 1969, 1231.
- [113] C. L. Pedersen, N. Hacker, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3981.
- [114] C. L. Pedersen, *Acta Chem. Scand. B* 30, 675 (1976).
- [115] P. Scheiner in B. S. Thyagarajan: *Selective Organic Transformations*. Vol. 1. Interscience, New York 1970, S. 327 ff.
- [116] F. Texier, J. Bourgois, *J. Heterocycl. Chem.* 1975, 505.
- [117] J. Bourgois, F. Tonnard, F. Texier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1976, 2025.
- [118] D. Pocar, M. C. Ripamonti, R. Stradi, P. Trimarco, *J. Heterocycl. Chem.* 14, 173 (1977).
- [119] Y. M. Saurier, R. Danion-Bougot, D. Danion, R. Carrié, *Tetrahedron* 32, 1995 (1976); R. Carrié, persönliche Mitteilung.
- [120] A. Gagnoux, S. Winstein, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5956 (1960).
- [121] A. L. Logothetis, *J. Org. Chem.* 29, 3049 (1964); V. Nair, *J. Org. Chem.* 33, 2121 (1968); J. H. Bowie, B. Nussey, A. D. Ward, *Aust. J. Chem.* 26, 2547 (1973); siehe auch P. W. Manley, R. Somanathan, D. L. R. Reeves, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 396.
- [122] R. Huisgen, R. Sustmann, K. Bunge, *Chem. Ber.* 105, 1324 (1972).
- [123] J. M. Vandensavel, G. Smets, G. L'abbé, *J. Org. Chem.* 38, 675 (1973); G. L'abbé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1975, 1127.
- [124] H. Suschitzky, R. E. Walrond, R. Hull, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1977, 47.
- [125] T. Isida, T. Akiyama, N. Mihara, S. Kozima, K. Sisido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46, 1250 (1973).
- [126] D. Denecker, G. Smets, G. L'abbé, *Tetrahedron* 31, 765 (1975).
- [127] V. A. Antonova, R. Borsdorf, R. Herzschuh, G. Fischer, H. Engelmann, J. Prakt. Chem. 315, 313 (1973); N. W. Rokke, J. J. Worman, W. S. Wadsworth, *J. Heterocycl. Chem.* 1975, 1031.
- [128] M. Franck-Neumann, C. Buecker, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2659.
- [129] R. Breslow, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4787 (1972).
- [130] T. Eicher, E. V. Angerer, *Chem. Ber.* 103, 339 (1970); R. Scott-Pyron, W. M. Jones, *J. Org. Chem.* 32, 4048 (1967).
- [131] L. A. Carpino, L. V. McAdams, III, R. H. Rynbrandt, J. W. Spiewak, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 476 (1971).
- [132] a) D. H. Aue, G. S. Helwig, *Tetrahedron Lett.* 1974, 721; b) L. G. Zaitseva, I. B. Avezov, O. A. Subbotin, I. G. Bolesov, *J. Org. Chem. USSR* 11, 1400 (1975); c) W. Welter, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1473; D. H. Aue, R. B. Lorens, G. S. Helwig, *J. Org. Chem.* 44, 1202 (1979); M. Regitz, W. Welter, A. Hartmann, *Chem. Ber.* 112, 2509 (1979).
- [133] M. Schneider, B. Csacsko, *Angew. Chem.* 89, 905 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 867 (1977).
- [134] Weitere Beispiele siehe: T. H. Kinstle, R. L. Welch, R. W. Exley, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 3660 (1967); M. Franck-Neumann, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2979.
- [135] R. A. Keppel, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1350 (1972).
- [136] M. P. Schneider, R. J. Crawford, *Can. J. Chem.* 48, 628 (1970); P. D. Condit, R. G. Bergman, *Chem. Commun.* 1971, 4; G. Greiner, M. Schneider, H. Rau, *Tetrahedron Lett.* 49, 4507 (1976).
- [137] R. J. Crawford, A. Mishra, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3963 (1966); A. E. Brook, P. F. Jones, *Can. J. Chem.* 49, 1841 (1971).
- [138] S. L. Buchwalter, G. L. Closs, *J. Org. Chem.* 17, 2549 (1975); vgl. jedoch M. Schneider, A. Strohacker, *Tetrahedron* 32, 619 (1976).
- [139] W. R. Carpenter, A. Haymaker, D. W. Moore, *J. Org. Chem.* 31, 789 (1966).
- [140] D. Pocar, R. Stradi, *Ann. Chim. (Roma)* 61, 161 (1971); D. Pocar, P. Trimarco, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1976, 622; P. Dalla Croce, R. Stradi, *Tetrahedron* 33, 865 (1977), zit. Lit.
- [141] J. Kucera, Z. Janousek, Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 35, 3618 (1970).
- [142] L. A. Paquette, H. C. Berk, C. R. Degenhardt, G. D. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4764 (1977).
- [143] a) K. D. Berlin, M. A. R. Khayat, *Tetrahedron* 22, 975 (1966); b) R. Gompper, J. Schelbe, C. S. Schneider, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3897; c) R. W. Hoffmann, U. Bressel, J. Gelhaus, H. Hauser, G. Mühl, *Chem. Ber.* 104, 2611 (1971); d) A. H. Jackson, S. A. Matlin, A. H. Rees, R. Towill, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 646.
- [144] A. C. Oehlschlager, L. H. Zalkow, *Can. J. Chem.* 47, 461 (1969); R. L. Hale, L. H. Zalkow, *Tetrahedron* 25, 1393 (1969); L. H. Zalkow, R. H. Hill, *ibid.* 31, 831 (1975).
- [145] F. S. Bridson-Jones, G. D. Buckley, L. H. Cross, A. P. Driver, *J. Chem. Soc.* 1951, 2999; F. S. Bridson-Jones, G. D. Buckley, *ibid.* 1951, 3009.
- [146] H. K. Reimlinger, L. Skattebol, *Chem. Ber.* 94, 2429 (1961).
- [147] C. J. Micheida, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2281; R. M. Kellogg in O. Burchardt: *Photochemistry of Heterocyclic Compounds*. Wiley, New York 1976, S. 385, 386.
- [148] S. L. Lee, A. M. Cameron, J. Warkentin, *Can. J. Chem.* 50, 2326 (1972); H. Meier, K. P. Zeller, *Angew. Chem.* 89, 876 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 835 (1977).
- [149] L. Thijis, A. Wagenaar, E. M. M. Van Rens, B. Zwanenburg, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3589; B. F. Bonini, G. Maccagnani, A. Wagenaar, L. Thijis, B. Zwanenburg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1972, 2490; C. G. Venier, C. G. Gibbs, *Tetrahedron Lett.* 1972, 2293.
- [150] Th. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly, F. S. Guziec, Jr., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1976, 2079.
- [151] P. Ykman, G. L'abbé, G. Smets, *Tetrahedron* 29, 195 (1973), zit. Lit.
- [152] N. Dennis, B. Ibrahim, A. R. Katritzky, *Org. Mass Spectrom.* 11, 814 (1976).
- [153] J. Banerji, N. Dennis, J. Franck, A. R. Katritzky, T. Matsuo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1976, 2334.
- [154] T. Sasaki, K. Kanematsu, K. Hayakawa, M. Uchide, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1972, 2750.
- [155] N. Dennis, B. Ibrahim, A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1976, 2307.
- [156] N. Dennis, A. R. Katritzky, S. K. Parton, *Chem. Pharm. Bull. Jpn.* 23, 2899 (1975).
- [157] S. Sinbandhit, J. Hamelin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 768.
- [158] B. E. Landberg, J. W. Lown, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1975, 1326.
- [159] E. Funke, R. Huisgen, F. C. Schaefer, *Chem. Ber.* 104, 1550 (1971).
- [160] K. T. Potts, J. Baum, E. Houghton, D. N. Roy, U. P. Singh, *J. Org. Chem.* 39, 3619 (1974).
- [161] M. P. Cava, M. A. Sprecker, W. R. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1817 (1974).
- [162] K. T. Potts, D. McKeough, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2749 (1973); 96, 4268 (1974).
- [163] H. Kato, S. Sato, M. Ohta, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4261.
- [164] H. Kato, T. Shiba, E. Kitajima, T. Kiyosawa, F. Yamada, T. Nishiyama, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1976, 863.
- [165] R. Grashey, K. Adelsberger, *Angew. Chem.* 74, 292 (1962); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1, 267 (1962).
- [166] R. Grashey, H. Leitermann, R. Schmidt, K. Adelsberger, *Angew. Chem.* 74, 491 (1962); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1, 406 (1962).
- [167] Vgl. [1]. S. 584, 585.
- [168] J. Markert, E. Fahr, *Tetrahedron Lett.* 1970, 769.
- [169] A. Eckell, R. Huisgen, *Chem. Ber.* 110, 571 (1977).
- [170] S. H. Alsop, J. J. Barr, R. C. Storr, A. Forbes Cameron, A. A. Freer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 888.
- [171] H. Hamberger, R. Huisgen, V. Markowski, S. Sustmann, *Heterocycles* 5, 147 (1976).
- [172] G. F. Bettinetti, L. Capretti, *Gazz. Chim. Ital.* 95, 33 (1965); R. A. Izdyore, S. McLean, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 5611 (1975); vgl. jedoch R. Huisgen, R. Fleischmann, A. Eckell, *Chem. Ber.* 110, 500 (1977).
- [173] J. A. Deyrup, *Tetrahedron Lett.* 1971, 2191.
- [174] N. A. Le Bel, E. G. Banucci, J. Org. Chem. 36, 2440 (1971).
- [175] W. Oppolzer, *Angew. Chem.* 89, 10 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 10 (1977).
- [176] M. Masui, K. Suda, M. Yamauchi, C. Yijima, *Chem. Pharm. Bull.* 21, 1605 (1973).
- [177] R. Huisgen, H. Hauck, R. Grashey, H. Seidl, *Chem. Ber.* 101, 2568 (1968).
- [178] G. R. Delpierre, H. Lamchen, *J. Chem. Soc.* 1963, 4693.
- [179] C. Belzeck, I. Panfil, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 303.
- [180] a) R. Huisgen, H. Hauck, R. Grashey, H. Seidl, *Chem. Ber.* 102, 736 (1969); b) J. J. Tufariello, G. B. Mullen, J. Am. Chem. Soc. 100, 3638, (1978).
- [181] M. Lamchen, T. W. Mittag, *J. Chem. Soc. C* 1968, 1917.
- [182] C. W. Brown, K. Marsden, M. A. T. Rogers, C. M. B. Taylor, R. Wright, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1960, 254.
- [183] M. Joucla, J. Hamelin, R. Carrié, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 3116.
- [184] D. St. C. Black, K. G. Watson, *Aust. J. Chem.* 26, 2491 (1973).
- [185] R. Huisgen, J. Wulff, *Chem. Ber.* 102, 746 (1969).

- [186] K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab, H. J. Sturm, *J. Chem. Ber.* 105, 1307 (1972).
- [187] K. Ueda, M. Igaki, F. Toda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, 3173 (1976).
- [188] O. Tsuge, I. Shinkai, M. Koga, *Org. Prep. Proced. Int.* 4, 169 (1972).
- [189] Y. Nomura, F. Furusaki, Y. Takeuchi, *J. Org. Chem.* 37, 502 (1972).
- [190] N. Singh, K. Krishan, *Indian J. Chem.* 11, 1076 (1973).
- [191] E. F. Ullman, J. E. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3814 (1964).
- [192] R. Huisgen, S. Sustmann, *Heterocycles* 5, 141 (1976).
- [193] M. Hamaguchi, T. Ibata, *Chem. Lett.* 1975, 499.
- [194] T. Do-Minh, A. M. Trozzolo, G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 1402 (1970).
- [195] R. W. Hoffmann, H. J. Luthardt, *Chem. Ber.* 101, 3861 (1968).
- [196] G. F. Bettinetti, A. Donetti, *Gazz. Chim. Ital.* 97, 730 (1967).
- [197] J. Buter, S. Wassenaar, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* 37, 4045 (1972).
- [198] R. M. Kellogg, S. Wassenaar, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1987; D. H. R. Barton, B. J. Willis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1972, 305.
- [199] K. T. Potts, D. McKeough, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4276 (1974).
- [200] M. P. Cava, M. V. Lakshminathan, *Acc. Chem. Res.* 8, 139 (1975).
- [201] K. T. Potts, D. R. Choudhury, A. J. Elliott, U. P. Singh, *J. Org. Chem.* 41, 1724 (1976).
- [202] J. D. Bower, R. H. Schlessinger, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6891 (1969).
- [203] R. Criegee, *Angew. Chem.* 87, 765 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 745 (1975), zit. Lit.
- [204] P. S. Bailey, A. Rustaiyan, T. M. Ferrel, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 638 (1976); C. W. Gillies, *ibid.* 99, 7239 (1977); P. S. Bailey, Th. M. Ferrel, *ibid.* 100, 899 (1978), zit. Lit.
- [205] W. G. Alcock, B. Mile, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 5; B. Mile, G. Morris, *ibid.* 1978, 263.
- [206] K. L. Gallaher, R. L. Kuczkowski, *J. Org. Chem.* 41, 892 (1976).
- [207] D. P. Higley, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 4526 (1976).
- [208] D. R. Kerur, D. G. M. Diaper, *Can. J. Chem.* 55, 588 (1977).
- [209] K. Griesbaum, P. Hofmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2877 (1976).
- [210] R. Criegee, G. Schröder, *Chem. Ber.* 93, 689 (1960).
- [211] F. L. Greenwood, L. J. Durham, *J. Org. Chem.* 34, 3363 (1969).
- [212] R. P. Lattimer, R. L. Kuczkowski, C. W. Gillies, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 348 (1974); vgl. auch R. A. Rouse, *ibid.* 96, 5095 (1974).
- [213] P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6088 (1976); siehe auch P. C. Hiberty, J. P. Devidal, *Tetrahedron* 35, 1015 (1979).
- [214] S. D. Razumovskii, L. V. Berezova, *Izv. Akad. Nauk SSSR* 1, 207 (1968).
- [215] W. R. Wadt, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3004 (1975); siehe auch L. B. Arding, W. A. Goddard III, *ibid.* 100, 7180 (1978).
- [216] H. E. O'Neal, C. Blumstein, *Int. J. Chem. Kinet.* 5, 397 (1973); N. J. Pitts, B. J. Finlayson, *Angew. Chem.* 87, 18 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 1 (1975).
- [217] S. Fliszár, M. Granger, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 3330 (1969); 92, 3361 (1970); S. Fliszár, J. Renard, *Can. J. Chem.* 48, 3002 (1970); S. Fliszár, J. Renard, O. Z. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6953 (1971).
- [218] M. Schulz, N. Grossmann, *J. Prakt. Chem.* 318, 575 (1976).
- [219] M. Bertrand, J. Carles, S. Fliszár, Y. Rousseau, *Org. Mass Spectrom.* 9, 297 (1974).
- [220] G. Klopman, C. M. Joiner, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 5287 (1975).

## Neue Synthesen mit Oniumsalzen von Aza-arenen

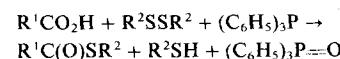
Von Teruaki Mukaiyama<sup>[\*]</sup>

Neue synthetische Methoden (29)

Wirkungsvolle Synthesen in Abwesenheit starker Säuren und Basen sind unter Verwendung 2-halogenierter Pyridinium-, Benzoxazolium-, Benzothiazolium- und Pyrimidiniumsalze gelungen. Die Aktivierung von Carbonsäuren oder Alkoholen mit diesen Oniumsalzen führt zu 2-Acyloxy- bzw. 2-Alkoxy-Zwischenstufen, die sich z. B. zu Estern, Amiden, Thiolestern, (makrocyclischen) Lactonen, Säurefluoriden, Olefinen, Allenen, Carbodiimiden, Isocyanaten, Isothiocyanaten, Nitrilen und Isocyaniden umsetzen lassen. Hervorzuheben ist die Möglichkeit, mit den Oniumsalzen stereospezifische Synthesen (unter Inversion der Konfiguration) durchzuführen.

### 1. Einleitung

Auf dem Gebiet der synthetischen organischen Chemie sind bemerkenswerte Fortschritte durch Verwendung starker Basen wie Alkyllithium, aber auch saurer Reagentien wie  $TiCl_4$ <sup>[1]</sup> erzielt worden. Bei der Synthese komplexer Moleküle, z. B. biologisch aktiver Substanzen mit base- oder säurelabilen Funktionen, ist es aber sehr wünschenswert, unter neutralen Bedingungen oder unter Neutralisation zu arbeiten. So beruht z. B. die „Oxidations-Reduktions-Kondensation“<sup>[2]</sup> auf den charakteristischen Eigenschaften von Phosphanen und Organoschwefelverbindungen. Nach dieser Methode werden z. B. Carbonsäurethiolester aus Carbonsäuren und Disulfanen ohne Mitwirkung einer Säure oder Base erzeugt<sup>[3]</sup>:



Bei diesem Reaktionstyp schien die Verwendung von Oniumsalzen erfolgversprechend zu sein: Der ionische Charak-

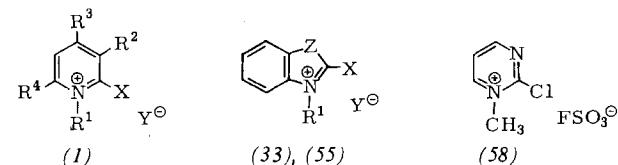


Tabelle 1. Verwendete Oniumsalze von Aza-arenen sowie Erklärung der Abkürzungen.

Onium-salz	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y	Z
(1a)	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Cl	I	—
(1b)	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Br	I	—
(1c)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	Cl	BF <sub>4</sub>	—
(1d)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	Br	BF <sub>4</sub>	—
(1e)	CH <sub>3</sub>	H	H	H	F	TsO	—
(1f)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Cl	BF <sub>4</sub>	—
(1g)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	F	TsO	—
(1h)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	F	BF <sub>4</sub>	—
(1i)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	BF <sub>4</sub>	—
(1k)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	F	BF <sub>4</sub>	—
(33)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	—	Cl	BF <sub>4</sub>	O
(55a)	CH <sub>3</sub>	—	—	—	F	FSO <sub>3</sub>	S
(55b)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	—	F	BF <sub>4</sub>	S

Me = Methyl, Et = Ethyl, Br = Butyl, Ph = Phenyl, Ac = Acetyl, Bz = Benzyl, Ts = p-Toluoisulfonyl, THP = Tetrahydropyranyl

TEBA = Benzyltriethylammoniumchlorid, DME = Dimethoxyethan, HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriamid, THF = Tetrahydrofuran

[\*] Prof. Dr. T. Mukaiyama

Department of Chemistry, Faculty of Science  
The University of Tokyo  
Hongo, Tokyo 113 (Japan)