

Neue Reaktionen mesoionischer 1,3-Dithiolone mit Singulett- und Triplet-Sauerstoff

Hans Gotthardt*, Otmar M. Huss und Sabine Schøy-Tribbensee

Lehrstuhl für Organische Chemie, Fachbereich 9, Universität-Gesamthochschule-Wuppertal,
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 7. Mai 1980

Photochemisch erzeugter Singulett-Sauerstoff vereinigt sich mit den 2,5-Diaryl-1,3-dithiolylium-4-olaten **1a, b** in Gegenwart von Methanol zu Phenylglyoxylsäure-methylester (**6**) und den Disulfiden **4a, b** als Ergebnis einer Spaltung der primär gebildeten [3 + 2]-Cycloaddukte vom Typ **2**. Während **1a, b** keine Reaktivität gegenüber Triplet-Sauerstoff entfalten, reagiert das mesoionische 1,3-Dithiolon **1c** mit Triplet-Sauerstoff bei Raumtemperatur unter Bildung eines 2,5,7-Tri-thiabicyclo[2.2.1]heptanon-Derivats **10**, dessen Konstitution durch Röntgenstrukturanalyse gesichert ist.

New Reactions of Mesoionic 1,3-Dithiolones with Singlet and Triplet Oxygen

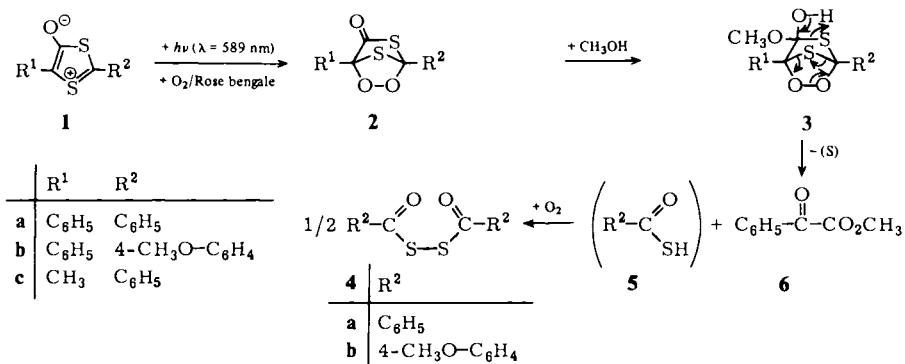
Photochemically generated singlet oxygen combines with the 2,5-diaryl-1,3-dithiolylium-4-olates **1a, b** in the presence of methanol to produce methyl phenylglyoxylate (**6**) and the disulfides **4a, b** as a result of a fragmentation of the primarily formed [3 + 2]cycloadducts of type **2**. Whereas **1a, b** show no reactivity towards triplet oxygen, the mesoionic 1,3-dithiolone **1c** reacts with triplet oxygen at room temperature with formation of a 2,5,7-trithiabicyclo[2.2.1]heptanone derivative **10**, whose structure is established by an X-ray crystal structure analysis.

In jüngster Zeit haben sich die mesoionischen 1,3-Dithiolone vom Typ **1^{1–4}** als wertvolle Synthone in der Heterocyclen-Chemie erwiesen^{2–9}). Beispielsweise eröffneten ihre [3 + 2]-Cycloadditionen an Heterodoppelbindungssysteme interessante synthetische Zugänge zu neuen heterobio- und heterotricyclischen Systemen^{2,10}). Noch nicht untersucht sind dagegen die Reaktionen von **1** mit Sauerstoff, über die wir nachstehend berichten.

A. Addition von Singulett-Sauerstoff an 1,3-Dithiolylium-4-olate

Bestrahlte man die mit Sauerstoff begaste Benzol/Methanol-Lösung aus 2,5-Diphenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**1a**) in Gegenwart von Rose bengale als Triplet-Sensibilisator bei 10°C mit Natrium-Licht ($\lambda = 589$ nm), so bleichte die tiefviolette Eigenfarbe von **1a** aus, und die Aufarbeitung lieferte neben 99% kristallisiertem **4a** noch 28% öliges **6**. Die Produkte **4a** und **6** erwiesen sich mit authentischem Dibenzoyldisulfid bzw. Phenylglyoxylsäure-methylester als identisch.

Die analoge photosensibilisierte Reaktion des mesoionischen 1,3-Dithiolons **1b** mit Sauerstoff ergab den bekannten Ester **6** (43%) sowie das Disulfid **4b** (99%), dessen Konstitution mit den spektroskopischen Daten (s. Experimenteller Teil) in Einklang war.



Da in Abwesenheit von Rose bengale **1a** mit Sauerstoff keine Reaktion eingeht – in diesem Fall wird das gelbe Licht nur von **1a** absorbiert –, ist für die Produktbildung offensichtlich Singulett-Sauerstoff verantwortlich. Eine plausible Erklärung für die beobachtete Produktbildung bietet folgende Reaktionssequenz: Im Zuge der Belichtung überträgt der Triplett-Sensibilisator Rose bengale zunächst in einem spineraulaubten Prozeß seine Triplett-Energie ($E_{T_1} = 164 \text{ kJ/mol}^{11)}$ auf den Triplett-Sauerstoff (${}^3\Sigma^-$) unter Bildung von prinzipiell zwei verschiedenen elektronisch angeregten Singulett-Sauerstoff-Zuständen ${}^1\Delta g$ (96 kJ/mol) bzw. ${}^1\Sigma^+$ (155 kJ/mol), wobei in Lösung auf Grund der größeren Lebensdauer wahrscheinlich der ${}^1\Delta g$ -Sauerstoff als reaktive Spezies fungiert. Anschließende [3 + 2]-Cycloaddition des Singulett-Sauerstoffs an **1a** würde dann ein Thiaozonid vom Typ 2 ergeben, dessen Methanol-Addukt **3** in **5** und **6** fragmentieren könnte. Sauerstoff-Oxidation überführt schließlich die Thiolcarbonsäure **5** in das Disulfid **4**.

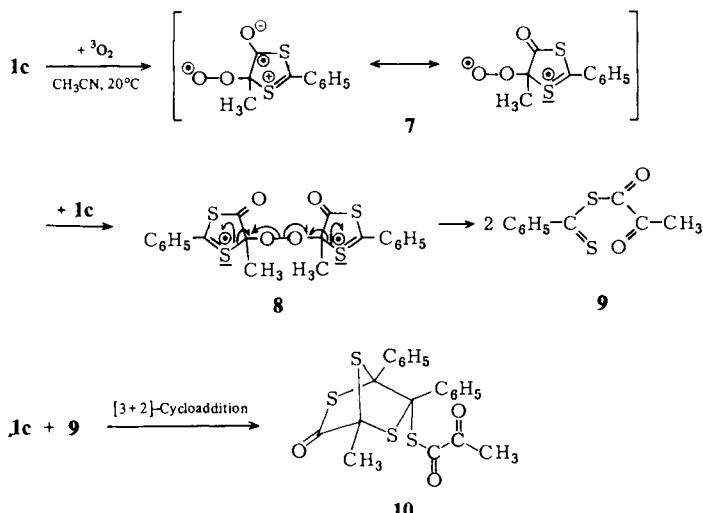
B. Reaktion des 1,3-Dithiolons 1c mit Triplett-Sauerstoff

Entfalteten die mesoionischen 1,3-Dithiolone **1a**, **b** nur gegenüber Singulett-Sauerstoff hohe Reaktivität – mit Triplett-Sauerstoff erzielte man bei Raumtemperatur keine Reaktion –, so überraschte das Ergebnis der Umsetzung des mesoionischen 1,3-Dithiolons **1c** mit Triplett-Sauerstoff um so mehr.

So schlug bereits ohne Belichtung beim Einleiten von Sauerstoff in die Acetonitril-Lösung aus 5-Methyl-2-phenyl-1,3-dithiolium-4-olat (**1c**) die Farbe von Orangerot nach Hellgelb um, und es schieden sich hellgelbe Kristalle von **10** (45%) ab. Laut Elementaranalyse und der dampfdruckosmometrisch ermittelten Molmasse von 427 (berechnet 432) beinhaltet **10** die Elemente von zwei Molekülen **1c** und einem Sauerstoffatom. Weiterhin bot das IR-Spektrum drei Carbonylstreckschwingungen bei 1718, 1704 und 1668 cm⁻¹, und im ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz) fanden sich außer den Multipletts für zwei Phenylgruppen noch zwei scharfe CH₃-Singulette bei δ = 2.13 und 2.22. Da diese spektroskopischen Daten keine eindeutige Strukturzuordnung erlaubten, ermittelten wir Konstitution **10** über eine Röntgenstrukturanalyse (s. Abschnitt C.).

Für die ungewöhnliche 10-Bildung schlagen wir folgenden Reaktionsweg vor: Angriff der Triplet-Sauerstoffmoleköl in 5-Stellung des mesoionischen 1,3-Dithiolons 1c

führt zur Ausbildung eines Diradikals **7**, das sich mit einer zweiten Molekel **1c** zum diradikalischen Peroxid **8** vereinigt. Dieses erleidet durch Spaltung der O – O-Bindung eine stabilisierende Fragmentierung in zwei Moleküle des gemischten Carbonsäureanhydrids **9**, dessen [3 + 2]-Cycloaddition mit **1c** schließlich **10** liefert.



Die im Addukt **10** realisierte Additionsrichtung von **1c** an die CS-Doppelbindung ist überraschend. In **10** tritt der Schwefel der dipolarophilen Komponente in der 5-Stellung des Bicyclus auf, während nach früheren Befunden die Cycloadditionen von **1** an CO- bzw. CN-Doppelbindungssysteme zu 1:1-Addukten führen, die das Heteroatom in der 6-Position des 2,7-Dithiabicyclo[2.2.1]heptan-3-on-Akötümmlings enthalten¹⁰. Diese früher beobachtete Regiochemie der [3 + 2]-Cycloaddition von **1** an CO- bzw. CN-Doppelbindungen fand eine Erklärung in der HO(Dipol)-LU(Dipolarophil)-Orbital-kontrolle⁹. Welche Faktoren bei der **10**-Bildung eine Umkehr der Additionsrichtung bewirken, bedarf noch der Klärung.

C. Röntgenstrukturanalyse von **10**

Zur Strukturbestimmung von **10** verwendeten wir einen aus Acetonitril erhaltenen gelben monoklinen Kristall mit dem Volumen 0.1234 mm^3 . Die Gitterkonstanten der Tab. 1 ermittelte man aus 50 Bragg-Winkel nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Unter Verwendung von ($\text{Cu}-K_\alpha$)-Strahlung (Ni-Filter) wurden 4668 Intensitäten mit einem CAD-4-Diffraktometer gemessen, wobei nach Datenreduktion und Korrektur der Intensitäten für Absorption und Schwankungen der drei Monitorreflexe insgesamt 3627 Intensitäten für die Strukturbestimmung verblieben. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte nach der direkten Methode. Nach Berechnung der normalisierten Strukturamplituden ließen sich die Atomlagen der Nichtwasserstoffatome der E-map entnehmen. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome, die bei $R = 0.070$ und $R_w = 0.099$ konvergierte, ergab sich nur ein Teil der Wasserstoffatome als Restelektronendichte einer Differenz-Fourier-Synthese. Die restlichen H-Atome konnten wegen der thermischen Bewegung der Phenylgruppen nicht exakt genug lokalisiert werden. Deswegen wurden die Positionen

aller H-Atome berechnet und in die drei abschließenden Cyclen der Strukturverfeinerung isotrop mit einbezogen. Die Verfeinerung der Variablen konvergierte im letzten Cyclus bei $R = 0.062$ ($R_w = 0.082$). Die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem BMLS-Programm-System¹²⁾, während man für die Berechnung der Bindungslängen und Bindungswinkel das DAESD-Programm¹³⁾ und für die Molekülzeichnung das ORTEP-Programm¹⁴⁾ einsetzte; die Kristalldaten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Kristalldaten von **10**

$C_{20}H_{16}O_3S_4$, Molmasse 432.6	Kristallsystem: monoklin
$a = 1378.5(1)$ pm	$\beta = 93.635(7)^\circ$
$b = 991.4(1)$ pm	Raumgruppe: $P2_1/n$
$c = 1474.7(1)$ pm	
$Z = 4$	$V = 2011.17 \cdot 10^6$ pm ³
$d_{\text{ber}} = 1.428$ g cm ⁻³	$d_{\text{exp}} = 1.41$ g cm ⁻³
$\lambda(\text{Cu}-K_\alpha) = 154.178$ pm	$\mu(\text{Cu}-K_\alpha) = 44.3$ cm ⁻¹
Scan-Technik: $\Theta - 2\Theta$, Θ -Grenzen: $1^\circ < 2\Theta \leq 154^\circ$	
Anzahl der Bragg-Winkel: 50	Anzahl der unabhängigen Reflexe: 4668
Anzahl der beobachteten Reflexe $I \geq 2\sigma(I)$: 3627	
$R = \Sigma \Delta / \Sigma F_o = 0.062$; $R_w = (\Sigma \Delta^2 / \Sigma w F_o ^2)^{1/2} = 0.082$	
$\Delta = F_o - F_c $, $w = 1/\sigma^2(F_o)$	

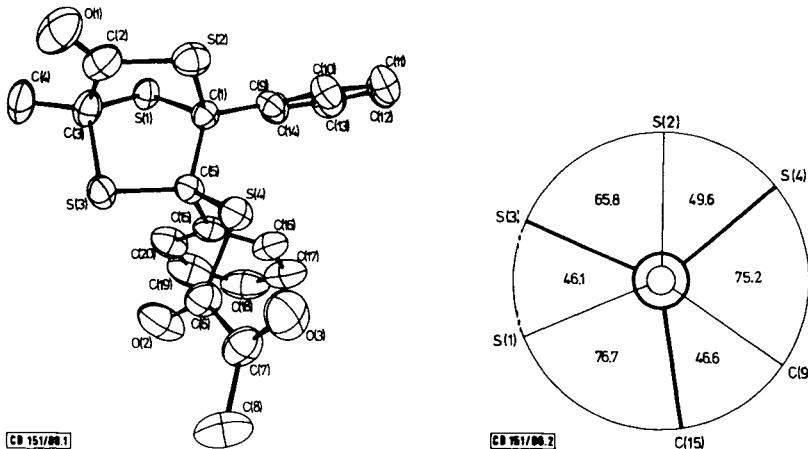
Abb. 1. Molekülstruktur von **10**

Abb. 2. Projektion entlang C(5) – C(1) mit den Torsionswinkeln in (°). Die C(5) – C(1)-Bindungslänge beträgt 160.6(5) pm

Besonders überraschend an den Strukturdaten der Tab. 2 ist der sehr große C(1) – C(5)-Bindungsabstand von 160.6(5) pm, der vermutlich auf das Konto einer Wechselwirkung zwischen den nahezu *gauche*-ständigen Phenylgruppen an C(1) und C(5) geht (Abb. 2). Als weitere Befunde für diese konformative Spannung in **10** kann sowohl die Aufweitung des Bindungswinkels C(5) – C(1) – C(9) mit 114.3(3)°, als auch

die Abweichung des Kohlenstoffatoms C(5) von der least-squares-best-plane des Phenylrings C(15)...C(20) um 11 pm gewertet werden (Tab. 2, Abb. 1). Eine noch größere CC-Einfachbindungsänge von 163.8(6) pm beobachtete man beispielsweise am 5,6-Dibutyl-5,6-diphenyldecan¹⁵⁾. Alle übrigen CC-Bindungslängen liegen im Bereich der Normalwerte.

Tab. 2. Bindungslängen (pm) der Nichtwasserstoffatome und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von **10**

Atom	Bindungs-längen	Atom	Bindungs-längen	Atom	Bindungs-winkel	Atom	Bindungs-winkel
S(1)-C(1)	182.0(3)	C(5)-C(15)	153.5(5)	C(1)-S(1)-C(3)	86.7(2)	S(3)-C(5)-S(4)	108.7(3)
S(1)-C(3)	179.3(4)	C(6)-C(7)	154.1(5)	C(1)-S(2)-C(2)	93.8(2)	C(7)-C(6)-S(12)	123.7(4)
S(2)-C(1)	184.8(3)	C(9)-C(10)	139.3(6)	C(3)-S(3)-C(5)	96.2(2)	C(7)-C(6)-S(4)	110.5(3)
S(2)-C(2)	177.4(4)	C(9)-C(14)	138.4(5)	C(5)-S(4)-C(6)	99.2(2)	O(2)-C(6)-S(4)	125.9(3)
S(3)-C(3)	184.5(4)	C(10)-C(11)	139.3(6)	C(5)-C(1)-C(9)	114.3(3)	C(6)-C(7)-C(8)	115.9(3)
S(3)-C(5)	183.8(3)	C(11)-C(12)	135.7(6)	C(5)-C(1)-S(1)	105.2(2)	C(6)-C(7)-O(3)	118.2(4)
S(4)-C(5)	184.1(3)	C(12)-C(13)	139.2(8)	C(5)-C(1)-S(2)	109.8(2)	C(8)-C(7)-O(3)	125.9(4)
S(4)-C(6)	176.6(4)	C(13)-C(14)	138.7(6)	C(9)-C(1)-S(1)	112.0(2)	C(1)-C(9)-C(10)	120.8(3)
O(1)-C(2)	120.2(5)	C(15)-C(16)	139.6(5)	C(9)-C(1)-S(2)	110.5(2)	C(1)-C(9)-C(14)	119.9(3)
O(2)-C(6)	119.2(5)	C(15)-C(20)	138.5(5)	S(1)-C(1)-S(2)	104.4(2)	C(10)-C(9)-C(14)	119.2(4)
O(3)-C(7)	119.7(5)	C(16)-C(17)	138.3(6)	C(3)-C(2)-O(1)	125.4(4)	C(9)-C(10)-C(11)	119.3(5)
C(1)-C(5)	160.6(5)	C(17)-C(18)	137.0(8)	C(3)-C(2)-S(2)	111.1(3)	C(10)-C(11)-C(12)	121.0(5)
C(1)-C(9)	151.1(5)	C(18)-C(19)	136.7(8)	O(1)-C(2)-S(2)	123.5(4)	C(11)-C(12)-C(13)	120.5(5)
C(2)-C(3)	152.8(6)	C(19)-C(20)	141.2(8)	C(2)-C(3)-C(4)	112.7(3)	C(12)-C(13)-C(14)	118.8(5)
C(3)-C(4)	153.6(6)	C(7)-C(8)	149.8(7)	C(2)-C(3)-S(1)	105.8(3)	C(9)-C(14)-C(13)	121.2(4)
				C(2)-C(3)-S(3)	104.6(3)	C(5)-C(15)-C(16)	119.8(3)
				C(4)-C(3)-S(1)	116.1(3)	C(5)-C(15)-C(20)	121.5(3)
				C(4)-C(3)-S(3)	110.6(3)	C(16)-C(15)-C(20)	118.6(4)
				S(1)-C(3)-S(3)	106.2(2)	C(15)-C(16)-C(17)	121.6(4)
				C(1)-C(5)-C(15)	111.3(2)	C(16)-C(17)-C(18)	120.0(4)
				C(1)-C(5)-S(3)	105.0(2)	C(17)-C(18)-C(19)	119.9(5)
				C(1)-C(5)-S(4)	107.0(2)	C(18)-C(19)-C(20)	121.1(4)
				C(15)-C(5)-S(3)	113.1(2)	C(15)-C(20)-C(19)	119.2(4)
				C(15)-C(5)-S(4)	111.3(2)		

CB 161/80 Tab. 2

Der Sechsring in **10** ist in der Wannenkonformation fixiert, wobei die Normalen der Ebenen S(2)-C(1)-C(2)-C(3) und S(3)-C(1)-C(3)-C(5) einen Winkel von 70.2° einschließen. Die Schwefelbrücke C(1)-S(1)-C(3) bildet mit den genannten Ebenen interplanare Winkel von 125.3° bzw. 124.8° . Die S-C(sp³)-Bindungslängen liegen im Erwartungsbereich. Die Abweichungen von dem literaturbekannten Wert einer entsprechenden S-C(sp³)-Bindung¹⁶⁾ von 181.7(5) pm betragen -2.4 bis +3.1 pm bei Standardabweichungen kleiner 0.4 pm. So entspricht der S(1)-C(1)-Abstand mit 182.0(3) pm exakt dem Literaturwert. Lediglich die S(1)-C(3)-Bindung erscheint mit 179.3(4) pm leicht verkürzt, während die S-C(sp³)-Bindungsabstände ausgehend von S(2), S(3) und S(4) geringfügig vergrößert erscheinen und im Mittel bei 184.3 pm liegen. Die S-C(sp³)-Bindungslängen von S(2) und S(4) zu den Carbonylkohlenstoffatomen C(2) bzw. C(6) zeigen mit 177.4(4) pm bzw. 176.6(4) pm die gleichen Werte wie der entsprechende S-C(3)-Abstand von 177(1) pm im 2-Thiabicyclo[6.1.0]non-6-en-3-on¹⁷⁾.

Weiterhin sind die nichtbindenden Abstände der Schwefelatome relativ kurz: S(1)...S(2) = 289.8 pm, S(1)...S(3) = 290.9 pm, S(2)...S(4) = 313.5 pm, S(3)...S(4) = 298.9 pm. Ähnliche Bindungs- und Winkelverhältnisse fanden wir auch bei der dimeren Verbindung des 2-Methyl-5-phenyl-1,3-dithiolium-4-olats¹⁸⁾.

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise durch den *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Herrn Dr. C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, danken wir für die Möglichkeit Rechenprogramme und Computer zu nutzen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 397; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian EM 390 (90 MHz). – Platten für die präparative DC: 2 mm Kieselgel PF₂₅₄₊₃₆₆ der Fa. Merck. Als Strahlungsquelle für das Natrium-Licht ($\lambda = 589 \text{ nm}$) diente eine 55 W-4 Na-Niederdrucklampe der Fa. Osram. Die Schmp. sind nicht korrigiert.

Dibenzoyledisulfid (4a) und Phenylglyoxylsäure-methylester (6): a) Die tiefviolette Lösung aus 0.600 g (2.22 mmol) 2,5-Diphenyl-1,3-dithiolylium-4-olat¹⁾ (**1a**), 0.180 g Rose bengale, 480 ml Benzol und 120 ml Methanol bestrahlte man bei 10°C unter Sauerstoff-Begasung 75 min mit Natrium-Licht, wobei die Farbe nach Rosa umschlug. Nach Einengen i. Vak. nahm man den Rückstand in Ether auf, trennte Rose bengale an einer ca. 1 cm hohen Kieselgelschicht durch SC ab und kristallisierte den Eindampfrückstand aus Methanol zu 0.302 g (99%) **4a**, rosastichige Schuppen mit Schmp. 128.5 – 129.5°C (Violettfärbung), um. Präp. DC des Mutterlaugenrückstands mit Benzol erbrachte aus der Hauptzone 0.101 g (28%) **6** als hellgelbes Öl, das bei 105°C (Bad)/0.0002 Torr destillierte. **4a**¹⁹⁾ und **6**²⁰⁾ stimmten mit unabhängig bereiteten Präparaten überein (IR-, $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich bzw. Misch.-Schmp.).

b) **Kontrollversuch:** Ein analoger Belichtungsansatz ohne Zusatz von Rose bengale zeigte nach 2stdg. Bestrahlung auf der DC-Platte nur Ausgangsmaterial.

4a: IR (KBr): 1702, 1687 cm^{-1} (C=O).

6: IR (Film): 1744, 1695 (C=O), 1600, 1583 (C=C), 1211 (CO), 750, 691, 681 cm^{-1} (C₆H₅-Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 3.97$ (s, OCH₃), 7.25 – 7.72 (m, 3 aromat. H), 7.94 – 8.05 (m, 2 aromat. H).

Bis(4-methoxybenzoyl)disulfid (4b) und 6: Nach 1stdg. Belichtung einer Lösung aus 0.600 g (2.00 mmol) 2-(4-Methoxyphenyl)-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat¹⁾ (**1b**), 0.180 g Rose bengale, 480 ml Benzol und 120 ml Methanol unter Sauerstoff-Begasung wechselte die Farbe von Violet nach Rosa. Die Aufarbeitung, wie oben beschrieben, lieferte 0.332 g (99%) **4b**, farblose Kristalle mit Schmp. 106 – 107°C (aus Methanol), sowie 0.142 g (43%) öliges **6**, übereinstimmend mit dem oben beschriebenen Material (IR-, $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich).

4b: IR (KBr): 3080, 3035, 2975, 2935, 2840 (CH), 1698 sh, 1690, 1668 (C=O), 1603, 1578, 1508 (C=C), 1264, 1210, 1170 (CO), 840 cm^{-1} (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 3.87$ (s, 2 OCH₃), 7.21 – 8.04 (AA'BB', 2 *p*-disubst. C₆H₄).

C₁₆H₁₄O₄S₂ (334.4) Ber. C 57.47 H 4.22 S 19.18 Gef. C 57.54 H 4.11 S 19.04

Thiobrenztraubensäure-S-(4-methyl-3-oxo-1,6-diphenyl-2,5,7-trithiabicyclo[2.2.2]hept-6-en-*do*-yl-ester) (10): Nach 1.5 stdg. Einleiten von Sauerstoff in die Lösung aus 0.500 g (2.40 mmol) 5-Methyl-2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat¹⁾ (**1c**) und 3.0 ml Acetonitril schlug die Farbe unter Abscheidung gelbstichiger Kristalle von Orangerot nach Hellgelb um. Unter Aufarbeitung der Mutterlauge erhielt man insgesamt 0.231 g (45%) hellgelbe Kristalle mit Zers.-P. 171 – 173°C (aus Acetonitril).

IR (KBr): 1718, 1704, 1668 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 2.13$, 2.22 (2 s, 2 CH₃), 6.95 – 7.40 (m, 2 C₆H₅).

C₂₀H₁₆O₃S₄ (432.6) Ber. C 55.53 H 3.73 S 29.65

Gef. C 55.62 H 3.74 S 29.60

Molmasse 427 (dampfdruckosmometr. in Chloroform)

- 1) *H. Gotthardt, M. C. Weisshuhn und B. Christl, Chem. Ber.* **109**, 740 (1976), und dort zitierte Literatur.
- 2) *K. T. Potts, D. R. Choudhury, A. J. Elliott und U. P. Singh, J. Org. Chem.* **41**, 1724 (1976).
- 3) *K. T. Potts, S. J. Chen, J. Kane und J. L. Marshall, J. Org. Chem.* **42**, 1933 (1977).
- 4) *H. Gotthardt und C. M. Weisshuhn, Chem. Ber.* **111**, 2021 (1978).
- 5) *H. Gotthardt, M. C. Weisshuhn und B. Christl, Chem. Ber.* **109**, 753 (1976).
- 6) *H. Gotthardt und C. M. Weisshuhn, Chem. Ber.* **111**, 2028 (1978).
- 7) *H. Gotthardt und B. Christl, Chem. Ber.* **111**, 3029 (1978).
- 8) *H. Gotthardt, C. M. Weisshuhn und B. Christl, Chem. Ber.* **111**, 3037 (1978).
- 9) *H. Gotthardt, C. M. Weisshuhn und B. Christl, Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 360.
- 10) *H. Gotthardt und C. M. Weisshuhn, Chem. Ber.* **111**, 3171 (1978).
- 11) *K. Gollnick in Advances in Photochemistry (W. A. Noyes, G. S. Hammond und J. N. Pitts), Vol. 6, S. 1, Interscience Publishers, New York 1968.*
- 12) Weizmann Institut's BDLS least-squares program.
- 13) *Davis' DAESD-Programm für Bindungslängen- und Winkelberechnungen.*
- 14) *Johnson's ORTEP-Programm für die Computer-Zeichnungen der Moleküstruktur.*
- 15) *W. Littke und U. Drick, Angew. Chem.* **91**, 434 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 406 (1979).
- 16) *L. E. Sutton, Chem. Soc., Spec. Publ., No. 18, S. 14 (1965).*
- 17) *A. Padwa und A. Battisti, J. Am. Chem. Soc.* **94**, 521 (1972).
- 18) *D. J. Brauer, O. M. Huss, C. M. Weisshuhn und H. Gotthardt, Acta Crystallogr., Manuskript eingereicht.*
- 19) *Org. Synth., Coll. Vol. III, 116 (1955).*
- 20) *Org. Synth., Coll. Vol. I, 241, 244 (1948).*

[151/80]