

ANGEWANDTE CHEMIE

94. Jahrgang 1982

Heft 4

Seite 231–326

[2 + 2]-Cycloreversionen

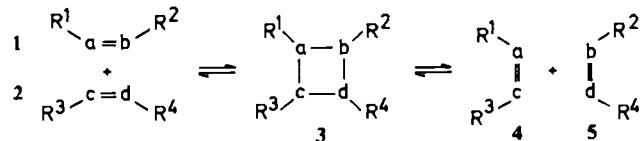
Von Ernst Schaumann* und Roger Ketcham

Vierring-Verbindungen lassen sich thermisch, photochemisch oder katalytisch in zwei Fragmente mit π -Bindungen spalten. Theoretische Berechnungen, kinetische Studien sowie Untersuchungen von Stereo- und Regioselektivität sind herangezogen worden, um die Frage nach dem ein- oder zweistufigen Verlauf der Spaltungsreaktion zu klären und Vorhersagen über den Reaktionsverlauf zu ermöglichen. [2 + 2]-Cycloreversionen werden zur Strukturaufklärung von Vierring-Derivaten, zur Gewinnung hochreaktiver π -Elektronensysteme und – zusammen mit einer [2 + 2]-Cycloaddition – zum Schutz von Doppelbindungen verwendet. Auch für die Olefinierung von Carbonylgruppen lässt sich die Kombination von Cycloaddition und -reversion benutzen. Aus Verbindungen mit anellierten Vierringen können durch [2 + 2]-Cycloreversion Produkte mit zwei funktionellen Gruppen oder große Ringe erhalten werden. Aktuell werden [2 + 2]-Cycloreversionen auch im Zusammenhang mit Methoden zur Solarenergiespeicherung diskutiert.

1. Einleitung und Definitionen

Nachdem Woodward und Hoffmann die Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie^[1] formuliert hatten, erfuhr die Chemie der Cycloadditionen eine Hochkonjunktur. Die umfangreichen Kenntnisse über die Anwendungsbreite und die mechanistischen Implikationen, die in der Folgezeit erarbeitet worden sind, rücken nun die präparative Nutzung der Cycloaddukte zunehmend in den Mittelpunkt des Interesses. Einen Aspekt bildet dabei die formale Umkehrung der Cycloaddition, die Cycloreversion. Für die Retro-Diels-Alder-Reaktion^[2], die 1,3-dipolare Cycloreversion^[3] und die [2 + 1]-Cycloreversion von Dreiringen^[4] ist das Synthesepotential in Übersichtsartikeln dokumentiert. [2 + 2]-Cycloreversionen sind dagegen in früheren Zusammenfassungen nur gestreift worden^[5–9]. In diesem Beitrag wird angestrebt, die relevante Literatur zusammen-

zutragen, die Ergebnisse zu systematisieren und so zu neuen präparativen Anwendungen zu ermutigen.



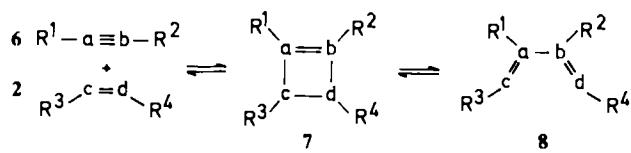
Unter einer [2 + 2]-Cycloreversion soll im folgenden eine Reaktion verstanden werden, bei der zwei gegenüberliegende σ -Bindungen einer carbo- oder heterocyclischen Vierring-Verbindung 3 unter Bildung von 1/2 oder 4/5 gespalten werden. Synonym mit dem Terminus „[2 + 2]-Cycloreversion“ werden in der Literatur auch „Retro-[2 + 2]-Cycloaddition“ und „[4 → 2 + 2]-Cycloeliminierung“ gebraucht. Dagegen hat sich eingebürgert, den Begriff „Metathese“ nur für die durch Übergangsmetallverbindungen katalysierte Dismutation von Alkenen zu verwenden (vgl. Abschnitt 4.1).

Wenn in 1–5 a und d sowie b und c jeweils gleich sind, so gehören Edukte und Produkte der Gesamtreaktion von 1/2 nach 4/5 gleichen Stoffklassen an; es findet nur ein Wechsel der Substituenten statt. Diese spezielle Abfolge

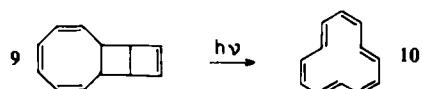
[*] Prof. Dr. E. Schaumann
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Prof. Dr. R. Ketcham
Department of Pharmaceutical Chemistry,
School of Pharmacy, University of California
San Francisco, California 94143 (USA)

von Cycloaddition und Cycloreversion ist von *Ulrich* „Austauschreaktion“ genannt worden^[10, 11]. Oft läuft die Gesamtreaktion *in situ* ab, ohne daß das Cycloaddukt 3 isoliert wird; 3 ist aber als Zwischenstufe plausibel.



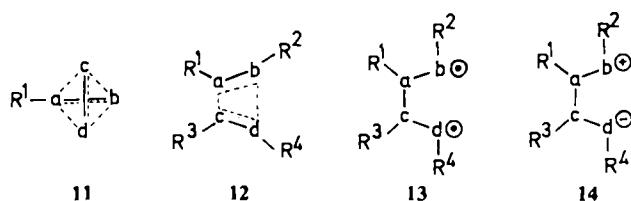
Ausgehend von einer ungesättigten Vierring-Verbindung 7 ist nur die Bildung der Fragmente 2 und 6 als Cycloreversion anzusehen. Die elektrocyclische Ringöffnung 7 → 8 wird durch die oben gegebene Definition nicht abgedeckt. Elektrocyclische Reaktionen werden daher im folgenden nur insoweit berücksichtigt, als sie mit der Cycloreversion zu Verbindungen des Typs 2 und 6 konkurrieren. Außer Betracht bleiben sollen auch Ringerweiterungen von Vierring-Derivaten, die an den beiden gegenüberliegenden Seiten durch Ringe mit $2n$ bzw. $2m$ Gliedern mit n bzw. m konjugierten Doppelbindungen anelliert sind, denn Reaktionen wie die Umwandlung des Tricyclus 9 in das Annulen 10^[12] lassen sich besser über eine cyclische Elektronenverschiebung in den beiden äußeren Ringen als über eine [2+2]-Cycloreversion des mittleren Vierrings interpretieren.



Die [2+2]-Cycloreversion von 1,2-Oxaphosphetanen zu einem Phosphinoxid und einem olefinischen Fragment bildet den letzten Teilschritt der Wittig-Reaktion^[13a]. Die Knüpfung von π -Bindungen über phosphorhaltige Vierring-Zwischenstufen näher zu besprechen, würde jedoch den Rahmen dieses Beitrags sprengen. Es sei daher nur auf vorliegende Monographien verwiesen^[13b].

2. Mechanismus der [2+2]-Cycloreversion

Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität sind für [2+2]-Cycloreversionen die gleichen Überlegungen zum Reaktionsmechanismus anzustellen wie für [2+2]-Cycloadditionen. Werden die beiden σ -Bindungen gleichzeitig gelöst, so ist nach den Woodward-Hoffmann-Regeln^[1] für eine thermisch induzierte Vierringsspaltung ein $[_{\sigma}2, +_{\sigma}2]$ -Prozeß mit dem Übergangszustand 11 zu erwarten, bei dem sich die Fragmente „korkenzieherartig“^[5] voneinander abheben. Dagegen ist ein – geometrisch sehr viel günstigerer – $[_{\sigma}2, +_{\sigma}2]$ -Ablauf mit dem Übergangszustand 12^[14] thermisch „verboten“, d. h. er sollte mit einer wesentlich höheren Aktivierungsenergie verbunden sein.



Für photochemische [2+2]-Cycloreversionen werden die umgekehrten Verhältnisse vorausgesagt, also die Begünstigung von 12 gegenüber 11^[11].

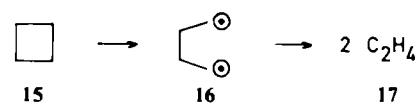
Die Hypothek der Verdrillung wie in 11 entfällt, wenn ein zweistufiger Reaktionsverlauf angenommen wird, die beiden σ -Bindungen also nacheinander gespalten werden. Als Extremfälle der auftretenden Zwischenstufe sind ein 1,4-Diradikal 13 (Tetramethylen-Typ) und ein 1,4-Zwitterion 14 zu diskutieren. Nach theoretischen Betrachtungen unterscheiden sich 13 und 14 nur graduell^[15]. Heuristisch ist es jedoch nützlich, bei Verbindungen mit Substituenten, die ungepaarte Elektronen zu stabilisieren vermögen, einen Verlauf über das Diradikal 13 und bei solchen, in denen R^2 ein Elektronendonator, R^4 aber ein Elektronenacceptor ist, das Zwitterion 14 als Zwischenstufe anzunehmen.

Bis Mitte der siebziger Jahre spiegelt die Literatur vielfach die Tendenz wider, experimentelle Ergebnisse im Sinne des Prinzips der Erhaltung der Orbitalsymmetrie zu interpretieren. Dies läßt sich auf die Faszination zurückführen, die das Ordnungsprinzip und die Vorhersagen der Woodward-Hoffmann-Regeln auf den präparativ tätigen Organiker ausübten. Die Annahme konzertierter Cycloreversionen schien aber auch gestützt zu werden durch vergebliche Versuche, eine Zwischenstufe 13 oder 14 durch Absangreaktionen nachzuweisen; auch Berechnungen der Energiehyperfläche wiesen auf keine Zwischenstufe hin^[16]. In der Folgezeit sind jedoch eindeutige Beweise dafür zusammengetragen worden, daß [2+2]-Cycloreversionen in der Regel zweistufig verlaufen.

Die Klärung der Frage nach dem ein- oder zweistufigen Verlauf von [2+2]-Cycloreversionen war nicht nur Selbstzweck, sondern sie schuf auch die Grundlage für präparative Anwendungen der Reaktion. Anhand der zu referierenden mechanistischen Untersuchungen können daher die Regeln herausgearbeitet werden, die für Cycloreversionen von Vierring-Verbindungen gelten.

2.1. Theoretische Berechnungen

Als Prototyp einer [2+2]-Cycloreversion ist die Fragmentierung von Cyclobutan 15 in zwei Moleküle Ethylen 17 anzusehen. Ein erster Versuch, die Energiehyperfläche der Reaktion über eine Hückel-Rechnung zu beschreiben, sprach gegen Tetramethylen 16 als echte Zwischenstufe. Vielmehr wiesen die Ergebnisse auf eine Potentialfläche mit einem ausgedehnten Plateau hin; dort sollte sich das Molekül endliche Zeit aufhalten, so daß Rotationen um Einfachbindungen möglich sein sollten; eventuell sollte sich diese „Twixtyl“ genannte Form auch abfangen lassen^[16]. Ein Twixtyl wäre prinzipiell von einer in einem Potentialminimum befindlichen Spezies nicht zu unterscheiden.



Das unbefriedigende Twixtyl-Modell wurde durch genauere Rechnungen nicht bestätigt. Segal fand mit einer ab-initio-Methode, daß Tetramethylen 16 als Zwischenstufe der Cyclobutan-Fragmentierung anzunehmen ist^[17]. Eine MNDO/3-Rechnung von Dewar et al. führte zu dem gleichen Ergebnis^[18]. Zweifel an der Aussagekraft auch

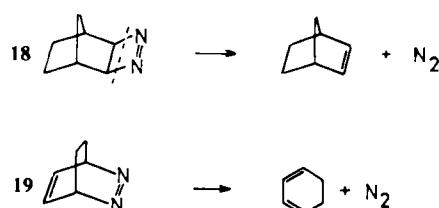
von ab-initio- und MINDO-Ansatz, die in einem kritischen Überblick zum Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion geäußert wurden^[19], gelten auch für solche Rechnungen bei [2+2]-Cycloreversionen; es ist nicht möglich, auf diese Weise unanfechtbare Aussagen über den Reaktionsmechanismus zu treffen.

2.2. Kinetik

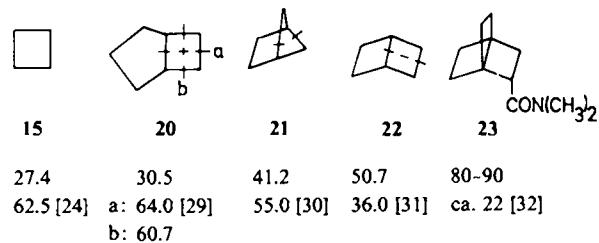
Die thermische [2+2]-Cycloreversion folgt bei zahlreichen Vierring-Verbindungen in der Gasphase oder in Lösung sehr exakt dem Geschwindigkeitsgesetz der 1. Ordnung. Entsprechend reichlich ist der Fundus an verlässlichen Aktivierungsparametern^[20-23], deren Bedeutung für den Reaktionsmechanismus im folgenden diskutiert wird.

Die Aktivierungsenergie für die Fragmentierung von Cyclobutan 15 in zwei Moleküle Ethylen 17 ist mit 62.5 kcal/mol^[24] relativ groß. Einerseits kann dies als Indiz dafür gewertet werden, daß der geometrisch günstige [σ 2s + σ 2s]-Verlauf nach dem Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie „verboten“ ist und der „erlaubte“ [σ 2s + σ 2s]-Weg wegen der erforderlichen Verdrillung über einen energiereichen Übergangszustand führt. Andererseits hat Seebach darauf hingewiesen, daß die Aktivierungsenergie in der Größenordnung der Differenz der Dissoziationsenergie einer C—C-Bindung eines n-Alkans (82 kcal/mol für die zentrale CC-Bindung in n-Butan^[25]) und der Spannungsenergie des Cyclobutans (27.4 kcal/mol^[26]) liegt^[5]; dies spricht dafür, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nur eine CC-Bindung unter Bildung des 1,4-Diradikals 16 gespalten wird. Zum gleichen Ergebnis kommt Benson^[22, 27] mit einer thermochemischen Abschätzung, nach der die gemessene Aktivierungsenergie für die Reaktion 15 → 17 größer ist als die berechnete Energiedifferenz zwischen 15 und dem Diradikal 16. An diesem Vorgehen ist allerdings kritisiert worden, daß Wechselwirkungen zwischen den ungepaarten Elektronen in 16 unberücksichtigt geblieben sind^[18].

Wie sehr der Übergang von einer „erlaubten“ zu einer „verbotenen“ Cycloreversion, die über den Diradikal-Weg ausweichen muß, auf die Aktivierungsenergien durchschlägt, wird am Vergleich der Heterocyclen 18 und 19 deutlich. Bei -78°C wird N₂ aus 18 um den Faktor 10²² langsamer eliminiert als bei der wahrscheinlich konzertierten Retro-Diels-Alder-Reaktion von 19^[28]. Dies entspricht einer Differenz der Aktivierungsenergien von ca. 18 kcal/mol.

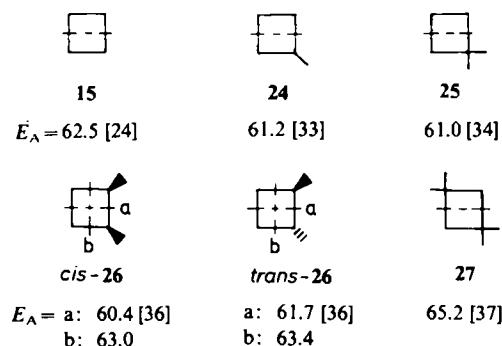


Ist der Cyclobutanring Teil eines Bi- oder Polycyclus, so erhöht sich die Ringspannung, und die Fragmentierung wird erleichtert. Es ergibt sich sogar qualitativ eine inverse Korrelation zwischen Spannungsenergie und Aktivierungsenergie der [2+2]-Cycloreversion (Schema 1).



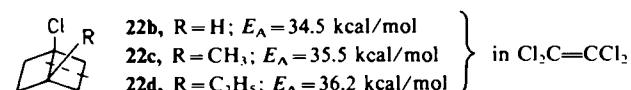
Schema 1. Zusammenhang zwischen Spannungsenergie E_{SE} [kcal/mol] und Aktivierungsenergie E_{A} [kcal/mol] der [2+2]-Cycloreversion.

Alkyl-Substituenten am Cyclobutan sollten ein Diradikal vom Typ 13 gegenüber 16 stabilisieren und so die Aktivierungsenergie der [2+2]-Cycloreversion senken. Für zunehmende Methyl-Substitution bei 24–26 scheint dies auch verwirklicht (Schema 2). Unerwartet ist jedoch der Anstieg der Energiebarriere beim Tetramethyl-Derivat 27. Die gleiche Tendenz zeigt sich beim Übergang von Cyclobutanon^[38] zu 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanon^[39].

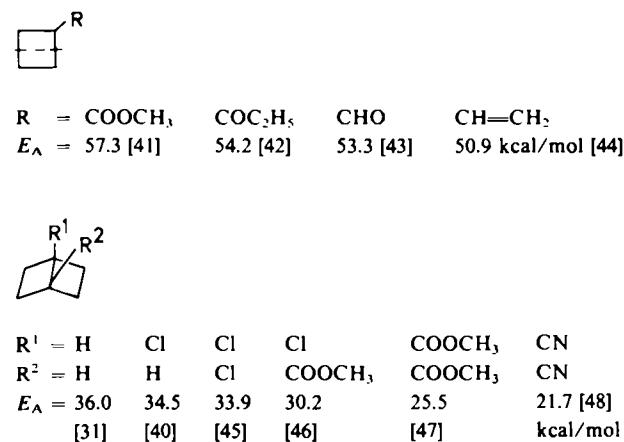


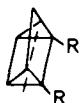
Schema 2. Aktivierungsenergien E_{A} [kcal/mol] der [2+2]-Cycloreversion Methyl-substituierter Cyclobutane.

Bei Bicyclo[2.2.0]hexan-Derivaten 22 erschwert sogar höhere vicinale Substitution die Cycloreversion^[40].



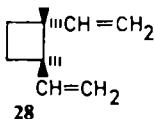
Funktionelle Gruppen, die die Radikal-Zwischenstufe 13 mesomer zu stabilisieren vermögen, fördern erwartungsgemäß die [2+2]-Cycloreversion. Gegenüber der Stammverbindung kann die Energiebarriere um bis zu 15 kcal/mol erniedrigt werden:



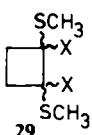


$R = H; E_A = 38.3 \text{ kcal/mol}$ [49] in Toluol
 $R = \text{COOCH}_3; E_A = 34.9 \text{ kcal/mol}$ in Toluol

Die Möglichkeit, beide ungepaarte Elektronen in der Diradikal-Zwischenstufe über Allylradikale zu stabilisieren, macht **28** zu einem besonders leicht spaltbaren Cyclobutan. Bei Verbindungen vom Typ **29** tritt die Cycloreversion^[51] infolge der captodativen Substitution, die Radikalzentren in besonderer Weise stabilisiert, zum Teil schon bei Raumtemperatur ein^[52].

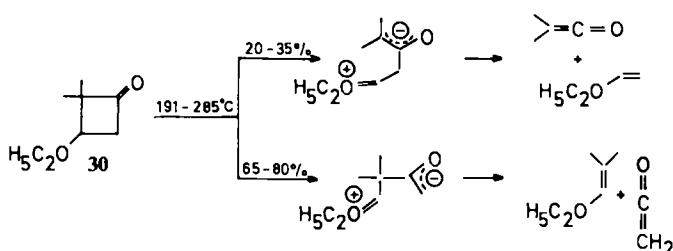


$E_A = 32.2 \text{ kcal/mol}$ [50]

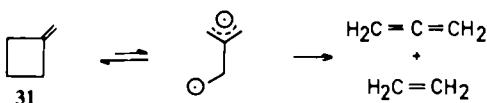


$X = \text{CN, CHO, COOCH}_3$, usw.

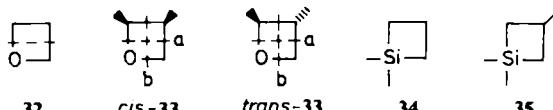
Bei Vierring-Verbindungen mit einer exocyclischen Doppelbindung könnte die $[\sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloreversion durch die Überlappung eines σ -Orbitals mit dem leeren π^* -Orbital der Doppelbindung unterstützt werden^[1]. Tatsächlich ist bei Cyclobutanon die Cycloreversion gegenüber Cyclobutan **15** um ca. 10 kcal/mol erleichtert^[38]. Dieser Effekt läßt sich aber auch durch die Stabilisierungsmöglichkeiten der Zwischenstufe deuten, die bei 3-Alkoxy-Substitution wie in **30** besonders ausgeprägt ist ($E_A = 40.3 \text{ kcal/mol}$ ^[53]).



Ein Sonderfall ist Methylencyclobutan **31**; hier recyclicht die Zwischenstufe besonders leicht, so daß der zweite Schritt der Cycloreversion geschwindigkeitsbestimmend wird^[54]. Für die vollständige Fragmentierung werden Aktivierungsenergien von 61.5 oder 63.3 kcal/mol angegeben^[55].

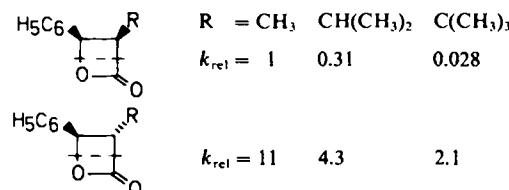


Bei Oxetanen und Siletanen (Silacyclobutanen) zeigt sich, daß der Austausch eines Kohlenstoffatoms im Cyclobutan gegen ein Heteroatom die Energiebarriere der Cycloreversion nur wenig beeinflußt.



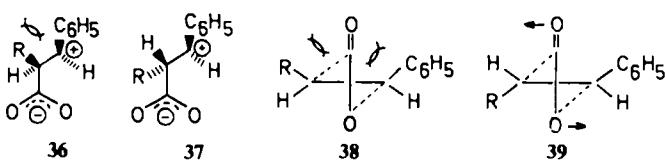
$E_A = 60.6$ [56] a: 62.5 [57] a: 63.7 [57] 62.3 [35] 63.3 [58]
b: 63.2 b: 64.7 kcal/mol

Der Vergleich von **32** mit **33** und von **34** mit **35** lehrt, daß die Cycloreversion wie für **27** bei höherer Substitution langsamer wird. Der gleiche Effekt begegnet uns bei 2-Oxetanonen^[59]:



Ein frappierender Unterschied wird schon hier im Einfluß der Stereochemie auf die Tendenz zum Bindungsbruch deutlich. Bei den 1,2-Dimethylcyclobutanen **26**, den 2,3-Dimethyloxetanen **33**, den 2,3-Dimethylcyclobutanonen **60**^[60] und den Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octanen **99**^[61] zerfällt aufgrund stärkerer Wechselwirkungen im Grundzustand jeweils die *cis*-Verbindung schneller. Bei 2-Oxetanonen hingegen decarboxyliert die *trans*-Verbindung leichter. Drei Erklärungen sind hier und für ähnliche Verbindungen in Betracht gezogen worden:

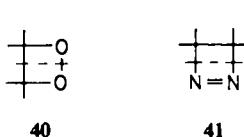
1. Beim Übergang von einer σ - zu einer π -Bindung im Verlauf der Cycloreversion sind beim *cis*-Edukt die sterischen Wechselwirkungen der Substituenten stärker, was die Aktivierungsenergie relativ zur *trans*-Verbindung erhöht. Dieser Effekt ist von Durst et al. zur Deutung des Zerfalls stereoisomerer β -Sultine (vgl. Abschnitt 3.5.1) herangezogen worden^[62,63], und er könnte auch die besondere thermische Stabilität hochfluorierter Cyclobutane erklären^[64].
2. Im Dipol **36**, der aus einem *cis*-Oxetanon resultiert, behindert der Rest R die Mesomeriestabilisierung der positiven Ladung durch den Phenyl-Rest und macht **36** daher energiereicher als den *trans*-Dipol **37**^[65].
3. Unter der Voraussetzung einer konzertierten $[\sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloreversion können die Substituenten R und Phenyl sterischen Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen im zu **11** analogen Übergangszustand bei *trans*-Anordnung durch eine leichte Deformation der Geometrie entsprechend **39** ausweichen, während dies bei *cis*-Konfiguration **38** nicht möglich ist^[59].



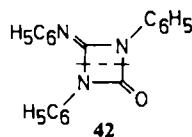
Welche der Erklärungen zutrifft, ist anhand des vorliegenden Materials nicht zu entscheiden. Wünschenswert wäre es, einerseits den Einfluß von Methyl- und Phenyl-Substituenten bei der Cycloreversion von Cyclobutanen und Oxetanen kennenzulernen sowie andererseits die Cy-

cloreversion von 3,4-Dialkyl-2-oxetanonen mit definierter Stereochemie zu untersuchen.

Die Labilität der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung führt dazu, daß in 1,2-Dioxetanen wie **40** die [2+2]-Cycloreversion sehr viel rascher ist als beim Oxetan **32**; der Einfluß von Alkyl-Substituenten auf die Aktivierungsenergie ist unübersichtlich^[66]. Die leicht eintretende Eliminierung von Stickstoff aus **41** wird durch die Ringspannung des Diazetins erklärt, während die relativ niedrige Aktivierungsenergie des Zerfalls von **42** in der guten Stabilisierung der zwitterionischen Zwischenstufe begründet sein dürfte.



$E_A = 27.6$ [66] 32.7 [67] 28.2 kcal/mol [68]

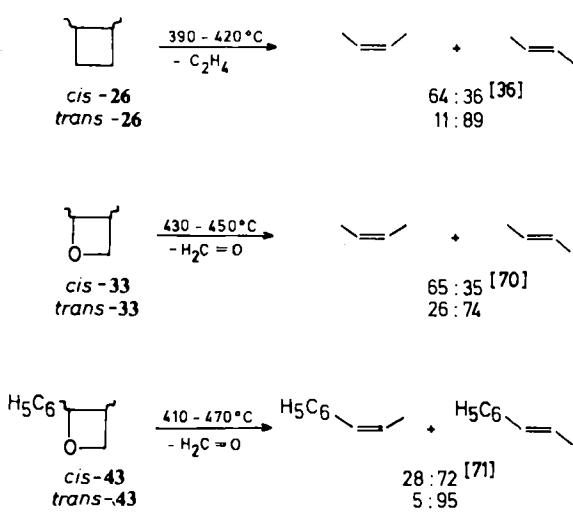


Neben den Aktivierungsenergien weisen auch die für [2+2]-Cycloreversionen gemessenen *Aktivierungsentropien* auf einen zweistufigen Reaktionsverlauf hin. In Einklang mit einer konformativ flexiblen Zwischenstufe wie **13** oder **14** wird meist eine positive Aktivierungsentropie gefunden, während für die konzertierte Retro-Diels-Alder-Reaktion die ΔS^+ -Werte ca. 0 cal mol⁻¹ K⁻¹ betragen^[19]. Allerdings gibt es auch [2+2]-Cycloreversionen – vor allem bei polycyclischen Systemen – mit negativer Aktivierungsentropie^[69].

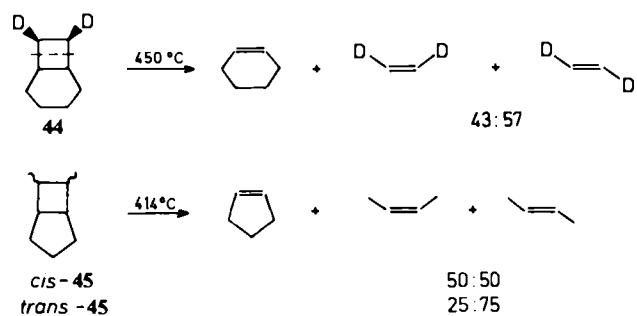
2.3. Stereochemistry

Wichtigste Konsequenz des thermisch erlaubten [$\sigma_{2s} + \sigma_{2u}$]-Verlaufs der Cycloreversion ist die Inversion der Konfiguration für die antarafaciale Komponente; bei photochemisch induzierten Vierring-Fragmentierungen sollte nach dem Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie dagegen die Orientierung der Substituenten unverändert bleiben^[11].

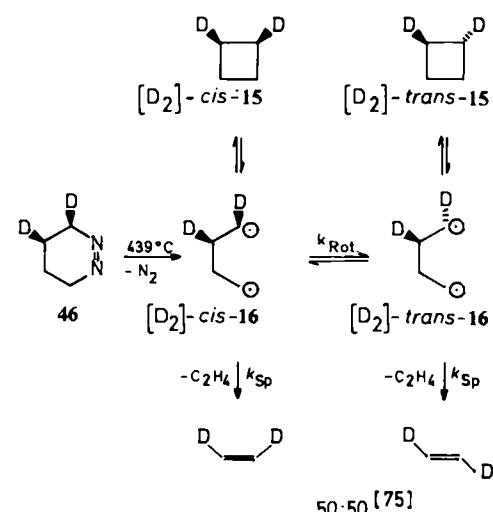
Experimentell wird für die Cycloreversion von 1,2-disubstituierten Vierring-Verbindungen im allgemeinen partielle Retention der Konfiguration beobachtet, die beim *trans*- ausgeprägter als beim *cis*-Edukt ist.



Die fehlende Stereospezifität spricht bei **26**, **33** und **43** allein noch nicht gegen eine konzertierte Cycloreversion, da die *cis-trans*-isomeren Alkene sowohl als supra- wie auch als antarafaciales Fragment entstehen können. Eindeutig ist erst die Cycloreversion von bicyclischen Verbindungen, in denen der Vierring an einen Fünf- oder Sechsring anelliert ist. Das entstehende Cycloalken ist jetzt zwangsläufig die suprafaciale Komponente, während das andere Fragment – eine konzertierte Reaktion vorausgesetzt – antarafacial gebildet wird und Inversion der Konfiguration eintreten muß. Die Beispiele **44**^[72] und **45**^[73] zeigen jedoch, daß die Substituenten sich nur partiell umordnen.

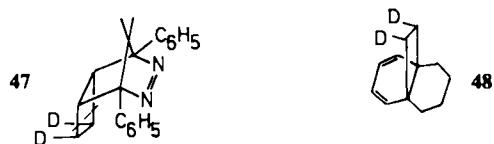


Wenn man die resultierenden *cis-trans*-Gemische über den Diradikal-Mechanismus deuten will, so stellt sich die Frage nach den relativen Geschwindigkeiten von Spaltung (k_{Sp}) der 2,3-Bindung und Rotation (k_{Rot}) um die 1,2- und 3,4-Bindung in **13**. Umfangreiche Untersuchungen belegen, daß dieses Verhältnis stark von den Substituenten R² und R⁴ abhängt. Vor allem nimmt der Quotient k_{Sp}/k_{Rot} mit der Zahl von Alkyl-Substituenten, also beim Übergang vom primären über ein sekundäres zum tertiären Radikal, zu und damit auch die Stereoselektivität^[74]. So werden ausgehend von [D₂]-*cis*- und [D₂]-*trans*-**15** Diradikale [D₂]-**16** gebildet, in denen die Rotation gegenüber der Spaltung deutlich bevorzugt sein sollte. Chickos fand nahezu gleiche Anteile von *cis*- und *trans*-1,2-Dideuterioethylen^[75], und eine Studie des unabhängig aus dem Tetrahydropyridazin **46** erzeugten [D₂]-**16** gab für k_{Sp}/k_{Rot} den Wert 0.18^[76].

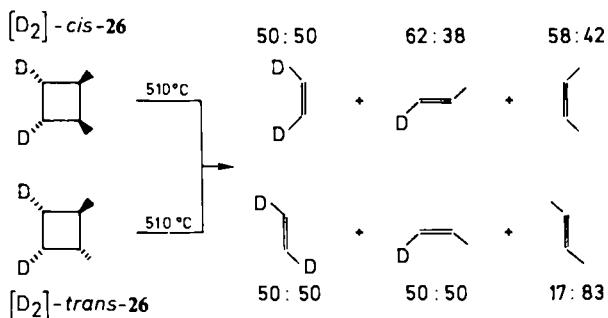


Aber auch bei primären Radikalzentren ist weitgehende oder zumindest überwiegende Retention möglich, wie die

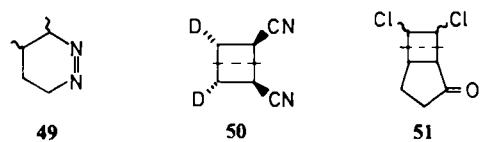
Tricyclen **47**^[77] und **48**^[78] mit der Bildung von 90 bzw. 66% *cis*-1,2-Dideuterioethylen zeigen.



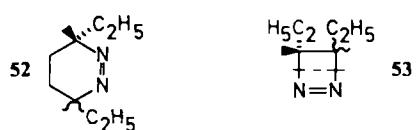
Die Dimethylcyclobutane [D_2]-**26** ermöglichen eine vollständige stereochemische Analyse der Cycloreversionsprodukte^[79]. Dideuterioethylen entsteht als äquimolare Mischung aus *cis*- und *trans*-Isomeren; die 2-Butene sind – wie bei den Beispielen **26**, **33** und **43** – partiell unter Retention gebildet worden. Der Quotient k_{sp}/k_{rot} wurde ausgehend von [D_2]-*cis*-**26** zu 1.24 und von [D_2]-*trans*-**26** zu 2.24 bestimmt, während die unabhängige Erzeugung des Diradikals aus **49** bei 439 °C 1.13 bzw. 3.0 ergab^[80].



In das Bild, daß bei sekundären Radikalzentren Rotation und Spaltung mit ähnlicher Geschwindigkeit ablaufen, fügt sich auch, daß **50**^[81] und **51**^[82] unter partieller Retention fragmentieren.

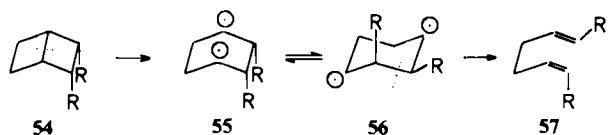


Bei dreifacher Substitution des Radikalzentrums tritt schließlich die Rotation gegenüber der Spaltung völlig in den Hintergrund. Das Verhältnis k_{sp}/k_{rot} beträgt im aus dem Heterocyclus **52** erzeugten Diradikal ca. 50^[83]. Entsprechend verläuft die Cycloreversion der *cis-trans*-Isomere von **53** mit > 95% Retention^[84].

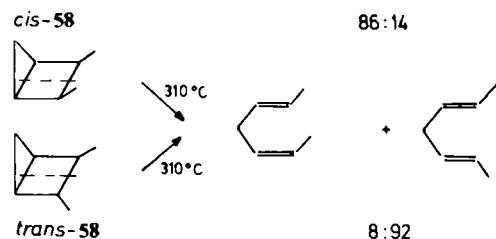


Besondere Verhältnisse liegen vor, wenn die Cyclobutan-Einheit an einen weiteren kleinen Ring anelliert ist. Wie sonst nur für **44** beobachtet, tritt bei Thermolyse der Bicyclo[2.2.0]hexan-Derivate **54** ($R = D^{[85]}$, $\text{CH}_3^{[86]}$, $\text{COOCH}_3^{[87]}$) überwiegend Inversion der Konfiguration an einem Kohlenstoffatom ein. Obwohl damit die Stereochemie für einen $[\sigma_2 + \sigma_2]$ -Prozeß spricht, kommt doch ein Übergangszustand vom Typ **11** aus räumlichen Gründen kaum in Betracht. Um die Bildung des (*Z,E*)-Diens **57** zu erklären, wurde ursprünglich die conrotatorische Ringöffnung des Diradikals **55** diskutiert^[86]. Nach detaillierten experimentellen Untersuchungen und theoretischen Berech-

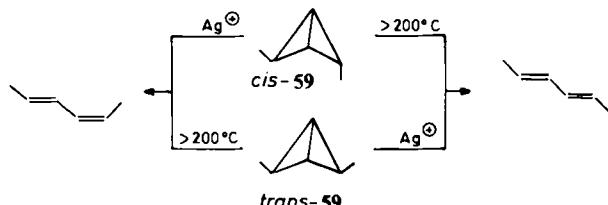
nungen läßt sich aber die Stereochemie allein durch den Übergang des Diradikals von der Boot- **55** in die Sesselkonformation **56** erklären^[61,88].



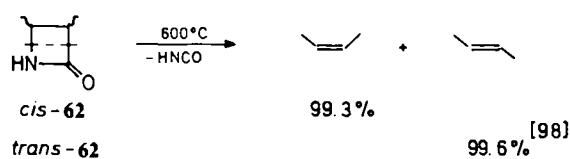
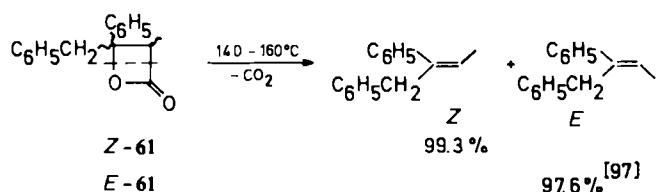
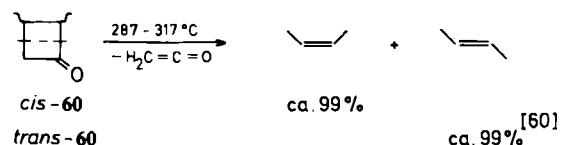
Ähnlich wie bei **54** tritt auch bei der Thermolyse der *cis*- und *trans*-Bicyclopentane **58** mit 83 bzw. 92% überwiegend Inversion der Konfiguration auf, was auf eine conrotatorische Ringöffnung zurückgeführt wurde^[89].



Mehrere Arbeitsgruppen haben die Stereochemie der Ringöffnung bei den Bicyclo[1.1.0]butanen **59** untersucht. Nicht die zentrale Bindung wird gespalten, sondern in einer [2+2]-Cycloreversion entstehen unter Inversion der Konfiguration an einem Kohlenstoffatom^[91-94] 1,3-Diene^[90]. Weitgehende Retention wird dagegen registriert, wenn die Ringöffnung Metallionen-katalysiert (vgl. Abschnitt 3.1.3) durchgeführt wird^[95,96].

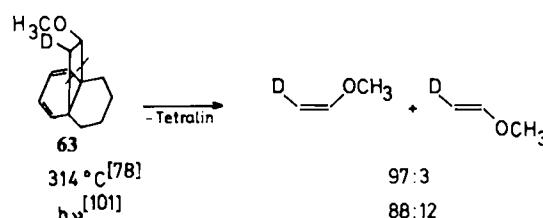


Ist eine Carbonylgruppe Bestandteil des Vierrings, so wird der Übergangszustand **11** des $[\sigma_2 + \sigma_2]$ -Verlaufs energetisch etwas günstiger (vgl. Abschnitt 2.2). In den untersuchten Beispielen wird hier ein hoher Grad an Stereo-retention gefunden; vor allem für 2-Oxetanone ist dies vielfach belegt^[99].

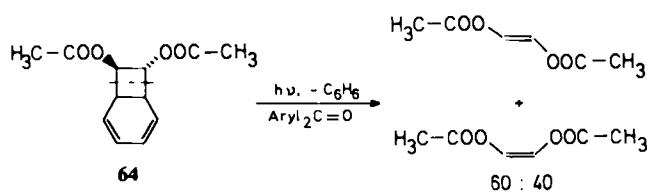


Da das Produkt mit den cumulierten Doppelbindungen in jedem Fall die antarafaciale Komponente ist, steht die für das olefinische Fragment beobachtete Stereoretention in Einklang mit den Woodward-Hoffmann-Regeln^[11]; der Anteil an unter Retention entstandenen Olefinen ist größer als bei den oben diskutierten Beispielen einfacher 1,2-disubstituierter Cyclobutan-Derivate. Aber auch in der als Alternative zu diskutierenden, am besten als Zwitterion zu formulierenden Zwischenstufe sind Wechselwirkungen zwischen den Ladungszentren möglich, die Rotationen um die potentielle Doppelbindung verhindern^[100]. Das Kriterium „Stereochemie“ kann so keinen Beitrag zur Klärung des Reaktionsmechanismus leisten. Der Mechanismus, der eine Beteiligung von Zwitterionen annimmt, fügt sich jedoch besser in das allgemeine Bild ein, und das Auftreten von Ladungen erklärt auch die Regioselektivität der Cycloreversion (vgl. Abschnitt 2.4).

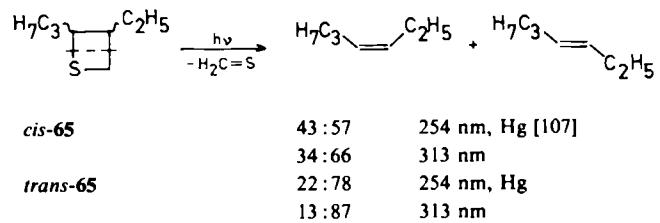
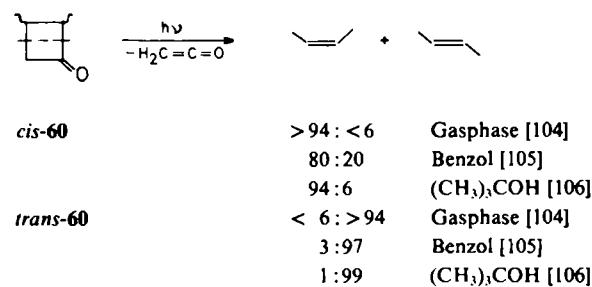
Für photochemische [2 + 2]-Cycloreversionen von Vierring-Verbindungen könnte aufgrund des „erlaubten“, geometrisch günstigen Übergangszustandes **12** ein hohes Maß an Stereoretention erwartet werden. Die Verhältnisse ähneln jedoch sehr den für den thermischen Verlauf berichteten Befunden. In der Regel dürfte daher die Vierring-Fragmentierung auch hier zweistufig ablaufen. Wenn das intermediäre Diradikal mit hoher Überschußenergie gebildet wird, kann das „stereochemische Leck“ sogar größer sein als bei der thermischen Cycloreversion; dies zeigt der Vergleich von thermochemischer und photochemischer Fragmentierung von **63**.



Photochemische [2 + 2]-Cycloreversionen können durch die Photolysebedingungen stark beeinflußt werden. Ein extremes Beispiel ist **64**, das bei direkter Bestrahlung unter



elektrocyclischer Ringöffnung reagiert^[102], bei Photolyse in Gegenwart aromatischer Ketone aber mit der erwarteten partiellen Stereoretention fragmentiert^[103].



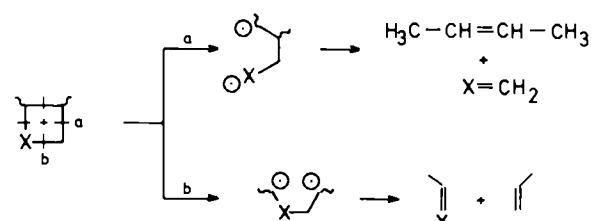
Auch Medium und Wellenlänge beeinflussen den stereochemischen Verlauf der photochemischen Cycloreversion, wie Untersuchungen an **60** und **65** zeigen.

2.4. Regioselektivität

Welches Paar von σ -Bindungen einer Vierring-Verbindung bei der Cycloreversion gespalten wird, ist von entscheidender Bedeutung für die präparative Anwendung dieses Reaktionstyps. Zwei unter Umständen gegeneinander arbeitende Einflußgrößen sind als Ergebnis mechanistischer Untersuchungen erkennbar:

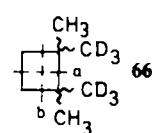
- 1) Die relative Stärke der Vierring-Bindungen im Grundzustand
- 2) Die Stabilität der diradikalischen oder zwitterionischen Zwischenstufe, die durch Substituenten oder durch das Lösungsmittel beeinflußt werden kann.

Bei 1,2-disubstituierten Vierring-Verbindungen hat die 1,2-Bindung die niedrigste Bindungsordnung^[108], und ihr Bruch führt zu einem relativ stabilen – an beiden Radikalzentren sekundären – Diradikal. Entsprechend deutlich fällt die Präferenz für die Spaltungsrichtung a vor allem für **cis**-26 aus. Daß die Wechselwirkung der Substituenten im Grundzustand ausschlaggebend ist, deutet sich bei der Cycloreversion von **33** und **60** an: Denn das Verhältnis a/b kehrt sich hier nicht um, obwohl bei der Spaltung b das Radikalzentrum in α -Stellung zu einem Sauerstoffatom bzw. zu einer Carbonylgruppe entstünde, was jeweils energetisch günstiger wäre.

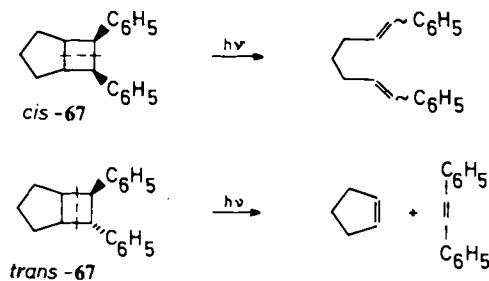


	<i>cis</i> -26	<i>trans</i> -26	<i>cis</i> -33	<i>trans</i> -33	<i>cis</i> -60	<i>trans</i> -60
X = CH ₂	CH ₂	O	O	O	CO	CO
a/b = 6.8 [80]	3.3 [80]	2.1 [70]	1.2 [70]	5.8 [96]	1.1 [96]	

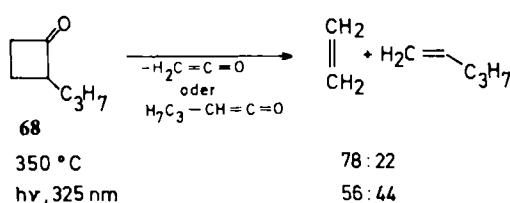
Bei den Stereoisomeren von **66** führt vollständige Substitution der 1,2-Bindung dazu, daß ausschließlich der Spaltungsweg a beschritten wird^[109].



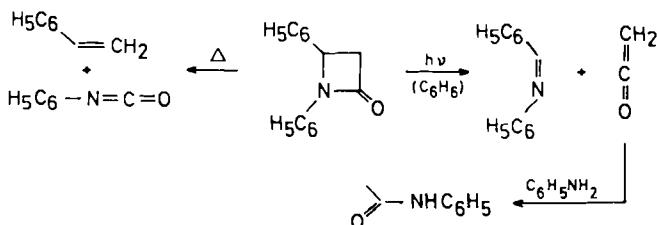
Für die lichtinduzierte [2 + 2]-Cycloreversion von Cyclobutanen belegen zahlreiche Beispiele, daß die Aufhebung von sterischen Wechselwirkungen im Grundzustand für die Regioselektivität der Spaltung ausschlaggebend ist. Der so begünstigte Reaktionsweg wird auch eingeschlagen, wenn er zu einem weniger stabilisierten Diradikal führt^[110]. Dieser „cis-Effekt“ wird etwa im unterschiedlichen Verhalten der *cis-trans*-isomeren Bicyclen 67 bei direkter Lichtanregung deutlich^[111].



In der Photochemie von Cyclobutanonen konkurrieren mit der [2 + 2]-Cycloreversion die Decarbonylierung zu Cyclopropanen und die Ringerweiterung zu Tetrahydrofuran-Derivaten^[105, 112, 113]. Die Regioselektivität der photochemischen Vierring-Spaltung kann geringer sein als die der Thermolyse, wie das Beispiel 68 zeigt^[114].

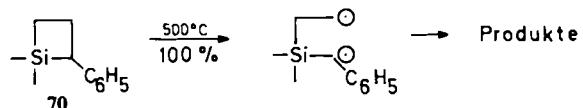
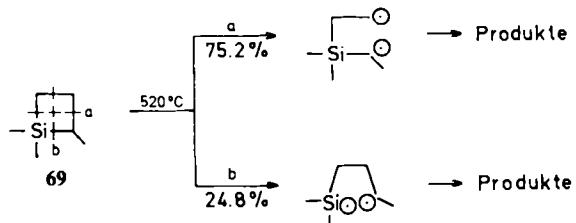


Bei der Photolyse^[115] von 2-Azetidinonen kehrt sich die bei der thermischen^[116] Cycloreversion beobachtete Regiospezifität in vielen Fällen völlig um. Für beide Spaltungsrichtungen konnte die Reaktion aus dem angeregten Singulett-Zustand wahrscheinlich gemacht werden^[115].

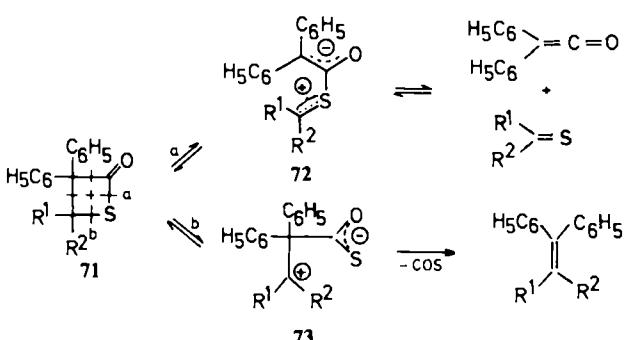


Beispiele, in denen die Stabilität der diradikalischen Zwischenstufe entscheidend für die Regioselektivität der Cycloreversion ist, finden sich in der Chemie der Siletane. Der stabilisierende Effekt von Silicium auf ein ungepaartes Elektron in β-Position begünstigt in 69^[117] trotz des „*cis*-Effekts“ die Spaltung nach Weg a. Bei 70 lassen sich sogar nur die aus dem Bruch der 2,3-Bindung resultierenden Produkte nachweisen^[118].

Auch wenn eine mögliche zwitterionische Zwischenstufe besonders stabilisiert ist, kann dieser Effekt für die Regioselektivität der Cycloreversion entscheidend sein. Dies deutet sich beim Zerfall von 30 und von 71 an. Denn die aus der Umsetzung von Diphenylketen und Thiobenzophenon-Derivaten resultierenden 2-Thietanone 71 reagieren in der Regel beim Erwärmen unter Cycloreversion zu den Edukten^[119, 120]; sind *beide* Phenylreste des Thiotetons in

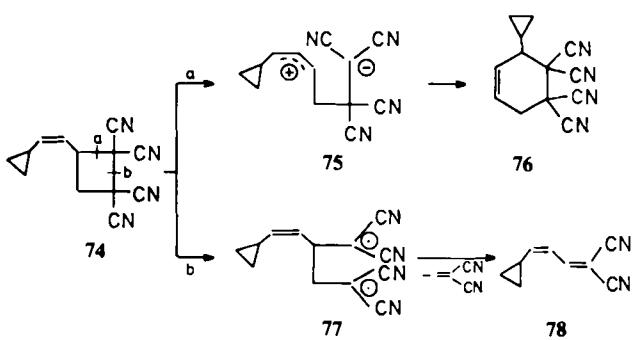


p-Position durch Aminogruppen substituiert, so tritt jedoch Abspaltung von Carbonoxidsulfid ein^[119, 121]. Offenbar stabilisieren besonders elektronenreiche Reste R¹ und R² die positive Ladung im Zwitterion 73 so gut, daß der im letzten Schritt irreversible – Reaktionsweg b mit a konkurrieren kann.



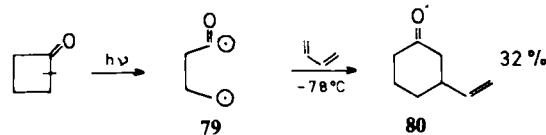
Weg a: R¹ = R² = C₆H₅; R¹ = R² = 4-H₃COC₆H₄; R¹ + R² = mit X = O, S;
R¹ = 4-X-C₆H₄ mit X = (H₃C)₂N, Cl, (H₃C)₂CH, R² = C₆H₅
Weg b: R¹ = R² = R³N-C₆H₄ mit R³ = H₃C, H₃C₂; R¹ + R² =

Der Lösungsmitteleinfluß auf die Regioselektivität von [2 + 2]-Cycloreversionen ist nur in wenigen Fällen untersucht worden. Beim Oxetan-Zerfall ist der Effekt gering^[122]. Das Alkenylcyclobutan 74 zeigt dagegen eine ausgeprägte Abhängigkeit der Regioselektivität vom Solvens^[123]. Bindungsbruch nach Weg a führt zu einer am besten zwitterionisch zu formulierenden Zwischenstufe; in polaren Lösungsmitteln wird daher dieser Reaktionsweg beschritten und nach Ringerweiterung das Cyclohexen-Derivat 76 isoliert. Dagegen wird im unpolaren Cyclohexan neben 26% 76 über das Diradikal 77 67% Dien 78 gebildet^[123].

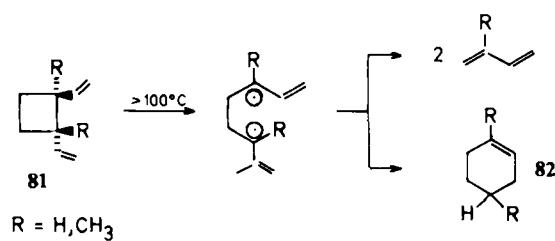


2.5. Afbangen und Isolieren der Zwischenstufe

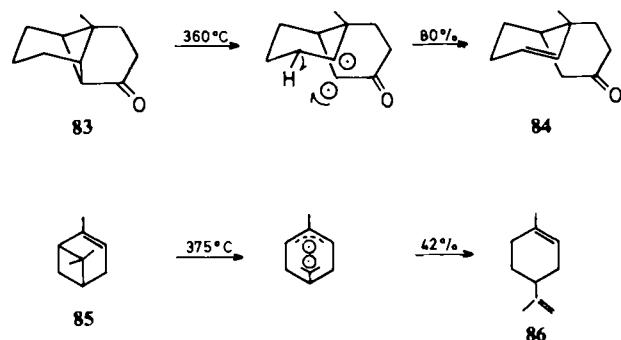
Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die bei [2 + 2]-Cycloreversionen vermuteten 1,4-Diradikale abzufangen, zumal solche Reaktionen neben dem mechanistischen Aspekt auch präparatives Interesse verdienen. Für intermolekulare Afbangreaktionen scheint es jedoch nur wenige Beispiele zu geben. Bei der Photolyse von Cyclobutanon in 1,3-Butadien fanden Dowd, Gold und Sachdev^[124] das Addukt 80, das durch Reaktion des Diens mit dem Diradikal 79 entsteht; 79 ist so mutatis mutandis als Zwischenstufe der [2 + 2]-Cycloreversion von Cyclobutanon anzusehen.



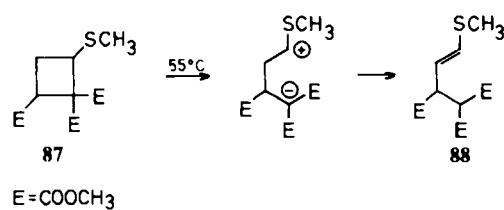
Angesichts der in der Regel sehr kurzen Lebensdauer der Zwischenstufe 13 oder 14 sind intramolekulare Folgereaktionen wahrscheinlicher als eine Reaktion mit Afbangreagentien. Ein Beispiel, die Ringerweiterung von 75 nach 76, wurde bereits erwähnt. Die Cyclohexen-Derivate 82 entstehen bei der Thermolyse von *trans*-1,2-Divinylcyclobutanen 81^[50, 125].



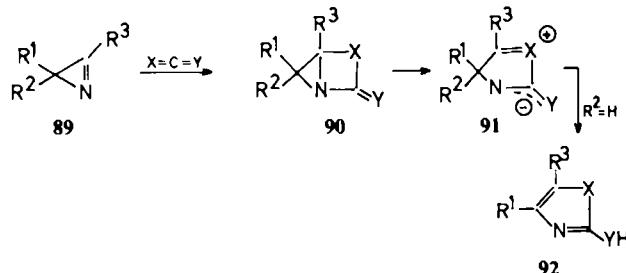
Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung von 1,4-Diradikalen besteht in der intramolekularen Wasserstoffabstraktion. Als Beispiele seien die Disproportionierung der aus dem Tricyclus 83^[126] und aus α -Pinen 85^[127] entstehenden Diradikale aufgeführt.



Bei 1,4-Zwitterionen 14 mit $R^1 = H$ tritt besonders leicht eine 1,3-Wasserstoffverschiebung auf den Anionteil ein. So wandelt sich das Cyclobutan-Derivat 87 bereits bei leichtem Erwärmen in das Vinylsulfid 88 um^[128].



2-Monosubstituierte Azirine 89a und 89b reagieren mit Verbindungen mit cumulierten Doppelbindungen zu den stark gespannten Cycloaddukten 90, die in situ unter Vierring-Öffnung die Zwitterionen 91 ergeben; Stabilisierung erfolgt dann durch Wasserstoffverschiebung auf den Anionteil. Als Edukte wurden neben Isocyanaten^[129] Carbondisulfid und Isothiocyanate^[130, 131] sowie Thioketene^[132] eingesetzt.



89a, $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$, $R^3 = C_6H_5$
89b, $R^1 = CON(CH_3)_2$, $R^2 = H$, $R^3 = N(CH_3)_2$
89c, $R^1 = R^2 = CH_3$, $R^3 = N(CH_3)_2$
89d, $R^1 = R^2 = CH_3$, $R^3 = N(C_2H_5)_2$
89e, $R^1 = R^2 = CH_3$, $R^3 = \text{Morpholino}$
90–92, $X = O, S$; $Y = S, \text{NArlyl}, \text{NCOC}_6H_5, \text{CAlkyl}_2$

Bei 1,4-Zwitterionen kann die Ladung so weit stabilisiert werden, daß sie sich isolieren lassen^[133]. Die Umsetzung von 3-Dialkylaminoazirinen 89c–89e mit Benzoylisothiocyanat^[134], Carbondisulfid^[135–137], Carbondiselenid^[138] oder mit durch elektronenziehende Reste substituierten Thioketenen^[132] führt zu kristallinen, schwerlöslichen 1:1-Addukten, die nach den spektroskopischen Daten, ihren chemischen Eigenschaften und nach Ergebnissen von Röntgen-Strukturanalysen^[134, 135] als Zwitterionen 91 zu formulieren sind. Besonders bemerkenswert ist das Verhalten der mit Carbondisulfid erhaltenen Addukte: In Lösung ist das difunktionelle Cycloreversionsprodukt 93 nachweisbar, während im Kristall nur das Zwitterion vorliegt. Die Umwandlung ist völlig reversibel^[135]. Analog verhält sich die entsprechende Selen-Verbindung^[138].



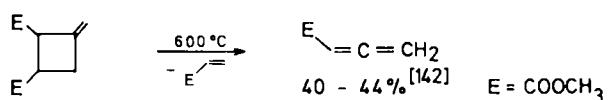
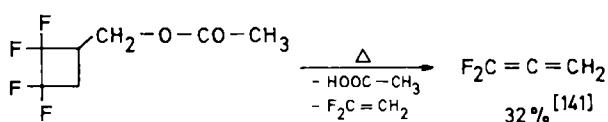
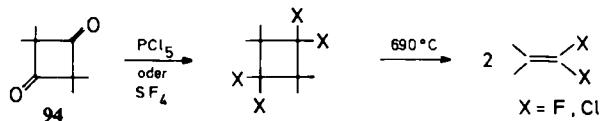
3. Anwendungen

3.1. Cyclobutane

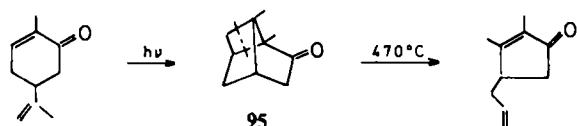
3.1.1. Thermische [2 + 2]-Cycloreversionen von Cyclobutanen

Die Spaltung einfacher Cyclobutane führt oft nur zu trivialen Produkten. Ausnahmen sind die 1,1-Dihalogen-2-methylpropene, die sich aus dem gut zugänglichen Cyclobutandion 94 herstellen lassen^[139], und funktionell substituierte Allene^[140–142].

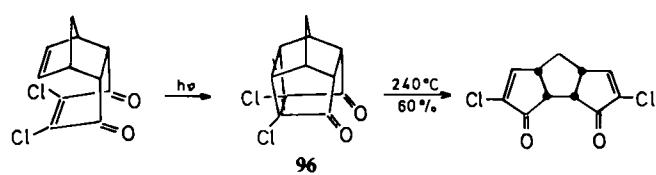
Interessante Systeme ergibt die Cycloreversion bei viergliedrigen Carbocyclen, die Teil eines Bi- oder Polycycles sind. Im einfachsten Fall dient die Ringspaltung dem



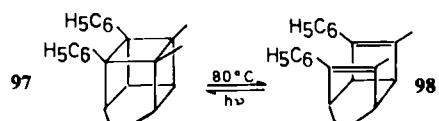
Strukturbeweis – so bei **95**, das aus Carvon bei Bestrahlung mit Sonnenlicht entsteht^[143].



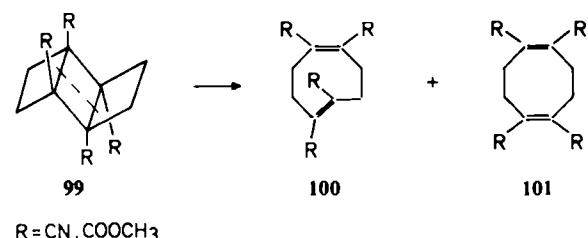
Eine Strategie zur Herstellung polycyclischer Cyclopentan-Derivate geht von Käfigverbindungen wie **96** aus^[144].



Während bei **96** die thermische Cycloreversion entgegen der photochemischen Bildungsweise verläuft, regeneriert die Thermolyse in anderen Fällen das Ausgangsmaterial. Die Käfigverbindung speichert so die Lichtenergie und setzt sie als thermische Energie wieder frei. Im Fall des Polycyclus **97** verläuft die Rückreaktion zum Dien **98** mit einem – die Kapazität der Energiespeicherung charakterisierenden^[145] – Q-Wert von 12% für 290 nm^[146].

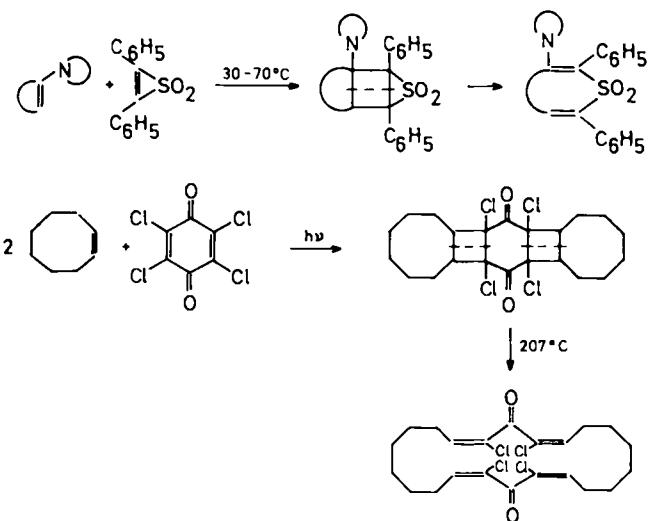


Die Cycloreversion der Tricyclen **99** ergibt unter Öffnung des besonders gespannten mittleren Rings die 1,5-Cyclooctadiene **100** und **101**. Dabei ist ein zu **56** analoges Diradikal als Zwischenstufe anzunehmen^[61], so daß überwiegend das *cis-trans*-Dien **100** entsteht und die Reaktion präparativ zur Gewinnung dieses Stereoisomers genutzt werden kann^[48, 147].

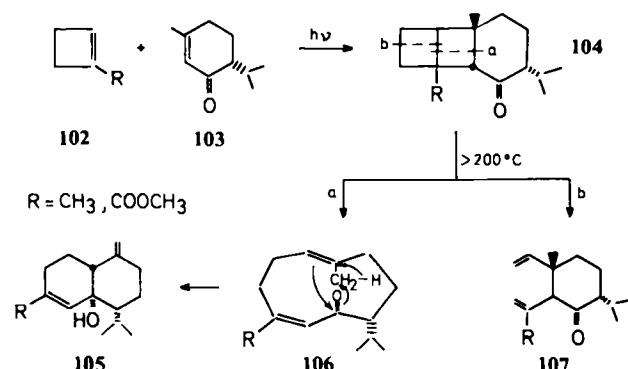


R = CN, COOCH₃

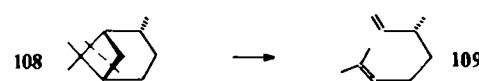
Mittelgroße S-Heterocyclen mit 9 bis 15 Gliedern sind rein thermisch über die Cycloaddition von 1-Aminocycloalkenen mit Thiiren-S,S-dioxiden und nachfolgender [2+2]-Cycloreversion zugänglich^[148]. Zwei Äquivalente Cycloocten reagieren mit Chloranil über photochemische Cycloaddition und thermische Cycloreversion zu einem C₂₂-Makrocyclus^[149].



Mehrere Arbeitskreise nutzten die Cycloreversion von Tricyclo[4.4.0.0^{2,5}]decenen **104** zur Synthese von Sesquiterpenen^[150–153]. Dabei wird zunächst photochemisch das Terpenketon **103** an ein Cyclobuten **102** als Isoprenbaustein addiert. In einer Cycloreversion wird dann der mittlere oder der äußere Vierring gespalten, wobei **105** bzw. **107** entsteht. Bei **105** schließt sich leicht eine intramolekulare En-Reaktion an, die zu den *trans*-Decalinen **106** führt^[151b, c]; bei veränderten Thermolysebedingungen^[150, 153h] oder bei Reduktion der Oxo-Funktion^[150b, 151a, 152] bleibt die Umsetzung jedoch auf der Stufe **105** stehen. **105**–**107** sind Sesquiterpene mit dem Germacrano-, Cadinano- bzw. Elenen-Gerüst.



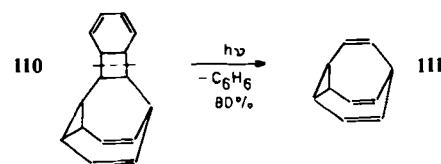
Außer zum Aufbau kann die [2+2]-Cycloreversion auch zur Modifizierung von Terpenen dienen. Verbindungen mit dem Pinan-Skelett wandeln sich bei der Pyrolyse unter Spaltung des Vierrings in 1,6-Diene um, die selbst oder deren Folgeprodukte wie **86** für die Parfümfabrikation bedeutsam sind^[154]. Als einfaches Beispiel sei die Cycloreversion von (–)-*cis*-Pinan **108** zum Dien **109** aufgeführt^[155]:



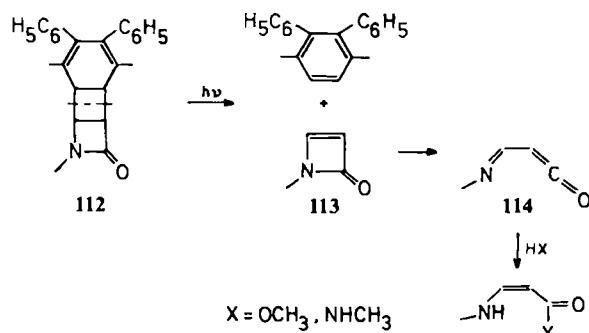
auch die Pyrolyse von Derivaten mit Hydroxy-^[156] oder Keto-Funktion^[157] und die von Pinen 85^[127] ergibt nützliche Produkte.

3.1.2. Photochemische [2 + 2]-Cycloreversionen von Cyclobutanen

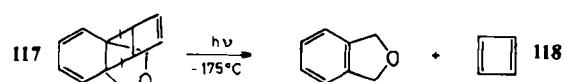
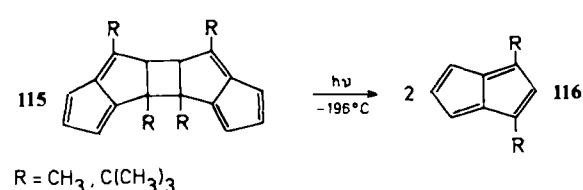
Cyclobutane, die mit einem Aren, Polyen oder einer Carbonylgruppe als Chromophor verknüpft sind, lassen sich photochemisch leicht in zwei olefinische Fragmente spalten. Besonders begünstigt und regioselektiv wird die photochemische [2 + 2]-Cycloreversion, wenn sich in einem Bruchstück ein aromatisches System bilden kann. Das schon geradezu klassische Beispiel ist die Bullvalen-Synthese von Schröder^[158].



Beim Tricyclus 112 entsteht unter Cycloreversion des zentralen Ringes das Azetinon 113. Dieser ungewöhnliche Heterocyclicus wandelt sich unter den Reaktionsbedingungen unter elektrocyclischer Ringöffnung in das Keten 114 um, das schließlich durch Nucleophile wie Methanol oder Methylamin abgefangen wird^[159].

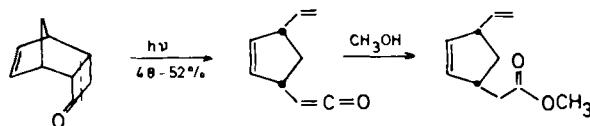


Bei tiefen Temperaturen lassen sich mit der Matrixtechnik durch photochemische [2 + 2]-Cycloreversionen auch sehr energiereiche Verbindungen erhalten und charakterisieren. Dies gilt für die Herstellung der Pentalene 116 aus ihren Dimeren 115^[160] sowie für die Abspaltung von Cyclobutadien 118 aus verschiedenen Vorstufen^[161], z. B. aus dem Propellan 117^[162].



Die photochemische [2 + 2]-Cycloreversion von Cyclobutanonen ist vor allem unter mechanistischen Gesichtspunkten untersucht worden^[112, 113]. Eine präparativ nützli-

che Anwendung findet die Reaktion bei der Herstellung funktionalisierter Cyclopenten-Derivate^[163].



3.1.3. Katalytische [2 + 2]-Cycloreversionen von Cyclobutanen

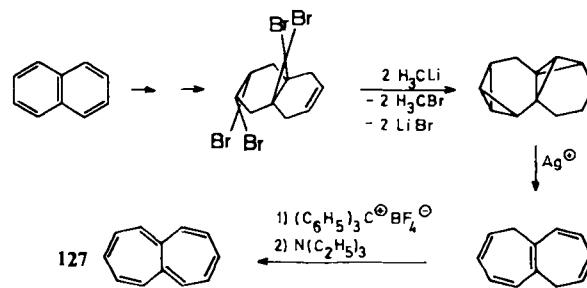
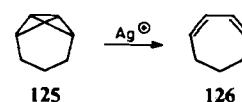
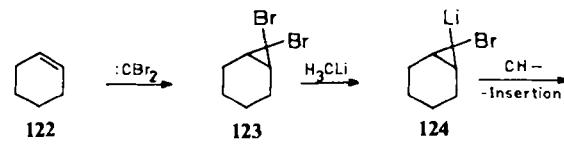
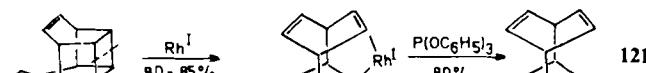
Hogeveen et al. fanden Ende der sechziger Jahre, daß die Aktivierungsenergie der [2 + 2]-Cycloreversion bei Hexamethylprisman^[164] und Quadricyclan^[165] (Schema 3) durch Rhodium-, Palladium- oder Platinkomplexe drastisch gesenkt wird. In der Folgezeit fand dieser Aspekt der Cycloreversionen starke Beachtung^[166]. Im allgemeinen wird die Metallkatalyse erst bei besonderer Ringspannung wirksam, d. h. die Spaltung von Cyclobutanen gelingt



140°C, ohne Katalysator: $t_{1/2} > 14$ h
– 26°C, [Rh(BCH)Cl]2: $t_{1/2} = 45$ min

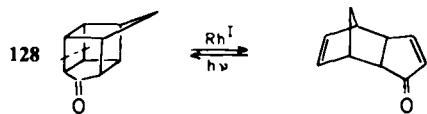
Schema 3. Halbwertszeiten $t_{1/2}$ der Umwandlung 119 → 120 unter verschiedenen Bedingungen (BCH = Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien) [165].

nur sehr unvollkommen^[167]. Erfolgreich läßt sich die Katalyse durch Metallsalze oder -komplexe dagegen außer bei Derivaten von 119 bei Bicyclo[1.1.0]butanen wie 59^[95, 166a, b, d], bei syn-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octanen^[166a, 168] und bei Käfigverbindungen wie Cuban^[169] anwenden. Neuere präparative Anwendungen sind die indirekte Synthese des *p,p'*-Cycloaddukts 121 von Benzol und Naphthalin^[170] sowie die Ringerweiterung von Cycloalkenen zu 1,3-Cycloal-

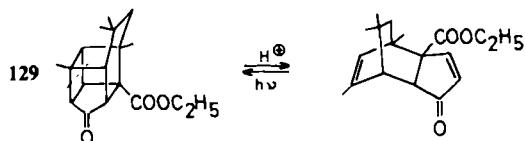


kadienen, z. B. **122** → **126**^[166d]. Paquette et al. wendeten diese Methode besonders elegant in einer sechsstufigen Synthese von Heptalen **127** aus Naphthalin an^[171].

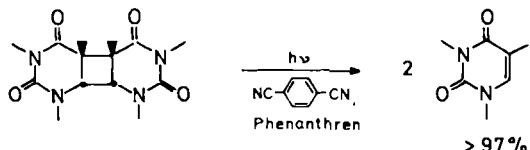
Die Kombination aus photochemischer Bildung von Vierringen und deren metallkatalysierter Cycloreversion wird als Methode zur Solarenergiespeicherung diskutiert. Neben dem System **119** → **120**^[172] werden vor allem Käfigverbindungen wie **128**^[173] unter diesem Aspekt studiert. Der praktischen Verwendbarkeit steht dabei bisher noch die nicht ausreichende Stabilität über viele Reaktionszyklen entgegen.



Nicht nur metall-, sondern auch säurekatalysiert lässt sich die in Käfigverbindungen gespeicherte Energie freisetzen^[174]. Im Fall des Pentacycloundecanons **129** ist die [2+2]-Cycloreversion mit 21.7 kcal/mol stark exotherm, und das System ist so unter dem Aspekt der Energiespeicherung besonders interessant^[175].



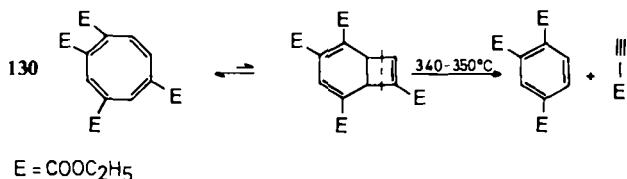
Eine [2+2]-Cycloreversion kann auch durch Elektronenübertragung auf einen Acceptor induziert werden. Die Bildung des Radikalkations kann dabei in einer Dunkelreaktion, durch Bestrahlung des Charge-Transfer-Komplexes von Vierring-Verbindung und Acceptor oder durch Wechselwirkung mit dem elektronisch angeregten Acceptor stattfinden^[176]. Ein Beispiel für die erstgenannte Möglichkeit bringt die Spaltung des *cis-syn*-Dimers von Dimethylthymin, die durch das photosensibilisiert erzeugte Phenanthren-Radikalkation induziert wird. Die Reaktion ist als Modell für die enzymatische Photoreaktivierung geschädigter DNS von Interesse^[177].



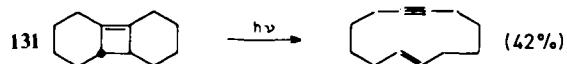
3.2. Cyclobutene

Rein thermisch reagieren Cyclobutene in der Regel unter elektrocyclischer Ringöffnung zu Butadienen. Als Ausnahme sei die zur Strukturbestimmung durchgeführte Pyrolyse des Cyclooctatetraens **130** genannt^[178].

In der Photochemie der Cyclobutene tritt die Butadien-Bildung gegenüber der Cycloreversion zu einem Alkin und



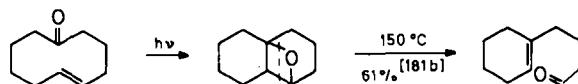
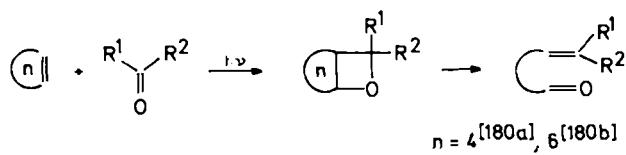
einem Alken in den Hintergrund^[170a]. Dieser Zerfallsweg läßt sich bereits bei der Stammverbindung nachweisen^[179a] und wird besonders begünstigt, wenn – wie beim Tricyclus **131** – die erlaubte disrotatorische elektrocyclische Ringöffnung zu *trans*-Cyclohexen führte^[179b].



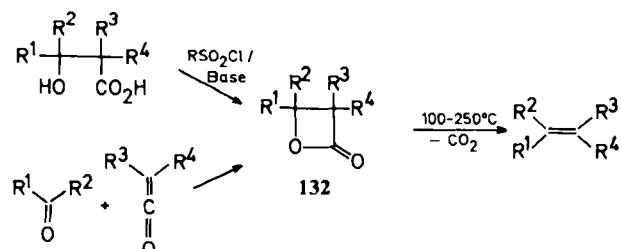
3.3. Vierringe mit einem Heteroatom

3.3.1. Oxetane

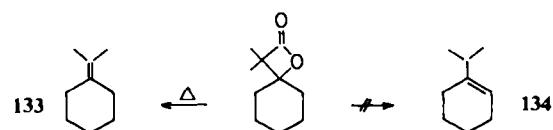
Die Cycloreversion von Oxetanen ist präparativ bedeutsam, wenn der Heterocyclus an einen weiteren Ring aneliert ist. Solche Bicyclen sind in einfacher Weise durch Paterno-Büchi-Reaktion von Cycloalkenen mit Aldehyden oder Ketonen zugänglich und geben bei der Cycloreversion Carbonylverbindungen mit einer entfernten Doppelbindung^[180]. Auch intramolekulare Varianten der Reaktion sind beschrieben worden^[181]. Die Ausbeuten sind bei Protonen- oder Metallkatalyse höher als bei der einfachen Thermolyse^[180b].



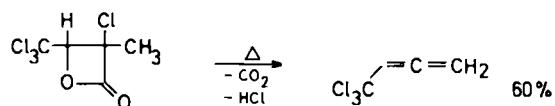
Breite Anwendung hat die auf Staudinger zurückgehende Cycloreversion von 2-Oxetanonen **132** gefunden^[182]. Ausgehend von einer 3-Hydroxycarbonsäure oder durch Cycloaddition eines Ketens an eine Carbonylverbindung sind die Heterocyclen **132** gut zugänglich. Die Stereospezifität der Fragmentierung (vgl. Abschnitt 2.3) und



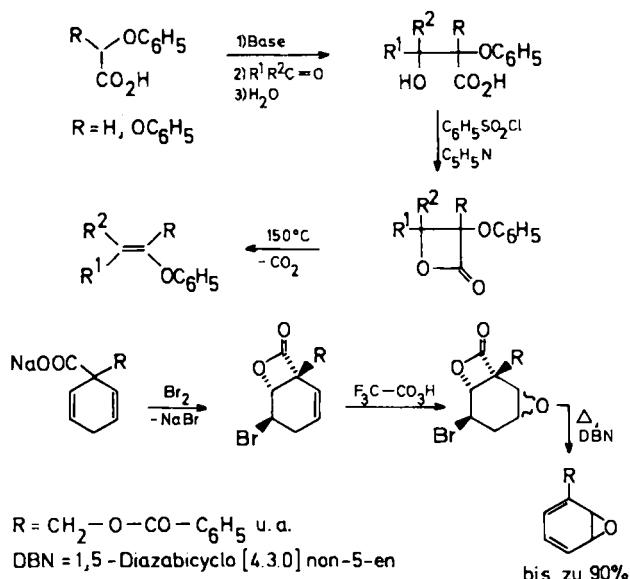
die glatt verlaufende Herstellung auch tri- und tetrasubstituierter Alkene macht die Methode zu einer wertvollen Ergänzung der klassischen Wittig-Olefinition. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Olefinition ohne Wasserstoffverschiebung verläuft, so kann **133** isomerenfrei erhalten werden; bei einer Wittig-Reaktion entstünde auch **134**^[97].



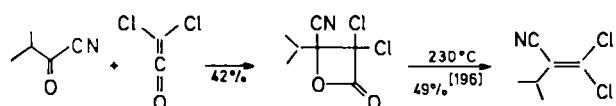
Die Decarboxylierung von 132 wird allerdings durch einen Silyl-Rest anstelle von R³^[183] oder bei Halogen-Substitution, insbesondere wenn R¹ = CCl₃, erschwert^[185]; im Keten-Generator erfolgt die Fragmentierung aber auch in einem solchen Fall und führt unter gleichzeitiger Eliminierung von Chlorwasserstoff zu einem Allen.



Andererseits wird Carbondioxid besonders leicht abgespalten, wenn R¹ in der 4-Position von 132 eine positive Ladung stabilisieren kann, also bei 2-Oxetanonen, die durch Keten-Addition an Benzaldehyde^[186], Cyclopropanone^[187], Tropone^[187b, 188], Phenalenon^[187b, 189], Thiapseudophenalenone^[187b, 190] oder Verbindungen vom γ -Pyron-Typ^[191] entstehen. Auch Chinone sind erfolgreich als Vorstufen eingesetzt worden^[192]. Spezielle Anwendungen finden sich in der Herstellung von sonst nicht ohne weiteres zugänglichen Arylenolethern und Ketendiphenylacetalen^[193] sowie von Arenoxiden^[194].

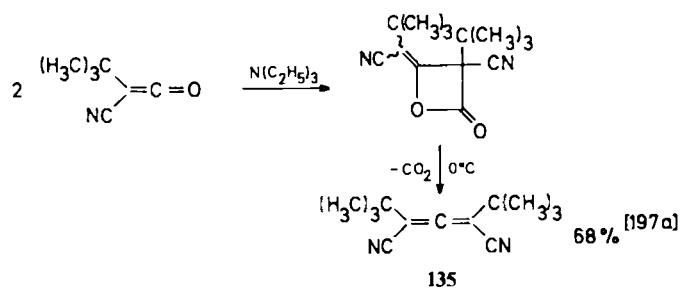


Eine besonders interessante Keten-Komponente ist das hochreaktive Dichlorketen, das auch in Fällen, in denen die Wittig-Reaktion versagt, die Dichlormethylenierung von Carbonylverbindungen ermöglicht^[185, 195, 196].

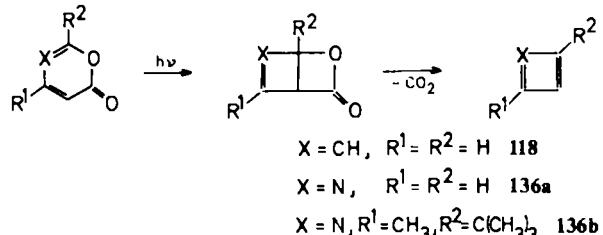


4-Alkylidene-2-oxetanone entstehen durch Dimerisation von Ketenen^[182a]; ihre Decarboxylierung macht symmetrische Allene zugänglich^[197], z. B. das durch den Elektronenzug der Nitrilgruppen stark elektrophile 135.

α -Pyron gibt bei Bestrahlung 2-Oxabicyclo[2.2.0]hex-5-en-3-on; dessen Decarboxylierung führt zum bei 8 K in der Matrix nachweisbaren Cyclobutadien 118^[199]. Auch die Bildung von Azacyclobutadienen 136 auf diesem Wege konnte wahrscheinlich gemacht werden^[200].

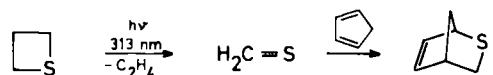


2-Oxetanone können auch zum Schutz einer olefinischen Doppelbindung in einem Polyen genutzt werden, wie bei der Synthese von Juvenilhormon-Analoga geschehen^[201].

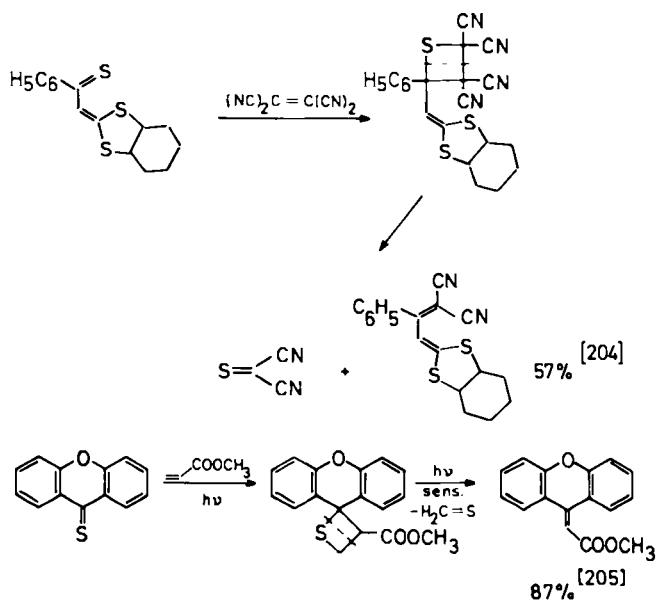


3.3.2. Thietane

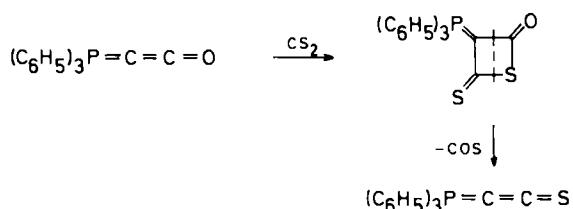
Die [2 + 2]-Cycloreversion von Thietanen lässt sich thermisch oder photochemisch induzieren. So wird beim Erhitzen der Stammverbindung auf 1000 °C^[202] oder bei Bestrahlung^[203] Thioformaldehyd gebildet, der sich spektroskopisch nachweisen oder durch Diels-Alder-Reaktion mit Cyclopentadien abfangen^[203] lässt.



Anders als die Paterno-Büchi-Reaktion gelingt die Cycloaddition von Thiocarbonylverbindungen oft thermisch und auch mit elektronenarmen Alkenen; die Fragmentierung der so zugänglichen Thietane ergänzt die Palette der über Oxetane (vgl. Abschnitt 3.3.1) möglichen Olefin-Synthesen^[204, 205].

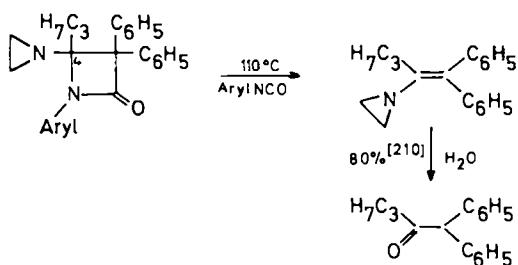
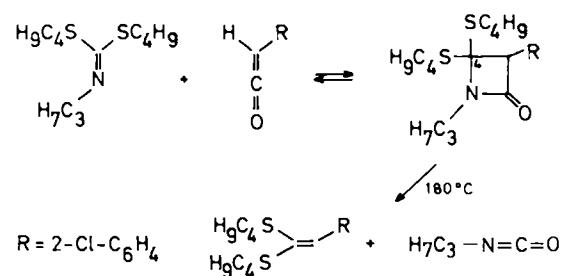


Olefinierungen über die Umsetzung von Thiocarbonylverbindungen mit Ketenen und anschließende Cycloreversion der resultierenden 2-Thietanone sind möglich, präparativ aber nur dann von Interesse, wenn die als Vorstufen der Thione dienenden Carbonylverbindungen selbst nicht mit Ketenen reagieren^[119–121]. Die Cycloreversion von 2-Thietanthionen kann jedoch einen Zugang zu durch direkte Schwefelung nicht zugänglichen Thiocarbonyl-Verbindungen, vor allem zu Thioketenen, eröffnen^[206].

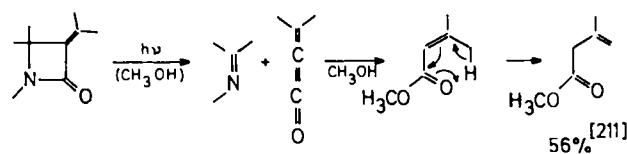


3.3.3. Azetidine

Die Cycloreversion des unsubstituierten Azetidins setzt erst bei 400°C ein^[207], und einfache 2-Azetidinone („β-Lactame“) sind bis 500°C thermostabil^[98]. Die Cycloreversion wird jedoch erwartungsgemäß durch Elektronendonoren in 4-Position erleichtert^[208–210].

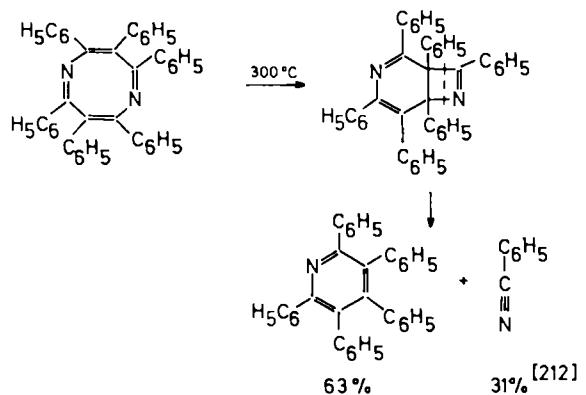


In der Regel gibt die photochemische 2-Azetidinon-Spaltung zwar weniger Nebenprodukte^[115], doch werden die Moleküle in anderer Richtung gespalten (vgl. Abschnitt 2.4). Ausgehend von einem 3-Isopropyliden-2-azetidinon ließ sich so ein Alkyldenketen erzeugen und durch Methanol abfangen^[211].



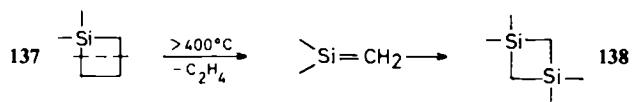
Penicillin- und Cephalosporin-Derivate zerfallen Trifluoressigsäure-katalysiert unter Cycloreversion in Keten- und Thioimid-säureester-Fragmente^[208].

1-Azetidine fragmentieren photolytisch (vgl. 136a, b) oder thermisch^[212] zu Blausäure oder einem Nitril; elektrocyclische Ringöffnung wird hingegen nicht beobachtet.

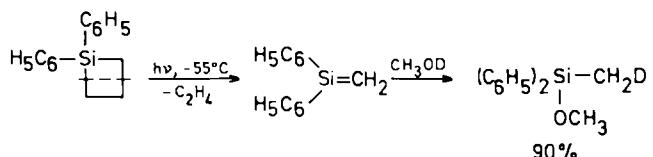


3.3.4. Siletane

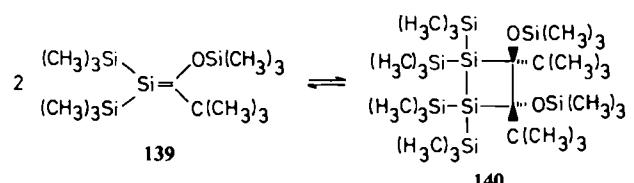
Silaalkene (Silene) sind wegen ihrer Bindungsverhältnisse besonders interessant und wurden lange für nicht existenzfähig erachtet; eine Spezies dieses Typs konnte erstmals durch Cycloreversion eines Siletans 137 erhalten werden^[35, 213].



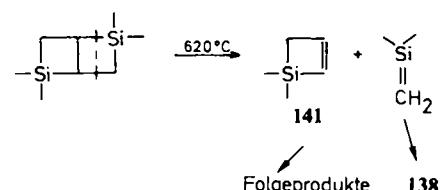
Bei Phenyl-Substitution kann die Cycloreversion auch durch Bestrahlung ausgelöst werden^[214].



Das Silaalken 139 ist so stabil, daß es in Lösung neben dem Kopf-Kopf-Dimer 140 vorliegt^[215].



Barton et al. gelang es, über eine [2+2]-Cycloreversion das Siletan 141 zu erzeugen^[216].

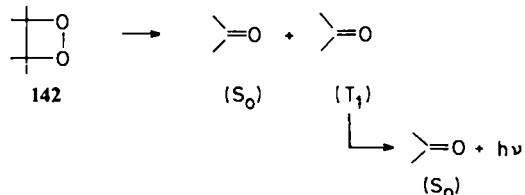


3.4. Heterocyclen mit zwei gleichen Heteroatomen

3.4.1. 1,2-Dioxetane

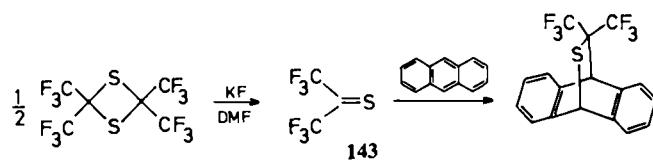
Wenn eine konzertierte, photochemische [2+2]-Cycloaddition dem $[\sigma_2 + \pi_2]$ -Weg folgen muß^[11], so könnte eine naive Betrachtung für die $[\sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloreversion Chemilumineszenz erwarten lassen^[217]. Tatsächlich verläuft die Spaltung von 1,2-Dioxetanen wie 142 unter Chemilumineszenz. Das Licht wird dabei aber vom nach den Wood-

ward-Hoffmann-Regeln nicht zu erwartenden Triplett-Aceton emittiert^[218]. Wegen des besonderen Interesses an chemilumineszierenden Systemen wird die Cycloreversion von 1,2-Dioxetanen und 1,2-Dioxetan-3-onen intensiv bearbeitet^[219]. Im Vordergrund stehen dabei mechanistische Untersuchungen; spezielle Aspekte bilden die Rolle der 1,2-Dioxetan-3-one bei der Biolumineszenz^[220] und die vor allem von *White* et al. studierte „Photochemie ohne Licht“, bei der durch Erhitzen photolabiler Verbindungen mit 142 Photoreaktionen ausgelöst werden^[221].

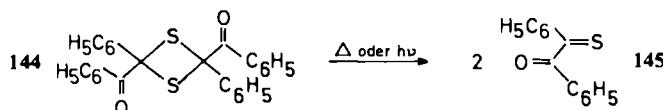


3.4.2. 1,3-Dithietane

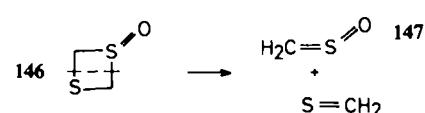
Thiocarbonylverbindungen haben oft die Tendenz, zu 1,3-Dithietanen zu dimerisieren. Dies kann eine unerwünschte Zersetzungreaktion sein; andererseits bieten die luftunempfindlichen, lagerfähigen 1,3-Dithietane die Möglichkeit, über eine [2 + 2]-Cycloreversion auch hochreaktive C=S-Verbindungen bei Bedarf freizusetzen. So entsteht Hexafluorothioaceton 143 bei der Herstellung aus Hexafluorpropen und Schwefel als Dimer, lässt sich aber im System Kaliumfluorid/Dimethylformamid (DMF)^[222] oder thermisch^[223] regenerieren und etwa in einer Diels-Alder-Reaktion mit Anthracen umsetzen.



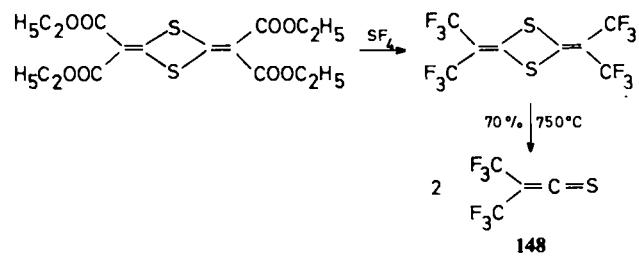
Nach *Bak* und *Praefcke* wandelt sich das Dimer 144 thermisch oberhalb 210°C, durch Bestrahlung aber bereits bei Raumtemperatur in das Monomer Monothiobenzil 145 um^[224].



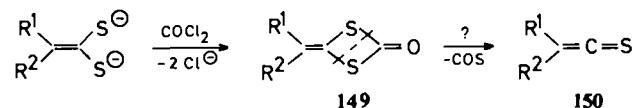
Aus 1,3-Dithietan-1-oxid 146 lässt sich Thioformaldehyd-S-oxid („Sulfin“) 147 erzeugen, das durch Mikrowellen^[225] und Photoelektronenspektroskopie^[226] charakterisiert wurde.



Präparativ besonders wichtig ist die Cycloreversion von 1,3-Dithietanen zur Gewinnung von Heteroallenen mit Thiocarbonylgruppe. Die Dimere von Thioketenen sind allerdings oft zu wenig flüchtig, um thermolytisch gespalten zu werden^[227]. Eine Ausnahme ist das Dimer des sehr vielseitig verwendbaren Bis(trifluormethyl)thioketens 148, aus dem das Monomer mit 70% Ausbeute erhalten wird^[228].

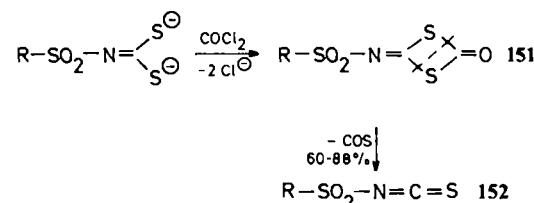


4-Alkyldien-1,3-dithietan-2-one 149 lassen sich als Thioketen-Äquivalente nutzen; sie werden durch Umsetzung von Alken-1,1-dithiolaten mit Phosgen erhalten^[132, 196, 229]. Die Fragmentierung zum Thioketen ist allerdings nur für 149c nachgewiesen^[227]. Bei den üblichen Abfangreaktionen scheinen Nucleophile nicht mit freiem 150, sondern zunächst mit 149 zu reagieren, und die Addukte spalten erst sekundär Carbonoxidsulfid ab^[229d].



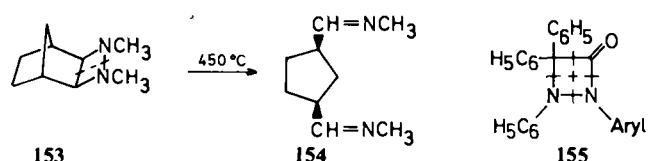
a, R¹=CN, R²=CO₂CH₃; b, R¹=CN, R²=CO₂C₂H₅; c, R¹=R²=CN; d, R¹=CH(CH₃)₂, R²=CN; e, R¹=C(CH₃)₃, R²=CN

Analog zu 149 → 150 lassen sich die stark elektrophilen Sulfonylisothiocyanate 152 aus den Dithietanonen 151 freisetzen; sie sind stabil genug, um charakterisiert zu werden^[230].

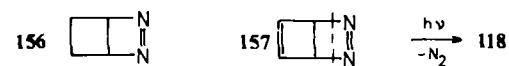


3.4.3. 1,2-Diazetidine und -Diazetine

Die 1,3-Bismethylinimo-Verbindung 154 ist das Produkt der Blitzthermolyse von 153, bei der also regioselektiv die relativ schwache NN-Bindung gespalten wird^[231]; das Norbornen-Analogon von 153 reagiert wie dieses zum Cyclopenten-Derivat. Bei 1,2-Diazetidin-3-onen 155 werden dagegen die Produkte der beiden möglichen Fragmentierungswege beobachtet^[232].

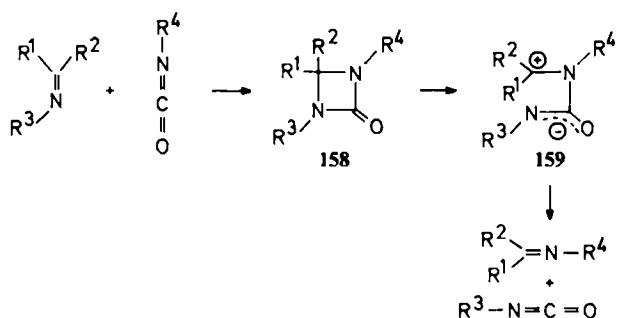


Bei Δ¹-1,2-Diazetinen ist mit Ausnahme des Bicyclus 156^[233] die elektrocyclische Ringöffnung weniger wahrscheinlich als die [2 + 2]-Cycloreversion^[228, 67, 234]. Die Photolyse von 157 ist daher ein Weg zur Herstellung von Cyclobutadien 118^[235]. Analog konnte auch ein Azacyclobutadien erzeugt und anhand der Cycloreversionsprodukte nachgewiesen werden^[200b].

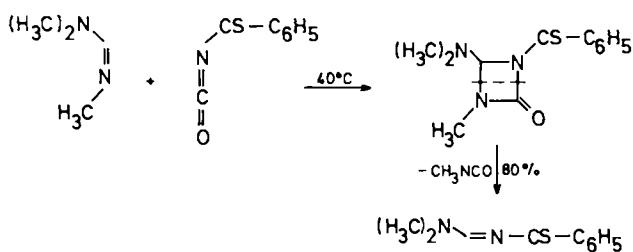


3.4.4. 1,3-Diazetidine

Ingold et al. fanden, daß Azomethine zu 1,3-Diazetidinen dimerisieren können; diese Heterocyclen reagieren bei Erwärmen unter Cycloreversion^[236]. Bei 1,3-Diazetidin-2-onen **158** ist die Ringspaltung so weit begünstigt, daß sie in der Regel bereits *in situ* bei der Herstellung aus einer C=N-Komponente und einem Isocyanat eintritt. Dies gilt vor allem für Fälle, in denen R¹ oder R² die im Schritt **158** → **159** entstehende positive Ladung stabilisieren können. Besonders geeignete Ausgangsmaterialien für die Umsetzung mit Isocyanaten sind daher Imidsäureester^[237], Amidine^[238], Guanidine^[11, 229d, 239] und Isothioharnstoffe^[240]. Als Produkte werden wieder eine C=N-Verbindung und ein Isocyanat isoliert, so daß es sich um ein Beispiel der „Austauschreaktion“ (vgl. Abschnitt 1) handelt.

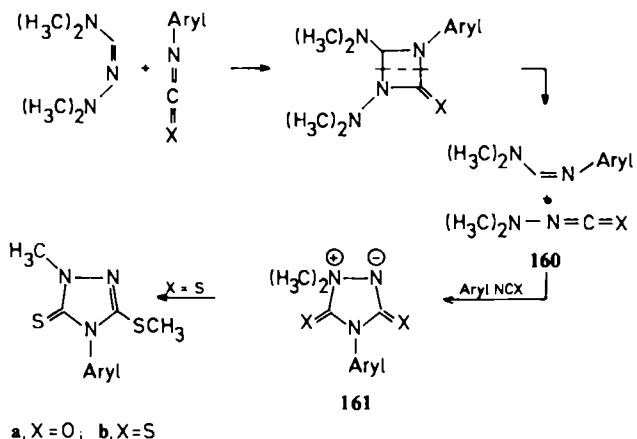


Die Methode ist wichtig zur Herstellung von C=N-Produkten mit elektronenziehenden Resten R⁴, da hier andere Verfahren oft versagen, die Bildung von **158** aber wegen der erhöhten Reaktivität der Isocyanat-Komponente gefördert wird. Man kommt auf diesem Weg etwa zu N-Thiobenzoylformamidinen^[239].

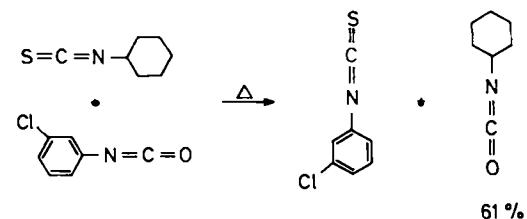


Auch ungewöhnliche Isocyanate können über die Cycloreversion von **158** entstehen. So bildet sich ausgehend von N-(α -Pyridyl)azomethinen ($\text{R}^3=\alpha\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$) α -Pyridylisocyanat, das sich als hochreaktives Heteroallen mit noch vorhandenem Ausgangsisocyanat zu einem 1:1-Addukt umsetzt^[241]. Mit N,N-Dimethylhydrazenen reagieren Isocyanate über **158** zum interessanten Dimethylaminoisocyanat **160a**, das sich zu Betainen **161a** abfangen läßt^[242]. Auch Dimethylaminoisothiocyanat **160b** entsteht nach diesem Schema ausgehend von Phenylisothiocyanat, das hier – wie nur selten (vgl. Abschnitt 3.5.3) – in einer Cycloaddition unter Beteiligung der C=N-Bindung reagiert.

Ist die C=N-Gruppe der als Ausgangsmaterial für **158** dienenden C=N-Komponente Teil eines cumulierten Doppelbindungssystems, so entstehen Heterocyclen **158** mit sp²-hybridisiertem C-4; so setzen sich Isocyanate und Isothiocyanate^[243] oder Carbodiimide und Isocyanate^[244, 256] unter Austausch der Substituenten ins Gleichge-



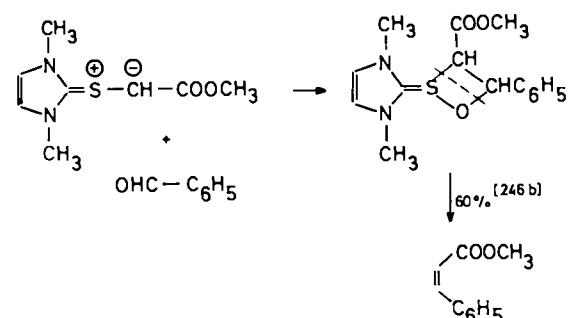
wicht. Wenn eines der vier beteiligten Heteroallene niedriger siedet als die anderen, läßt es sich destillativ aus dem Gemisch isolieren^[243b].



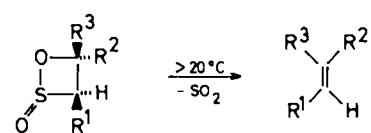
3.5. Heterocyclen mit zwei verschiedenen Heteroatomen

3.5.1. 1,2-Oxathietane

Schwefel-Ylide reagieren mit Carbonylverbindungen normalerweise nicht unter Olefinierung, sondern geben durch Methylen-Übertragung Oxirane^[245]. Es sind jedoch auch Fälle bekannt, in denen die Alkenbildung zumindest konkurriert^[246]; 1,2-Oxathietane sind als Zwischenstufen anzunehmen.

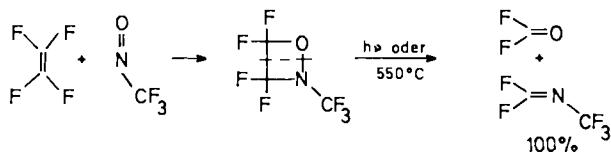


Der Zerfall von 1,2-Oxathietan-2-oxiden („ β -Sultinen“) führt ebenfalls zu Alkenen; die besten Ausbeuten dieser stereospezifisch ablaufenden Reaktion ergeben sich für tri-substituierte Derivate^[62, 63].

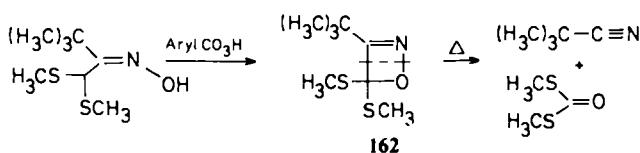


3.5.2. 1,2-Oxazetidine

[2 + 2]-Cycloaddukte von Nitroso-Verbindungen mit Alkenen^[247], Ketenen^[248] oder Keteniminien^[249] enthalten die leicht spaltbare NO-Bindung. Neben der üblichen thermischen Cycloreversion ist auch eine photochemische möglich^[247c].

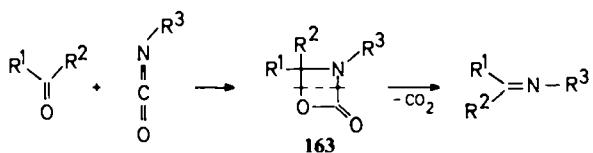


In prinzipiell gleicher Weise läuft die Cycloreversion beim 4H-1,2-Oxazet **162** ab und beweist die vorgeschlagene Konstitution^[250].



3.5.3. 1,3-Oxazetidine

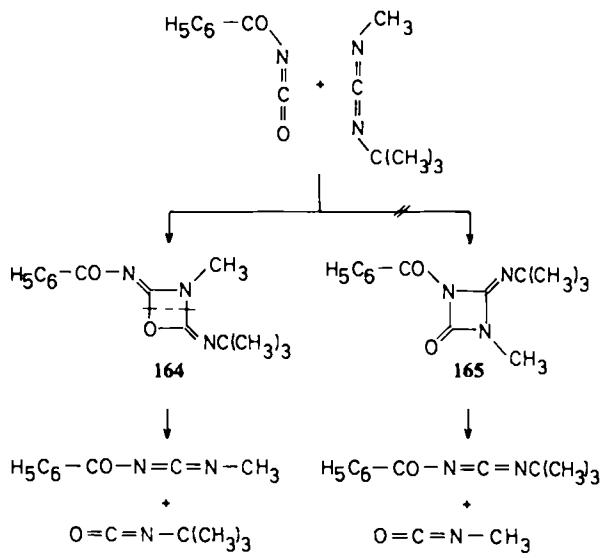
Aldehyde, nicht enolisierbare Ketone, Amide und Anhydride reagieren mit Isocyanaten unter Austausch der Carbonyl- gegen eine Iminogruppe^[10]. Als Zwischenstufe sind 1,3-Oxazetidin-2-one **163** plausibel.



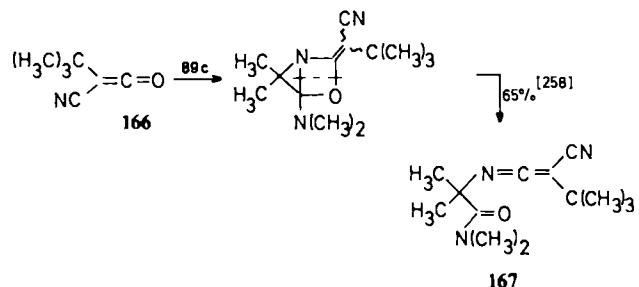
Für R³=H, also die Umsetzung mit Isocyansäure, wurde dieser Reaktionstyp schon von Liebig und Wöhler beobachtet^[251]. Da der Cycloadditionsschritt durch steigende Elektrophilie des Isocyanats gefördert wird, reagieren Acylisocyanate^[252], Arensulfonylisocyanate^[189, 253] und insbesondere Chlorsulfonylisocyanat^[254] unter sehr milden Bedingungen. Bei Katalyse durch 3-Phospholen-1-oxide lässt sich auch die Cycloaddition zwischen zwei Isocyanatmolekülen erreichen; dadurch sind in sehr guter Ausbeute Carbodiimide zugänglich^[255].

Das [2 + 2]-Cycloaddukt aus Benzoylisocyanat und *tert*-Butyl(methyl)carbodiimid wird thermisch zu einem Acylcarbodiimid und *tert*-Butylisocyanat gespalten. Damit ist der Vierring als 1,3-Oxazetidin **164** zu formulieren, und die früher vermutete 1,3-Diazetidin-Struktur **165**, aus der Methylisocyanat hätte entstehen müssen, ist auszuschließen^[256]. Dieses Beispiel belegt, wie nützlich die [2 + 2]-Cycloreversion für die spektroskopisch oft sehr schwierige Konstitutionsaufklärung der Cycloaddukte unsymmetrischer Heteroallene ist, denn es ist a priori stets offen, welche der beiden π-Bindungen mit einem speziellen Cycloadditionspartner reagieren wird, also wie die *Toposelektivität*^[257] der Cycloaddition ist.

Während Ketene mit C=N-Verbindungen üblicherweise über ihre C=C-Bindung reagieren, setzen sie sich mit den gespannten Aminoazirinen **89c**–**89e** bevorzugt über den C=O-Teil um^[258]. *tert*-Butyl(cyan)keten **166** bil-

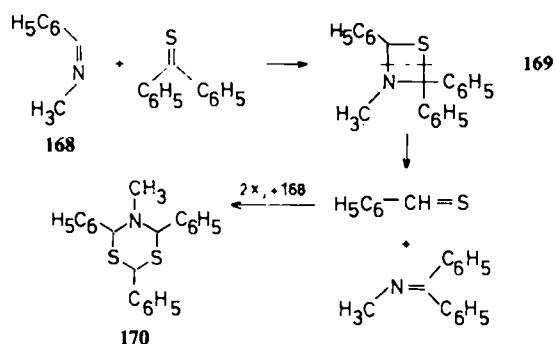


det so mit **89c** ein bicyclisches 1,3-Oxazetidin, das sich in situ unter Cycloreversion zum Ketenimin **167** umsetzt, welches durch die Substitution mit weiteren funktionellen Gruppen interessiert.

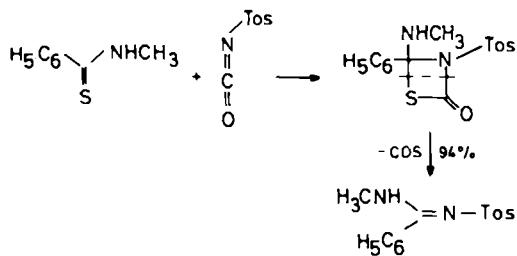


3.5.4. 1,3-Thiazetidine

Thiobenzophenon addiert sich photochemisch an Benzyliden(methyl)amin **168** zu dem 1,3-Thiazetidin-Derivat **169**, das unter Cycloreversion Thiobenzaldehyd freisetzt; diese hochreaktive und in freier Form nicht existenzfähige Thiocarbonylverbindung reagiert im wesentlichen mit unumgesetztem **168** zum 2:1-Addukt **170**^[259].

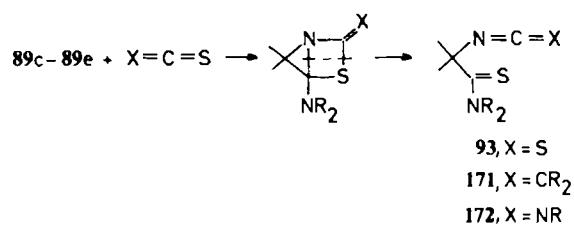


1,3-Thiazetidine entstehen auch in thermischen Reaktionen, wenn die Imino- oder die Thiocarbonylgruppe Teil eines cumulierten Systems ist. Die Vierringe enthalten dann mindestens ein sp²-hybridisiertes Kohlenstoffatom und reagieren sehr leicht unter Cycloreversion. Auf diese Weise gelingt z. B. der Austausch einer Thiocarbonyl- gegen eine Tosyliminogruppe^[260].

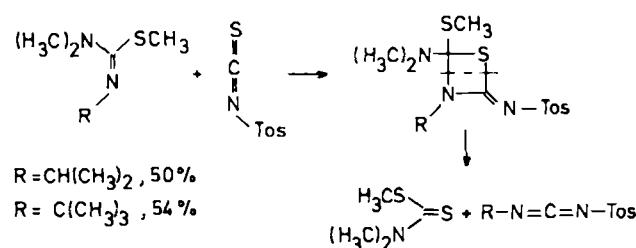


Da die Reaktion von Carbonylverbindungen mit Isocyanaten in gleicher Weise Iminoverbindungen liefert (vgl. Abschnitt 3.5.3) und die Schwefel-Derivate in der Regel erst aus den entsprechenden Carbonylverbindungen hergestellt werden müssen, ist das Verfahren im allgemeinen ohne präparative Bedeutung.

Interessante Anwendungen findet die Cycloreversion von 1,3-Thiazetidinen dagegen ausgehend von einer Thiocarbonylgruppe enthaltenden Heteroallenen wie Carbondisulfid, Thioketenen und Isothiocyanaten, die mit Iminen vielfach toposelektiv^[257] über die C=S-Bindung reagieren^[10]. Dies gilt insbesondere für Umsetzungen mit der gespannten C=N-Bindung der Aminoazirine 89c–89e. Wie schon in Abschnitt 2.5 für Carbondisulfid (X = S, 89 → 93) und Carbondiselenid diskutiert, entstehen auch mit Thioketenen (X = CR₂)^[129] oder Isothiocyanaten (X = NR)^[261, 262] neue Heteroallene mit einer Thiocarbamoylgruppe.



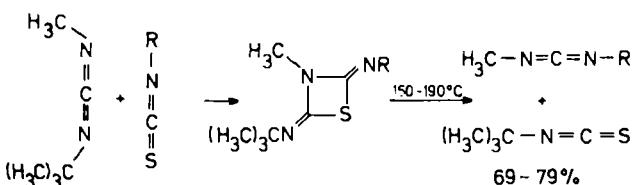
Ein Beispiel für die in situ ablaufende Cycloreversion eines aus einer acyclischen C=N-Komponente erhaltenen 1,3-Thiazetidins ist die Umsetzung von Isothioharnstoffen mit Tosylisothiocyanat. Hier bilden sich Carbodiimide, die durch den elektronenziehenden Substituenten besonders elektrophil sind^[263].



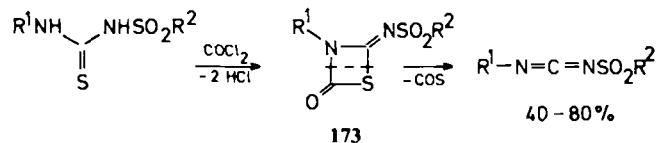
Reaktion eines Heteroallens mit einer Thiocarbonyl- und eines zweiten mit einer Iminogruppe führt über ein 1,3-Thiazetidin in der Regel zu einer Austauschreaktion. Die entstehenden Spaltprodukte beweisen die Konstitution des primär gebildeten Heterocyclus; es gelang so im folgenden Fall, einen früheren, von einer anderen Toposelektivität im Isothiocyanat ausgehenden Strukturvorschlag richtigzustellen^[256].

2,4-Bisimino-1,3-thiazetidine können auch – je nach Substitution – zu den Edukten fragmentieren^[264]. Carbodi-

imide 172 reagieren mit Isothiocyanaten nicht unter Cycloreversion, sondern man isoliert zwitterionische Additionsprodukte oder 1:2-Addukte^[264].

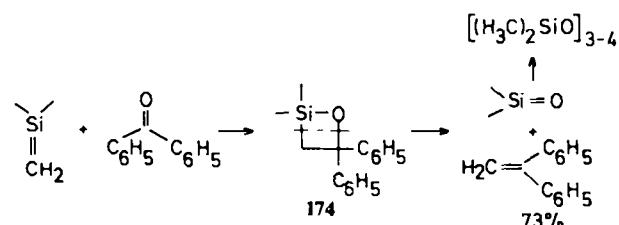


Einen präparativ nützlichen Zugang zu Carbodiimiden bringt die Cycloreversion von 4-Imino-1,3-thiazetidin-2-onen 173, die sich formal als Cycloaddukte von Isocyanaten mit Isothiocyanaten auffassen lassen, aber in einfacher Weise aus Thioharnstoffen mit Phosgen entstehen^[265]. Hier ist auch eine weitere Methode zur Herstellung von Sulfonylcarbodiimiden gegeben^[266].



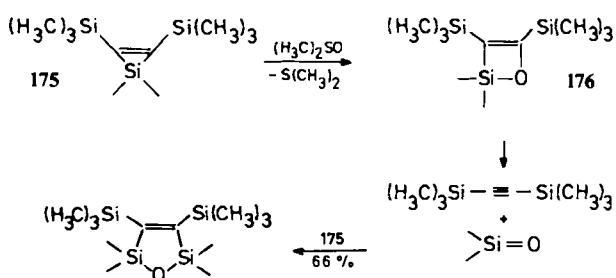
3.5.5. 1,2-Oxasiletane

Die [2 + 2]-Cycloreversion als einfache Methode zur Umwandlung einer σ- in eine π-Bindung sollte bei 1,2-Oxasiletanen wie 174 zu Silanonen mit einer wegen der schlechten Überlappung der p-Orbitale sehr energiereichen Si=O-Bindung führen. Aufgrund des besonderen Interesses an den Bindungsverhältnissen in Silanonen sind mehrere Wege zu Vierring-Verbindungen mit Si—O-Verknüpfung ausgearbeitet worden. Dabei zeigte sich, daß 1,2-Oxasiletane thermisch sehr instabil sind und bereits in situ zu Silanonen fragmentieren^[269]. Wenn kein geeigneter Abfänger zugesetzt wird, oligo- oder polymerisieren die Si=O-Verbindungen zu Siloxanen.



Oft entstehen die 1,2-Oxasiletane selbst in Abfangreaktionen. Neben der Umsetzung von Silandylen (Silylenen) mit Epoxiden^[267] oder der intramolekularen Stabilisierung von Siloxy-carbenen^[268] ist hier vor allem an die [2 + 2]-Cycloaddition von Silaalkenen (Abschnitt 3.3.4) mit nicht enolisierbaren Carbonylverbindungen zu denken. Besonders glatt reagierte dabei Benzophenon^[270].

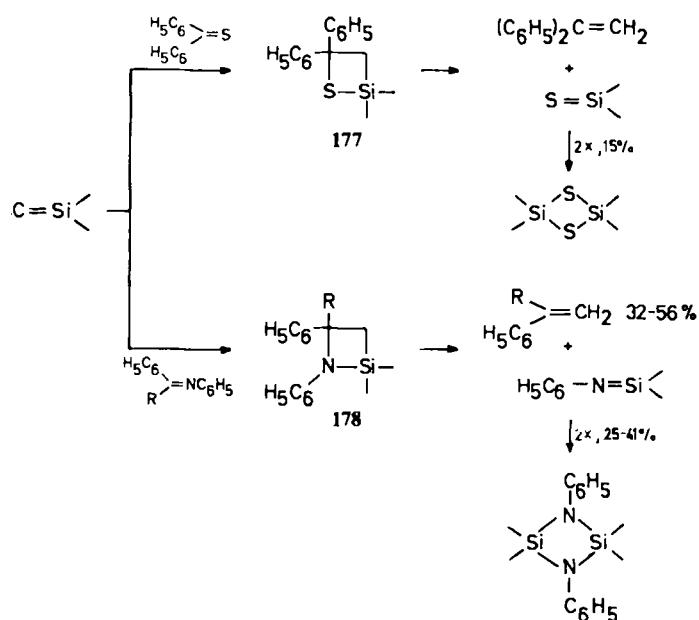
Bei der Oxidation des Silrens (Silacyclopropens) 175 entsteht primär das 1,2-Oxasilet 176, das nicht unter elektrocyclischer Ringöffnung, sondern unter Cycloreversion weiterreagiert^[271].



3.5.6. 1,2-Thiasiletane und 1,2-Azasiletidine

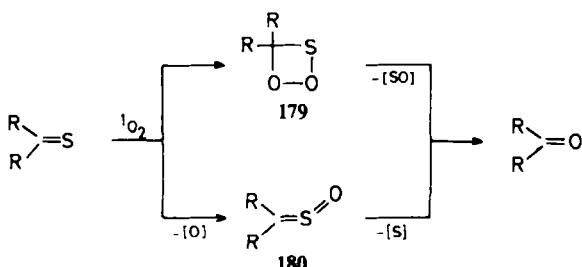
In gleicher Weise wie sich Silaalkene (vgl. Abschnitt 3.3.4) durch Carbonylverbindungen abfangen lassen (vgl. Abschnitt 3.5.5), findet auch mit Thioketonen oder Azomethinen $[2+2]$ -Cycloaddition statt. Dabei entstehen thermolabile 1,2-Thiasiletane 177^[272] bzw. 1,2-Azasiletidine 178^[273], die unter Cycloreversion zu Verbindungen mit Si=S- bzw. Si=N-Bindung weiterreagieren. Stabilisierung tritt dann am einfachsten durch Dimerisierung ein.

Wie 174, 177 und 178 zerfallen auch die entsprechenden Germanium-Verbindungen^[274].

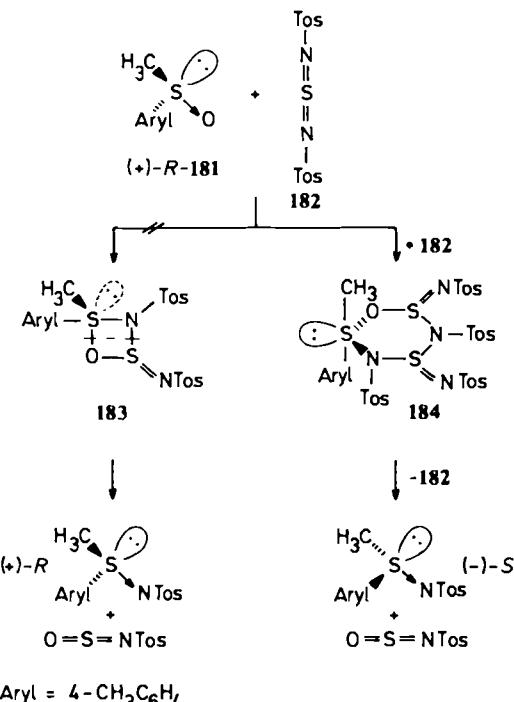


3.6. Vierringe mit drei Heteroatomen

Thioketone werden durch Singulett-Sauerstoff zu Carbonylverbindungen entschwefelt^[275]. Nach theoretischen Berechnungen soll dabei intermediiär ein 1,2,3-Dioxathietan 179 auftreten, das sich durch $[2+2]$ -Cycloreversion stabilisiert^[276]. Alternativ lässt sich aber auch der Weg über ein Thioketonoxid 180 diskutieren, zumal ausgehend von Thioketenen Verbindungen des Typs 180 isoliert werden können^[277].



Auch Umsetzungen von S=O- oder S=N- mit C=O- oder C=N-Verbindungen lassen sich über die Cycloaddition zur Vierring-Verbindung mit drei Heteroatomen und anschließende Cycloreversion verstehen. Nach einer mechanistischen Studie von Cram et al. tritt jedoch in einem verwandten Fall die Zwischenstufe 184 auf, denn optisch aktives Sulfoxid 181 reagiert mit dem Schwefeldiimid 182 unter Inversion, nicht aber unter der für den Ablauf über 183 zu erwartenden Retention. Zudem ist die Reaktion zweiter Ordnung hinsichtlich der Konzentration von 182^[278].

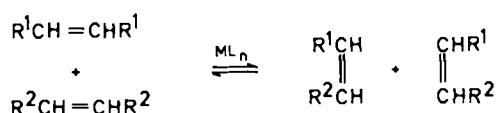


Präparative Aspekte der Cycloaddition von Sulfinylaminen und Schwefeldiimiden sind von Kresze und Wucherpfennig zusammengefaßt worden^[279].

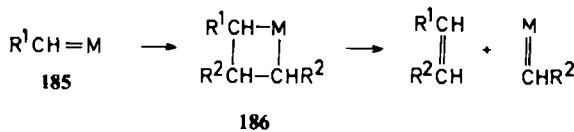
4. Verwandte Reaktionen

4.1. Metathese-Reaktion von Alkenen

Der durch Übergangsmetall-Verbindungen katalysierte Substituentenaustausch bei Alkenen könnte über eine Folge von $[2+2]$ -Cycloaddition und -reversion interpretiert werden.



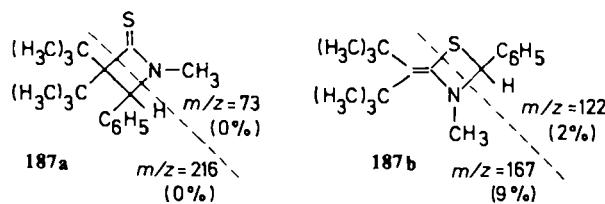
Mechanistische Untersuchungen belegen jedoch die Beteiligung von Metall-Carben-Komplexen des Typs 185 und einer Metallacyclobutan-Zwischenstufe 186. Damit liegt insgesamt ein kompliziertes Reaktionsgeschehen vor, bei dem die Cycloreversion von 186 nur ein Teilschritt ist^[280].



4.2. Elektronenstoß-induzierte Cycloreversionen

Beim Zerfall von Vierring-Verbindungen im Massenspektrometer spielen [2+2]-Cycloreversionen eine wichtige Rolle. Dies ist etwa für 2-Azetidinone ausführlich belegt worden^[281]. Die Aufnahme eines Massenspektrums könnte so zur schnellen Information über die im präparativen Maßstab bei der Thermolyse oder Photolyse von Vierring-Verbindungen zu erwartende Regioselektivität der Cycloreversion dienen. In der Tat scheinen nach theoretischen Überlegungen Analogien zwischen Elektronenstoß-induzierter, photochemischer und thermischer Fragmentierung zu bestehen^[282]; von anderer Seite ist dieser Zusammenhang jedoch angezweifelt worden^[283]. Hier ist im Einzelfall also durchaus mit Überraschungen zu rechnen.

Als Methode zur Strukturaufklärung von Vierring-Verbindungen ist die Elektronenstoß-induzierte Fragmentierung unter Umständen irreführend. So bilden Thioketene mit Azomethinen 1:1-Addukte, die nach den IR- und ¹³C-NMR-Daten sowie nach den Ergebnissen von Abbaureaktionen zweifelsfrei als 2-Azetidinthione (z. B. 187a) und nicht als Thiazetidine (z. B. 187b) zu formulieren sind^[284]. Im Massenspektrometer fragmentiert 187 nur zu den Ausgangsverbindungen Thioketen (57%) und Azomethin (8%), nicht hingegen zu den alternativ zu erwartenden Bruchstücken Methylisothiocyanat und 2-*tert*-Butyl-3,3-dimethyl-1-phenyl-1-butene. Dagegen wird bei *m/z* = 167 ein Signal beobachtet, das auf 187b hinzudeuten scheint^[284a]. Wahrscheinlich können unter den Aufnahmebedingungen (70 eV) Isomerisierungen eintreten, die die Aussagekraft der Massenspektren für die Unterscheidung von Isomeren wie 187a und 187b in Frage stellen.



5. Fazit und Ausblick

Die Übersicht zeigt, daß [2+2]-Cycloreversionen in ganz verschiedenen Bereichen der Organischen Chemie eine Rolle spielen. Die Spanne reicht von vorwiegend mechanistischen Untersuchungen bei Kohlenwasserstoffen über Anwendungen in der Heterocyclen-Synthese bis zur Naturstoffchemie. Einen eindeutigen und somit präparativ nützlichen Verlauf nehmen [2+2]-Cycloreversionen vor allem, wenn ein Fragment thermodynamisch besonders stabil ist. Dabei ist insbesondere an aromatische Verbindungen (z. B. 110 → 111), Stickstoff (z. B. 157 → 118), Carbon-dioxid (Zerfall von 132) und Carbonoxidsulfid (z. B. 149 → 150, 151 → 152) zu denken, wobei in den zuletzt genannten drei Fällen die Flüchtigkeit der Verbindungen die Cycloreversion irreversibel macht und die Aufarbeitung erleichtert. In diesen Fällen ist auch die Bildung von Fragmenten mit labiler π-Bindung möglich. Das Potential dieses Reaktionsprinzip dürfte noch bei weitem nicht ausgeschöpft sein. Wertvoll ist auch die oft sehr hohe Stereoselektivität dieser Cycloreversionen.

Vielelleicht noch wichtiger ist die [2+2]-Cycloreversion von Vierringen, die Teil eines bi- oder polycyclischen Systems sind. Die Umsetzungen der Aminoazirine 89c–89e zu Verbindungen wie 93, 167, 171 oder 172 sowie die Ringöffnung der Tricyclen 104 sind Beispiele. Hier sind für die Zukunft weitere interessante Anwendungen zur Herstellung difunktioneller Verbindungen und zur Ringerweiterung zu erwarten.

Der Einfluß von Metall- und Säurekatalyse auf Vierring-Fragmentierungen ist bisher nur bei Carbocyclen eingehend untersucht worden. Es erscheint vielversprechend, unter präparativen Aspekten und unter dem Gesichtspunkt der Solarenergiepeicherung auch Fragmentierungen von Heterocyclen zu katalysieren und so Ausbeuten bekannter Reaktionen zu erhöhen sowie die Anwendungsbreite von [2+2]-Cycloreversionen auszubauen.

Teile dieser Übersicht entstanden während eines dankenswerterweise vom Deutschen Akademischen Austauschdienst geförderten Gastaufenthalts von R. K. an der Universität Hamburg und während einer Gastprofessur von E. S. an der University of Wisconsin in Madison. E. S. dankt den dortigen Kollegen für die freundliche Aufnahme und anregenden Diskussionen sowie den in den Zitaten genannten Diplomanden und Doktoranden für ihre engagierte Mitarbeit.

Eingegangen am 12. Oktober 1981 [A 404]

- [1] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. 81* (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8* (1969) 781.
- [2] a) H. Kwart, K. King, *Chem. Rev. 68* (1968) 415; b) J. L. Ripoll, A. Rouessac, F. Rouessac, *Tetrahedron 34* (1978) 19.
- [3] G. Bianchi, C. de Micheli, R. Gandolfi, *Angew. Chem. 91* (1979) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18* (1979) 721.
- [4] a) Thermische [2+1]-Cycloreversionen: R. W. Hoffmann, *Angew. Chem. 83* (1971) 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10* (1971) 529; b) photochemische [2+1]-Cycloreversionen: G. W. Griffin, *Angew. Chem. 83* (1971) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10* (1971) 537.
- [5] D. Seebach in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. IV/4, Thieme, Stuttgart 1971, S. 436.
- [6] T. L. Gilchrist, R. C. Storr: *Organic Reactions and Orbital Symmetry*, Cambridge University Press, London 1972.
- [7] D. N. Reinhoudt, *Adv. Heterocycl. Chem. 21* (1977) 253.
- [8] S. Braslavsky, J. Heicklen, *Chem. Rev. 77* (1977) 473.
- [9] R. F. C. Brown: *Pyrolytic Methods in Organic Chemistry*, Academic Press, New York 1980.
- [10] H. Ulrich: *Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes*, Academic Press, New York 1967.
- [11] H. Ulrich, B. Tucker, A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem. 80* (1968) 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7* (1968) 291.
- [12] J. F. M. Oth, H. Röttele, G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* 1970, 61.
- [13] a) H. J. Bestmann, *Pure Appl. Chem. 51* (1979) 515; 52 (1980) 771; b) M. Schlosser in F. Korte, H. Zimmer, K. Niedenzu: *Methodicum Chimicum*, Bd. 7, Thieme, Stuttgart 1976, S. 529; A. W. Johnson: *Ylid Chemistry*, Academic Press, New York 1966.
- [14] Dargestellt ist ein konzenterter Prozeß, bei dem die Bindungen a-c und b-c gleichzeitig, aber nicht gleich schnell, gebrochen werden, vgl. auch: *Glossary of Terms used in Physical Organic Chemistry*, *Pure Appl. Chem. 51* (1979) 1725 sowie [6].
- [15] Diskussion in: R. Huisgen, *Acc. Chem. Res. 10* (1977) 199.
- [16] R. Hoffmann, S. Swaminathan, B. G. Odell, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc. 92* (1970) 7091.
- [17] G. A. Segal, *J. Am. Chem. Soc. 96* (1974) 7892.
- [18] M. J. S. Dewar, S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc. 96* (1974) 5246.
- [19] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem. 92* (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19* (1980) 779.
- [20] H. M. Frey, *Adv. Phys. Org. Chem. 4* (1966) 147.
- [21] H. M. Frey, R. Walsh, *Chem. Rev. 69* (1969) 103.
- [22] H. E. O'Neal, S. W. Benson, *J. Phys. Chem. 72* (1968) 1866.
- [23] M. R. Willcott, R. L. Cargill, A. B. Sears, *Prog. Phys. Org. Chem. 9* (1972) 25.
- [24] R. W. Carr, Jr., W. D. Walters, *J. Phys. Chem. 67* (1963) 1370, zit. Lit.
- [25] A. Streitwieser, Jr., C. H. Heathcock: *Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1980.

- [26] A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*. Academic Press, New York 1978.
- [27] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*. Wiley, New York 1976.
- [28] N. Rieber, J. Alberts, J. A. Lipsky, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5668.
- [29] R. J. Ellis, H. M. Frey, *J. Chem. Soc.* 1964, 4184.
- [30] R. Srinivasan, A. A. Levi, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3363.
- [31] C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz, S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 679.
- [32] P. E. Eaton, G. H. Temme, III, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7508.
- [33] M. N. Das, W. D. Walters, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 15 (1958) 22.
- [34] P. S. Rotoli, M. S. Thesis, University of Rochester 1963; zit. nach [35].
- [35] L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, *Chem. Rev.* 79 (1979) 529.
- [36] H. R. Gerberich, W. D. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4884.
- [37] A. T. Cocks, H. M. Frey, *J. Chem. Soc. A* 1969, 1671.
- [38] M. N. Das, F. Kern, T. D. Coyle, W. D. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 6271.
- [39] H. M. Frey, H. Hopf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1973, 2016.
- [40] E. N. Cain, R. K. Solly, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7884.
- [41] M. Zupan, W. D. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 173.
- [42] B. C. Roquette, W. D. Walters, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 1606.
- [43] B. C. Roquette, W. D. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 4049.
- [44] H. M. Frey, R. Pottinger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 1978, 1827; zum *cis*-1,3-Divinylcyclobutan vgl. W. Schwarz, W. Trautmann, H. Musso, *Chem. Ber.* 114 (1981) 990.
- [45] E. N. Cain, R. K. Solly, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3830.
- [46] E. N. Cain, R. K. Solly, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4791.
- [47] H.-D. Martin, M. Heckman, *Angew. Chem.* 88 (1976) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 431.
- [48] D. Belluš, G. Rist, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 194.
- [49] D. S. Kabakoff, J.-C. G. Bünzli, J. F. M. Oth, W. B. Hammond, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1510.
- [50] D. J. Trecker, J. P. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 902.
- [51] K.-D. Gundermann, R. Huchting, *Chem. Ber.* 92 (1959) 415; 95 (1962) 632; K.-D. Gundermann, E. Röhrl, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 1661; K.-D. Gundermann, P.-J. Hnida, *Angew. Chem.* 91 (1979) 930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 872.
- [52] H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, *Angew. Chem.* 91 (1979) 982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 917.
- [53] K. W. Egger, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1745.
- [54] W. von E. Doering, J. C. Gilbert, *Tetrahedron Suppl.* 7 (1966) 397; J. S. Chickos, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1515.
- [55] J. P. Cheshire, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 2170; R. L. Brandaur, B. Short, S. M. E. Kellner, *ibid.* 65 (1961) 2269.
- [56] K. A. Holbrook, R. A. Scott, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 71 (1975) 1849.
- [57] K. A. Holbrook, R. A. Scott, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 70 (1974) 43.
- [58] L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, N. N. Dolgopolov, *J. Organomet. Chem.* 169 (1979) 165.
- [59] T. Imai, S. Nishida, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 2354.
- [60] J. Metcalfe, H. A. J. Carless, E. K. C. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7235.
- [61] H. D. Martin, E. Eisenmann, M. Kunze, V. Bonacić-Koutecký, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1153.
- [62] F. Jung, N. K. Sharma, T. Durst, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3420.
- [63] T. Durst, B. P. Gimbarzhevsky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 724.
- [64] J. N. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 1393; A. Lifshitz, H. F. Carroll, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1661; B. Atkinson, M. Stedman, *J. Chem. Soc.* 1962, 512.
- [65] J. Mulzer, M. Zippel, G. Brüntrup, *Angew. Chem.* 92 (1980) 469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 465.
- [66] E. J. H. Bechara, T. Wilson, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 5261.
- [67] P. S. Engel, R. A. Hayes, L. Keifer, S. Szilagyi, J. W. Timberlake, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1876.
- [68] W. J. Farrissey, Jr., R. J. Ricciardi, A. A. R. Sayigh, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 1913.
- [69] S. F. Nelsen, J. P. Gillespie, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3259.
- [70] H. A. J. Carless, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3425.
- [71] G. Jones, II, J. C. Stairns, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2099.
- [72] J. E. Baldwin, P. W. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7192.
- [73] A. T. Cocks, H. M. Frey, I. D. R. Stevens, *Chem. Commun.* 1969, 458.
- [74] C. P. Casey, R. A. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6457.
- [75] J. S. Chickos, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 780.
- [76] P. B. Dervan, D. S. Santilli, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3863.
- [77] L. A. Paquette, L. M. Leichter, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4922.
- [78] L. A. Paquette, G. L. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4920.
- [79] J. S. Chickos, University of Missouri, St. Louis, persönliche Mitteilung; J. S. Chickos, Y. S. Wang, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [80] P. B. Dervan, T. Ueyehara, D. S. Santilli, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2069; vgl. auch G. Scacchi, C. Richard, M. H. Back, *Int. J. Chem. Kinetics* 9 (1977) 513.
- [81] W. von E. Doering, C. A. Guyton, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3229.
- [82] G. Jones, II, M. H. Williamson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5617.
- [83] P. D. Bartlett, N. A. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5317.
- [84] D. K. White, F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6760.
- [85] M. J. Goldstein, M. S. Benzon, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5119, 7147.
- [86] A. Sinnema, F. van Rantwijk, A. J. de Koning, A. M. van Wijk, H. van Bekkum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 364.
- [87] L. A. Paquette, J. A. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 3215.
- [88] J. J. Gajewski, N. D. Conrad, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6268.
- [89] J. A. Berson, W. Bauer, M. M. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 7515.
- [90] K. B. Wiberg, *Adv. Alicyclic Chem.* 2 (1968) 185.
- [91] K. B. Wiberg, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* 1968, 1235.
- [92] L. A. Paquette, G. R. Allen, Jr., R. P. Henzel, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 7002.
- [93] G. L. Closs, P. E. Pfeffer, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 2452.
- [94] S. Weinstein, J. H. Leftin, J. Krebs, E. Gil-Av, *Chem. Commun.* 1971, 1616.
- [95] L. A. Paquette, S. E. Wilson, R. P. Henzel, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1288.
- [96] L. A. Paquette, R. P. Henzel, S. E. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2335.
- [97] W. Adam, J. Baeza, J.-C. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2000.
- [98] L. A. Paquette, M. J. Wyvatt, G. R. Allen, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1763.
- [99] Literaturzusammenstellungen finden sich in [59] und [65].
- [100] P. Hofmann, R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* 1975, 159.
- [101] L. A. Paquette, G. L. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7127.
- [102] D. H. R. Barton, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 2604.
- [103] R. A. Caldwell, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 1886.
- [104] H. A. J. Carless, J. Metcalfe, E. K. C. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7221.
- [105] D. R. Morton, N. J. Turro, *Adv. Photochem.* 9 (1974) 197.
- [106] N. J. Turro, D. Bauer, V. Ramamurthy, F. Warren, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 611.
- [107] D. R. Dice, R. P. Steer, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7361; *Can. J. Chem.* 53 (1975) 1744.
- [108] Vgl. C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* 92 (1980) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 429.
- [109] J. A. Berson, D. C. Tompkins, G. Jones, II, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5799.
- [110] a) G. Kaupp, *Angew. Chem.* 90 (1978) 161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 150; b) G. Kaupp, *Angew. Chem.* 92 (1980) 245; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 243.
- [111] G. Kaupp, M. Stark, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3084.
- [112] N. J. Turro, J. C. Dalton, K. Dawes, G. Farrington, R. Hautala, D. Morton, M. Niemczyk, N. Schore, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 92.
- [113] E. K. C. Lee, R. S. Lewis, *Adv. Photochem.* 12 (1980) 1.
- [114] H. A. J. Charless, E. K. C. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1.
- [115] M. Fischer, *Chem. Ber.* 101 (1968) 2669.
- [116] A. M. van Leusen, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 78 (1959) 551.
- [117] T. J. Barton, G. Marquardt, J. A. Kilgour, *J. Organomet. Chem.* 85 (1975) 317.
- [118] P. B. Balkovich, T. I. Ito, W. P. Weber, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3543.
- [119] H. Staudinger, *Helv. Chim. Acta* 3 (1920) 862.
- [120] H. Kohn, P. Charumilind, Y. Gopichand, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 4961.
- [121] E. Schaumann, M. Ahlers, unveröffentlichte Ergebnisse; M. Ahlers, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1976.
- [122] G. Jones, II, H. H. Kleinman, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2103.
- [123] F. Kataoka, N. Shimizu, S. Nishida, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 711.
- [124] P. Dowd, A. Gold, K. Sachdev, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5724.
- [125] G. S. Hammond, C. D. DeBoer, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 899.
- [126] C. H. Heathcock, B. E. Ratcliffe, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 3650.
- [127] L. A. Goldblatt, S. Palkin, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 3517.
- [128] H. K. Hall, Jr., P. Ykman, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 800.
- [129] E. Schaumann, S. Grabley, G. Adiwidjaja, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 264.
- [130] V. Nair, K. H. Kim, *Heterocycles* 7 (1977) 353.
- [131] S. Grabley, Dissertation, Universität Hamburg 1980.
- [132] E. Schaumann, S. Grabley, F.-F. Grabley, E. Kausch, G. Adiwidjaja, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 277.
- [133] E. Schaumann, A. Röhr, S. Sieveking, W. Walter, *Angew. Chem.* 87 (1975) 486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 493, zit. Lit.
- [134] U. Schmid, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Schönholzer, H. Link, K. Bernauer, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 2222.
- [135] E. Schaumann, E. Kausch, J.-P. Imbert, K.-H. Klaska, R. Klaska, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1977, 466.
- [136] S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, P. Schönholzer, K. Bernauer, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 2566.

- [137] E. Schaumann, E. Kausch, S. Grabley, H. Behr, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1486.
- [138] E. Schaumann, H. Nimmesgern, G. Adiwidjaja, L. Carlsen, *Chem. Ber.*, in Druck; H. Nimmesgern, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1981.
- [139] H. G. Gilch, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 4392.
- [140] M. Murray in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. V/2a, Thieme, Stuttgart 1977, S. 961.
- [141] W. H. Knotn, D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 3873.
- [142] H. B. Stevenson, W. H. Sharkey, *Org. Synth., Coll. Vol. V* (1973) 734.
- [143] G. Büchi, I. M. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 4741.
- [144] G. Mehta, A. V. Reddy, A. Srikrishna, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4863.
- [145] H.-D. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schlecker, R. Weitz, *Angew. Chem.* 91 (1979) 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 652.
- [146] T. Mukai, Y. Yamashita, *Tetrahedron Lett.* 1978, 357; das Ausgangsmaterial lässt sich auch katalytisch spalten: K. Okada, K. Hisamitsu, T. Mukai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 941.
- [147] H.-D. Martin, M. Hekman, G. Rist, H. Sauter, D. Belluš, *Angew. Chem.* 89 (1977) 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 406.
- [148] M. H. Rosen, G. Bonet, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3805.
- [149] D. Bryce-Smith, A. Gilbert, *Tetrahedron Lett.* 1964, 3471.
- [150] a) G. L. Lange, M.-A. Huggins, E. Neidert, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4409; b) G. L. Lange, F. C. McCarthy, *ibid.* 1978, 4749.
- [151] a) P. A. Wender, J. C. Lechleiter, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 267; b) P. A. Wender, J. C. Hubbs, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 365; c) P. A. Wender, L. J. Letendre, *ibid.* 45 (1980) 367.
- [152] S. R. Wilson, L. R. Phillips, Y. Pelister, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7373.
- [153] a) J. R. Williams, J. F. Callahan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 404, 405; b) *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4475, 4479.
- [154] Übersichten: B. D. Sully, *Chem. Ind. (London)* 1964, 263; D. V. Bantorp, D. Whittaker, *Q. Rev. Chem. Soc.* 20 (1966) 373.
- [155] J. Tanaka, T. Katagiri, K. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 130.
- [156] J. M. Coxon, R. P. Garland, M. P. Hartshorn, *Aust. J. Chem.* 25 (1972) 353, 947; K. H. Schulte-Elte, M. Gadola, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1813.
- [157] C. F. Mayer, J. K. Crandall, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 2688; J. M. Coxon, R. P. Garland, M. P. Hartshorn, *Aust. J. Chem.* 25 (1972) 2409.
- [158] G. Schröder, *Chem. Ber.* 97 (1964) 3140.
- [159] G. Kretschmer, R. N. Warrener, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1335.
- [160] K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke, R. Kaiser, *Angew. Chem.* 85 (1973) 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 337; K. Hafner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 222.
- [161] G. Maier, *Angew. Chem.* 86 (1974) 491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 425.
- [162] S. Masamune, M. Suda, H. Ona, L. M. Leichter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1268.
- [163] R. D. Miller, V. Y. Abraitys, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 663.
- [164] H. Hogeweij, H. C. Volger, *Chem. Commun.* 1967, 1133.
- [165] H. Hogeweij, H. C. Volger, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2486.
- [166] Übersichten: a) L. A. Paquette, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 280; b) L. A. Paquette, *MTP Int. Rev. Sci. Series I, 5* (1973) 127; c) F. D. Mango, *Top. Curr. Chem.* 45 (1974) 39; d) L. A. Paquette, *Synthesis* 1975, 347; e) K. C. Bishop, III, *Chem. Rev.* 76 (1976) 461.
- [167] G. S. Lewandos, R. Pettit, *Tetrahedron Lett.* 1971, 789.
- [168] M. Sohn, J. Blum, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2694.
- [169] L. Cassar, P. E. Eaton, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 3515.
- [170] K. T. Mak, K. Srinivasachar, N.-C. C. Yang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1038.
- [171] L. A. Paquette, A. R. Browne, E. Chamot, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 643.
- [172] R. B. King, E. M. Sweet, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 385; R. B. King, R. M. Hanes, *ibid.* 44 (1979) 1092; M. J. Mirbach, M. F. Mirbach, R. Vartan-Boghossian, A. Saus, *Nouv. J. Chim.* 5 (1981) 113.
- [173] G. Jones, II, B. R. Ramachandran, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 798.
- [174] T. Iwakuma, K.-i. Hirao, O. Yonemitsu, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2570; W. G. Dauben, L. N. Reitman, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 841.
- [175] T. Hamada, H. Iijima, T. Yamamoto, N. Numao, K.-i. Hirao, O. Yonemitsu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 696.
- [176] T. Mukai, K. Satō, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 670.
- [177] T. Majima, C. Pac, J. Kubo, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 377, zit. Lit.
- [178] J. R. Leto, M. F. Leto, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2944.
- [179] a) I. Haller, R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 3694; b) J. Saliet, L.-S. Ng Lim, *ibid.* 91 (1969) 5404.
- [180] a) R. Srinivasan, K. A. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 3765; b) G. Jones, II, M. A. Acquadro, M. A. Carmody, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 206.
- [181] a) J. Meinwald, R. A. Chapman, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3218; b) G. L. Lange, M. Bosch, *Tetrahedron Lett.* 1971, 315; c) R. A. Cormier, W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1867.
- [182] Übersichten: a) W. E. Hanford, J. C. Sauer, *Org. React.* 3 (1946) 108; b) H. E. Zaugg, *ibid.* 8 (1954) 305; R. N. Lacey, *Adv. Org. Chem.* 2 (1960) 213; H. Kröper in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. VI/2, Thieme, Stuttgart 1963, S. 511; Y. Etienne, N. Fischer in A. Weissberger: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Bd. 19/2, Wiley-Interscience, New York 1964, S. 729; F. Merger in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. V/1b, Thieme, Stuttgart 1972, S. 329.
- [183] W. T. Brady, K. Saidi, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 733; vgl. aber [184].
- [184] G. S. Zaitseva, N. G. Vinokurova, Yu. I. Baukov, *J. Gen. Chem. USSR* 45 (1975) 1372.
- [185] W. T. Brady, A. D. Patel, *Chem. Commun.* 1971, 1642; W. T. Brady, L. Smith, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 1637.
- [186] H. O. Krabbenhoft, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1305; H. W. Moore, F. Mercer, D. Kunert, P. Albaugh, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5435.
- [187] a) I. Agranal, M. R. Pick, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4079; b) R. Neidlein, E. Bernhard, *Angew. Chem.* 90 (1978) 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 369.
- [188] Zur Umsetzung eines Eisen-Tropont-Komplexes vgl. Z. Goldschmidt, S. Antebi, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1225.
- [189] R. Gompper, A. Studeneer, W. Elser, *Tetrahedron Lett.* 1968, 1019.
- [190] R. Neidlein, K. F. Cepera, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1824; R. Neidlein, G. Humburg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1978, 1974; R. Neidlein, E. Bernhard, *ibid.* 1979, 959.
- [191] F. Eiden, M. Peglow, *Arch. Pharm. Weinheim*, Ger. 305 (1972) 539; G. Märkl, H. Olbrich, *Angew. Chem.* 78 (1966) 598; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 589.
- [192] J. L. Chitwood, P. G. Gott, J. J. Krutak, Sr., J. C. Martin, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 2216; Y. Kitahara, M. Oda, Y. Kayama, *Angew. Chem.* 88 (1976) 536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 487.
- [193] W. Adam, H.-H. Fick, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 4574; 44 (1979) 356.
- [194] B. Ganem, G. W. Holbert, L. B. Weiss, K. Ishizumi, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6483.
- [195] W. T. Brady, A. D. Patel, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 3536; D. Borrmann, R. Wegler, *Chem. Ber.* 102 (1969) 64.
- [196] E. Schaumann, U. Wriede, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [197] a) H. W. Moore, W. G. Duncan, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 156; b) J. Stratting, A. H. Alberts, H. Wynberg, *Chem. Commun.* 1970, 818; W. F. Berkowitz, A. A. Ozorio, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 527; R. Gompper, U. Wolf, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 1388.
- [198] E. Schaumann, H. Mrotzek, *Tetrahedron* 35 (1979) 1965.
- [199] O. L. Chapman, C. L. McIntosh, J. Pacansky, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 614; C. Y. Lin, A. Krantz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1111.
- [200] a) A. Krantz, B. Hoppe, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6590; b) G. Maier, U. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 798.
- [201] J. P. Kutney, M. J. McGrath, R. N. Young, B. R. Worth, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 3145.
- [202] A. Jones, F. P. Lossing, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 4111.
- [203] D. R. Dice, R. P. Steer, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 434; *Can. J. Chem.* 52 (1974) 3518.
- [204] R. Okazaki, A. Kitamura, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 257.
- [205] H. Gotthardt, S. Nieberl, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 866.
- [206] G. H. Birum, C. N. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3842.
- [207] V. V. Volkova, L. E. Gusel'nikov, V. N. Perchenko, V. G. Zaikin, E. I. Eremina, N. S. Nametkin, *Tetrahedron Lett.* 1978, 577.
- [208] Übersichten: A. K. Mukerjee, A. K. Singh, *Synthesis* 1975, 547; *Tetrahedron* 34 (1978) 1731.
- [209] C. Metzger, R. Wegler, *Chem. Ber.* 101 (1968) 1120.
- [210] N. Murai, M. Komatsu, T. Yagii, H. Nishihara, Y. Ohshiro, T. Agawa, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 847.
- [211] P. H. Mazzocchi, M. W. Bowen, J. Kachinsky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 53.
- [212] E. M. Burgess, J. P. Sanchez, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 940.
- [213] M. C. Flowers, L. E. Gusel'nikov, *J. Chem. Soc. B* 1968, 419, 1396.
- [214] P. Boudjouk, L. H. Sommer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 54; vgl. auch M. Elsheikh, N. R. Pearson, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2491.
- [215] A. G. Brooks, S. C. Nyburg, W. F. Reynolds, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, J.-S. Lee, J.-P. Picard, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6750.
- [216] T. J. Barton, W. D. Wulff, *J. Organomet. Chem.* 168 (1979) 23.
- [217] F. McCapra, *Chem. Commun.* 1968, 155.
- [218] N. J. Turro, P. Lechtken, N. E. Schore, G. Schuster, H.-C. Steinmetzer, A. Yekta, *Acc. Chem. Res.* 7 (1974) 97.
- [219] Übersichten: R. W. Denny, A. Nickon, *Org. React.* 20 (1973) 133; W. Adam, *Adv. Heterocycl. Chem.* 21 (1977) 437; G. B. Schuster, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 366; K. A. Horn, J.-y. Koo, S. P. Schmidt, G. B. Schuster, *Mol. Photochem.* 9 (1978) 1.
- [220] W. Adam, *J. Chem. Educ.* 52 (1975) 138.
- [221] E. H. White, P. D. Wildes, J. Wiecko, H. Doshan, C. C. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7050; H. E. Zimmerman, G. E. Keck, J. L. Pfleiderer, *ibid.* 98 (1976) 5574; W. H. Richardson, F. C. Montgomery, M. B. Yelvington, *ibid.* 94 (1972) 9277.
- [222] T. Kitazume, N. Ishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 3285.
- [223] W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 1375.
- [224] C. Bak, K. Praefcke, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 372.

- [225] E. Block, R. E. Penn, R. J. Olsen, P. F. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1264.
- [226] E. Block, H. Bock, S. Mohmand, P. Rosmus, B. Solouki, *Angew. Chem. 88* (1976) 380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 383.
- [227] G. Seybold, Ch. Heibl, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1225.
- [228] M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 3470.
- [229] a) K. Dickoré, R. Wegler, *Angew. Chem. 78* (1966) 1023; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 970; b) R. Gompper, *ibid.* **81** (1969) 348 bzw. 8 (1969) 312; c) R. Grashey, M. Baumann, R. Hamprecht, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5083; d) E. Schaumann, E. Kausch, E. Rossmanith, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1543.
- [230] K. Hartke, *Arch. Pharm. Weinheim, Ger.* **299** (1966) 174; K. Dickoré, E. Kühlke, *Angew. Chem.* **77** (1965) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 430.
- [231] M. E. Landis, L. M. Bell, D. C. Madoux, J. C. Mitchell, J. M. Schmidt, J. A. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 837.
- [232] R. C. Kerber, T. J. Ryan, S. D. Hsu, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1215.
- [233] E. A. Wildi, D. van Engen, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7994.
- [234] A. A. Reid, J. T. Sharp, S. J. Murray, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 827.
- [235] S. Masamune, N. Nakamura, J. Spadaro, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 918; D. W. Whitman, B. K. Carpenter, *ibid.* **102** (1980) 4272.
- [236] C. K. Ingold, H. A. Piggott, *J. Chem. Soc.* **121** (1922) 2793.
- [237] D. H. Aue, D. Thomas, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 2356.
- [238] K. Seckinger, *Helv. Chim. Acta* **56** (1973) 776.
- [239] E. Kausch, Dissertation, Universität Hamburg 1976.
- [240] E. Schaumann, E. Kausch, J.-P. Imbert, G. Adiwidjaja, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1475.
- [241] J. Bödeker, K. Courault, *Tetrahedron* **34** (1978) 101; M. Tišler, B. Stavnovik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 313.
- [242] K. Seckinger, *Helv. Chim. Acta* **56** (1973) 2061.
- [243] a) L. C. Case, *Nature* **183** (1959) 675; b) W. F. Erner, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 2091.
- [244] W. Neumann, P. Fischer, *Angew. Chem.* **74** (1962) 801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1** (1962) 621; H. Ulrich, B. Tucker, F. A. Stuber, A. A. R. Sayigh, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 2250.
- [245] B. M. Trost, L. S. Melvin, Jr.: *Sulfur Ylides*, Academic Press, New York 1975.
- [246] a) Y. Tamura, T. Miyamoto, Y. Kita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 531; b) E. M. Burgess, M. C. Pulcrano, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6538.
- [247] a) C. K. Ingold, S. D. Weaver, *J. Chem. Soc.* **125** (1924) 1456; R. W. Hoffmann, U. Bressel, J. Gehlhaus, H. Häuser, *Chem. Ber.* **104** (1971) 873; b) D. A. Barr, R. N. Haszeldine, C. J. Willis, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1351; c) R. E. Banks, R. N. Haszeldine, H. Sutcliffe, *ibid.* **1964**, 4066.
- [248] H. Staudinger, S. Jelagin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44** (1911) 365; R. C. Kerber, M. C. Cann, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 2552.
- [249] M. W. Barker, J. T. Gill, *J. Heterocycl. Chem.* **7** (1970) 1203; M. W. Barker, L. L. Combs, J. T. Gill, *ibid.* **9** (1972) 77; M. W. Barker, C. J. Wie-reng, *ibid.* **11** (1974) 633.
- [250] H. G. Corkins, L. Storace, E. R. Osgood, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 2025.
- [251] J. von Liebig, F. Wöhler, *Ann. Chem. Pharm.* **59** (1846) 291.
- [252] B. A. Arbuzov, N. N. Zobova, *Synthesis* **1974**, 461.
- [253] C. King, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 352.
- [254] R. Graf, *Angew. Chem.* **80** (1968) 179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 172; K. Clauss, H. J. Friedrich, H. Jensen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 561; J. A. Van Allan, S. C. Chang, G. A. Reynold, *J. Heterocycl. Chem.* **11** (1974) 195.
- [255] T. W. Campbell, J. J. Monagle, V. S. Foldi, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 3673.
- [256] H. Ulrich, B. Tucker, A. A. R. Sayigh, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 3484.
- [257] In Ergänzung zu „Regio-“ und „Stereoselektivität“ halten wir den Begriff „Toposelektivität“ für nützlich, um die bevorzugte Reaktion einer bestimmten π -Bindung in einem (Hetero)Dien oder (Hetero)Cumulen zu charakterisieren: E. Schaumann, J. Lindstaedt, unveröffentlicht; vgl. G. C. Schmerse, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1980.
- [258] a) E. Schaumann, E. Kausch, W. Walter, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3574; b) E. Schaumann, S. Grabley, M. Henriet, L. Ghosez, R. Touillaux, J. P. Declercq, G. Germain, M. Van Meersche, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 2951.
- [259] A. Ohno, N. Kito, T. Koizumi, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2421.
- [260] H. W. Lüke, Dissertation, Universität Hamburg 1978.
- [261] E. Schaumann, E. Kausch, W. Walter, *Chem. Ber.* **110** (1977) 820.
- [262] U. Schmid, H. Heimgartner, H. Schmid, W. Oberhänsli, *Helv. Chim. Acta* **59** (1976) 2768.
- [263] E. Schaumann, E. Kausch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1560.
- [264] A. Dondoni, A. Battaglia, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1975**, 1475.
- [265] W. Will, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **14** (1881) 1485.
- [266] H. Ulrich, B. Tucker, A. A. R. Sayigh, *Tetrahedron* **22** (1966) 1565.
- [267] T. J. Barton, W. F. Goure, 5th Int. Symp. Organosilicon Chem., Karlsruhe 1978, Abstracts S. 198; zit. nach [35].
- [268] W. Ando, A. Sekiguchi, T. Migita, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 7159; W. Ando, A. Sekiguchi, *J. Organomet. Chem.* **133** (1977) 219; W. Ando, A. Sekiguchi, A. J. Rothschild, R. R. Gallucci, M. Jones, Jr., T. J. Barton, J. A. Kilgour, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 6995.
- [269] R. West, T. J. Barton, *J. Chem. Educ.* **57** (1980) 334.
- [270] C. M. Golino, R. D. Bush, D. N. Roark, L. H. Sommer, *J. Organomet. Chem.* **66** (1974) 29; weitere Beispiele in [35]; neueres Beispiel: T. J. Barton, G. T. Burns, E. V. Arnold, J. Clardy, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 7.
- [271] D. Seyferth, T. F. O. Lim, D. P. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1626.
- [272] L. H. Sommer, J. McLick, *J. Organomet. Chem.* **101** (1975) 171; vgl. auch H. S. D. Soysa, W. P. Weber, *ibid.* **165** (1979) C 1.
- [273] C. M. Golino, R. D. Bush, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 614.
- [274] M. Massol, D. Mesnard, J. Barrau, J. Satgé, *C. R. Acad. Sci. C* **272** (1971) 2081; M. Rivière-Baudet, P. Rivière, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.* **154** (1978) C 23; H. Lavayssiere, G. Dousse, J. Barrau, J. Satgé, M. Bouchaut, *ibid.* **161** (1978) C 59; vgl. auch P. Rivière, A. Cazes, A. Castel, M. Rivière-Baudet, J. Satgé, *ibid.* **155** (1978) C 58.
- [275] J. J. Wurman, M. Shen, P. C. Nichols, *Can. J. Chem.* **50** (1972) 3923; R. Rajee, V. Ramamurthy, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 5127.
- [276] L. Carlsen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1980**, 188; zit. Lit.
- [277] E. Schaumann, H. Behr, unveröffentlichte Ergebnisse; H. Behr, Dissertation, Universität Hamburg 1982; V. J. Rao, V. Ramamurthy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 638.
- [278] D. J. Cram, J. Day, D. R. Rayner, D. M. von Schriltz, D. J. Duchamp, D. C. Garwood, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 7369.
- [279] G. Kresze, W. Wucherpfennig, *Angew. Chem.* **79** (1967) 109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 149; neuere Arbeiten: M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 1347; T. Minami, M. Fukuda, M. Abe, T. Agawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 2156; T. Minami, F. Takimoto, T. Agawa, *ibid.* **48** (1975) 3259; siehe auch [256].
- [280] Übersichten: R. L. Banks, *Top. Curr. Chem.* **25** (1972) 39; J. C. Mol, J. A. Moulijn, *Adv. Catal.* **24** (1975) 131; R. J. Haines, G. J. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* **4** (1975) 155; L. Hocks, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 1893; R. Streck, *Chem.-Ztg.* **99** (1975) 397; N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, *Angew. Chem.* **88** (1976) 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 401; N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.* **17** (1979) 449.
- [281] M. B. Jackson, T. M. Spotswood, J. H. Bowie, *Org. Mass Spectrom.* **1** (1968) 857; H. E. Audier, M. Fétizon, H. B. Kagan, J. L. Luche, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 2297; G. Jones, II, L. P. McDonnell-Bushnell, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2184.
- [282] R. C. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5780; *Top. Curr. Chem.* **45** (1974) 93.
- [283] T. W. Bentley, R. A. W. Johnstone, *Adv. Phys. Org. Chem.* **8** (1970) 151.
- [284] a) E. Schaumann, *Chem. Ber.* **109** (1976) 906; b) E. Schaumann, J. Ehlers, *ibid.* **112** (1979) 1000.