

Ein neuer Zugang zu Alkylthio(trifluoracetyl)furanen durch thermische [3 + 2]-Cycloadditionen neuer mesoionischer 1,3-Oxathiol-4-one an Alkine^{1,2)}

Hans Gotthardt* und Ulrich Feist†

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

Eingegangen am 8. Februar 1984

Als cyclische Carbonyl-ylide nehmen die neuen 2-Alkylthio-5-trifluoracetyl-1,3-oxathiolium-4-olate vom Typ **1a–d** in 2,5-Stellung Acetylendicarbonsäure-dimethylester unter Bildung nicht-isolierbarer Primäraddukte auf, die unter COS-Abspaltung Furandicarboxylester **3a–d** liefern. Mit Propiolsäure-methylester reagiert **1a–c** zu Gemischen aus den regioisomeren Furancarboxylestern **4a–c** und **5a–c**, deren Hauptkomponenten **4a–c** isolierbar sind. Dagegen vereinigen sich Phenylacetylen, 1-Diethylaminopropin bzw. (Z)-1-Methoxy-1-buten-3-in mit **1a** regiospezifisch zu den Furan-Derivaten **6**, **7** bzw. **8**. Die beobachteten Regioselektivitäten werden qualitativ auf der Basis der MO-Störungstheorie diskutiert.

A New Entry to Alkylthio(trifluoroacetyl)furans by Way of Thermal [3 + 2]Cycloaddition Reactions of New Mesoionic 1,3-Oxathiol-4-ones to Alkynes^{1,2)}

As cyclic carbonyl ylides, the novel 2-alkylthio-5-trifluoroacetyl-1,3-oxathiolium-4-olates of type **1a–d** combine with dimethyl acetylenedicarboxylate across the 2,5-position with formation of non-isolable primary adducts, which release COS to give the furandicarboxylic diesters **3a–d**. Methyl propiolate reacts with **1a–c** to produce mixtures of the regioisomeric furancarboxylic esters **4a–c** and **5a–c**, whose main components **4a–c** are isolable. On the other hand, the reactions of phenylacetylene, 1-diethylaminopropyne, or (Z)-1-methoxy-1-buten-3-yne with **1a** proceed with regiospecific formation of the furan derivatives **6**, **7**, or **8**, respectively. The observed regioselectivities are qualitatively discussed on the basis of MO-perturbation theory.

Die in der vorstehenden Mitteilung³⁾ beschriebenen neuen mesoionischen 1,3-Oxathiolone vom Typ **1** beinhalten im Ring das maskierte 1,3-dipolare System eines Carbonyl-ylids. Analoge 1,3-Oxathiolone mit anderen Substitutionsmustern konnten bisher nur als reaktive Zwischenstufen *in situ* generiert und der [3 + 2]-Cycloaddition an Alkine erfolgreich zugeführt werden⁴⁾. Auch die isolierbaren 1,3-Oxazolylum-4-olate, die wie **1** zur Klasse der mesoionischen 6 π -Heterarene zählen, enthalten ein cyclisches Carbonyl-ylid-System, das gleichfalls Cycloadditionen zugänglich ist^{5–7)}.

Wie wir jetzt fanden, erweisen sich die mesoionischen Verbindungen **1** als potentielle Carbonyl-ylid-Systeme, die sowohl mit elektronenarmen als auch mit elektronenreichen Alkinen zur [3 + 2]-Cycloaddition unter Bildung neuer Alkylthio(trifluoracetyl)-

†) Gestorben am 14.10.1983.

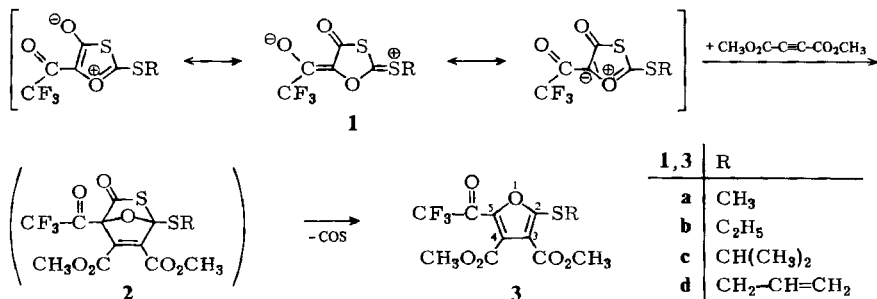
furane befähigt sind. Über erste erfolgreiche Versuche auf diesem Gebiet wird nachstehend ausführlich berichtet.

1. Cycloadditionen mesoionischer 1,3-Oxathiolone 1 an elektronenarme Alkine

[3 + 2]-Cycloadditionen zwischen *acy*/substituierten mesoionischen 6 π -Hetarenen und dem elektronenarmen Rekorddipolarophil Acetylendicarbonester verlaufen in der Regel entweder nur in sehr mageren Ausbeuten⁸⁾ oder werden ganz unterdrückt^{9,10)}. Für diesen Reaktivitätsschwund des jeweiligen 1,3-dipolaren Systems machte man die zusätzliche exocyclische Delokalisierung der negativen Ladung verantwortlich, die eine energetisch günstigere Stabilisierung des Hetarens mit sich bringt. Im Gegensatz zum 2-Piperidino-5-trifluoracetyl-1,3-dithiolylium-4-olat, das nicht mit Acetylendicarbonester reagiert¹⁰⁾, setzen sich die strukturverwandten mesoionischen 1,3-Oxathiolone vom Typ 1 auch mit elektronenarmen Alkinen in glatter Reaktion zu Furanen um.

1.1. Furane aus 1 und Acetylendicarbonester

Die Reaktion des gut zugänglichen 2-Methylthio-5-trifluoracetyl-1,3-oxathiolylium-4-olats³⁾ (**1a**) in Gegenwart von 1.99 Moläquivv. Acetylendicarbonsäure-dimethylester vollzieht sich in wasserfreiem Benzol bei 85°C unter COS-Freisetzung und Bildung des kristallinen 2-Methylthio-5-trifluoracetyl-3,4-furandicarbonsäure-dimethylesters (**3a**) in 87proz. Ausbeute. Für die Verfolgung des Reaktionsablaufs unter Inertgasatmosphäre erweist sich die ¹⁹F-NMR-Spektroskopie der häufig angewandten analytischen Dünnschichtchromatographie als überlegen. Einerseits können zu jedem Zeitpunkt Anzahl und relative Konzentrationen der fluorhaltigen Komponenten ermittelt, andererseits Zersetzungsprozesse, die manchmal auf Kieselgel zu beobachten sind, ausgeschlossen werden.



Tab. 1. Furane **3** aus **1** und Acetylendicarbonsäure-dimethylester

Furan 3	R	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ [cm ⁻¹]		
				4-CO ₂ CH ₃	5-COCF ₃	3-CO ₂ CH ₃
a	CH ₃	87	112–112.5	1741	1712, 1703	1691
b	C ₂ H ₅	64	112–112.5	1745	1717, 1708	1695
c	CH(CH ₃) ₂	53	77.5–78	1745	1718	1701
d	CH ₂ –CH=CH ₂	53	82.5–83	1742	1712, 1703	1690

Unter etwas modifizierten Reaktionsbedingungen setzen sich die mesoionischen 1,3-Oxathiolone **1b–d** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu den Furanicarbonestern **3b–d** der Tab. 1 um. Obwohl der Umsatz zu **3** laut ^{19}F -NMR-Spektren $>95\%$ ist, sind die Ausbeuten der isolierten Furane wegen ihrer relativ guten Löslichkeit in polaren und unpolaren Solventien geringer. In einigen Fällen hat sich die Tieftemperatur-Kristallisation unter striktem Feuchtigkeitsausschluß bewährt.

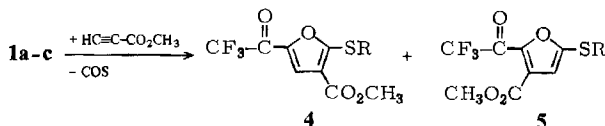
Offensichtlich vereinigt sich im Primärschritt dieser Furan-Synthese das maskierte, durch die rechte Grenzformel von **1** symbolisierte, cyclische Carbonyl-ylid mit dem Acetylendicarbonester nach dem Schema der $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Cycloaddition unter Bildung eines nichtisolierbaren Primäraddukts **2**, das anschließend im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion rasch COS abspaltet und zum Furan-Derivat **3** rearomatisiert.

Die Konstitutionen der Furane **3** sind in Einklang mit den Elementaranalysen und spektroskopischen Daten. So zeigen die Furane **3** in den IR-Spektren die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen der zur Trifluoracetylgruppe benachbarten Estergruppen bei $1741\text{--}1745\text{ cm}^{-1}$, während die Estergruppen in 3-Stellung und die Trifluoracetylgruppen infolge der konjugativen Kopplung mit den 2-Alkylthioestern bei niedrigeren Wellenzahlen zu erwarten sind. Die in Tab. 1 getroffene Zuordnung erscheint plausibel, wenn man – etwa gleich großer Einfluß des elektronenschiebenden Alkylthioestes auf die beiden verbleibenden Carbonylgruppen vorausgesetzt – den Trifluoracetylgruppen den höheren Bereich bei $1703\text{--}1718\text{ cm}^{-1}$ zuordnet. Die Carbonylschwingungen der 3-ständigen Estergruppen liegen dann bei $1690\text{--}1701\text{ cm}^{-1}$.

Anders als die ^{19}F -NMR-Spektren, deren Singulets im erwarteten Bereich zwischen $\delta = -73.7$ und -75.0 liegen und als Reinheitskriterien herangezogen werden können, enthalten die ^1H -NMR-Spektren von **3** auch Strukturinformationen. Neben den Signalen der Alkylthiogruppen finden sich in den ^1H -NMR-Spektren von **3** die Methylgruppen der 3-ständigen Esterfunktionen als Singulets bei $\delta = 3.93\text{--}3.86$, und die Singulets der 4-Methylestergruppen sind durch die Nachbarschaft der Trifluoracetylreste nach etwas tieferem Feld zu $\delta = 4.04\text{--}3.97$ verschoben. Auch die Molekül-Ionen und charakteristischen Fragment-Ionen in den Massenspektren sind in vollem Einklang mit der Konstitution **3**.

1.2. Furane aus **1** und Propiolsäure-methylester

Setzt man die mesoionischen 1,3-Oxathiolone **1** mit dem unsymmetrischen Propiolsäureester um, so kann man grundsätzlich zwei regioisomere Furanarbonester vom Typ **4** und **5** erwarten.



Tatsächlich liefert die Reaktion des 1,3-Oxathiolons **1a** mit Propiolsäure-methylester in siedendem Benzol laut ^1H -NMR-Spektrum die beiden stellungsisomeren Furanarbonester **4a** und **5a** im 89:11-Verhältnis. Bei der Kristallisation fällt **4a** rein an, während **5a** beim Versuch der Trennung durch Dünnschichtchromatographie teilweise Zersetzung erleidet. Auch die analogen Umsetzungen von **1b,c** mit Propiolsäure-methylester ergeben ähnliche Isomerengemische, aus denen ebenfalls nur die Hauptkomponenten **4b,c** isolierbar sind (Tab. 2). Lediglich im Falle von **5c** gelingt die Charakterisierung durch das ^1H -NMR-Spektrum.

Tab. 2. Furane **4** und **5** aus **1** und Propiolsäure-methylester

	R	Isolierte Furane 4		IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) [\text{cm}^{-1}]$		Isomeren- verhältnis 4 : 5
		Ausb. [%]	Schmp. [°C]	5-COCF ₃	3-CO ₂ CH ₃	
a	CH ₃	49	128–128,5	1710, 1687 sh	1682	89:11 ^{a)}
b	C ₂ H ₅	30	66–66,5	1713, 1685 sh	1691	90:10 ^{b)}
c	CH(CH ₃) ₂	30	63,5–64	1714	1689	91:9 ^{b)}

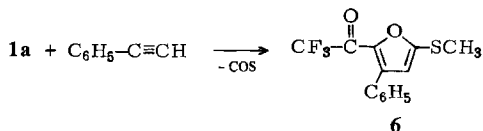
a) ¹H-NMR-spektroskopisch. – b) ¹⁹F-NMR-spektroskopisch.

Die Konstitution der Furancarbonester **4** folgt eindeutig aus den NMR-Spektren. So erscheinen die Furan-4-H in den ¹H-NMR-Spektren von **4** bei $\delta = 7.78\text{--}7.82$ infolge einer Kopplung mit den drei Fluorkernen der Trifluoracetylgruppe mit $^5J_{\text{HF}} = 1.4\text{ Hz}$ zu Quartetts aufgespalten, während im Isomeren **5c** dieses Proton bei $\delta = 6.80$ als Singulett absorbiert. Dementsprechend findet man in den ¹⁹F-NMR-Spektren von **4** die zugehörige Dublett-Aufspaltung.

Weiterhin bieten die IR-Spektren der Furancarbonester **4** die Carbonylstreckschwingungen der Estergruppen wegen der konjugativen Nachbarschaft zu den Alkylthioestern bei $1689\text{--}1682\text{ cm}^{-1}$, also nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben, und die Trifluoracetylgruppen zeigen die analogen Absorptionen bei $1714\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$. Dagegen fehlt die im Falle der Furandicarbonester **3** noch oberhalb von 1740 cm^{-1} auftretende C=O-Valenzschwingung, was für Konstitution **4** spricht. Auch die Massenspektren sind in Einklang mit Formel **4**.

2. Cycloaddition von **1a** an Phenylacetylen

Entsteht bei der Cycloaddition von **1a** an Propiolsäureester als Hauptprodukt **4**, so kehrt sich bei Einsatz von Phenylacetylen die Additionsrichtung um.

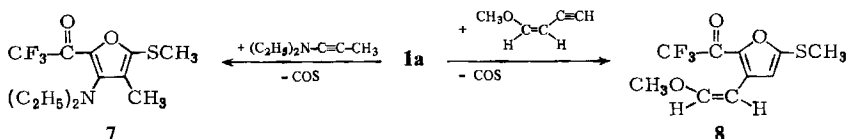


Schon bei 50°C reagiert **1a** mit Phenylacetylen in 80proz. Ausbeute regiospezifisch zum öligen und luftempfindlichen 3-Phenylfuran-Derivat **6**, dessen Konstitution mit Elementaranalyse und spektroskopischen Daten übereinstimmt. Von hohem diagnostischem Wert ist im ¹H-NMR-Spektrum von **6** das scharfe Singulett bei $\delta = 6.58$, das dem Furan-4-H zuzuordnen ist und somit die Regiochemie eindeutig belegt. Auch die 2-Trifluoracetylgruppe erscheint im ¹⁹F-NMR-Spektrum als scharfes Singulett bei $\delta = -73.9$, und im IR-Spektrum liegt die C=O-Valenzschwingung bei 1680 cm^{-1} .

3. Cycloadditionen von **1a** an elektronenreiche Alkine

Das elektronenreiche 1-Diethylamino-1-propin setzt sich mit **1a** schon ab ca. -30°C unter rascher COS-Freisetzung zu einem Rohprodukt um, das laut ¹⁹F-NMR-Spektrum neben einigen sehr intensitätsarmen Signalen $>97\%$ **7** enthält. Kugelrohr-Destillation ergibt 66% **7** als hellgelbes, viskoses Öl.

Bereits die breite Carbonylstreckschwingung bei 1645 cm^{-1} im IR-Spektrum von **7**, die einem vinylogenen Carbonsäureamid entspricht, beweist die Konjugation zwischen der Trifluoracetylgruppe und der Amin-Funktion. Gleichfalls spricht für diese Konjugation die – im Gegensatz zu den farblosen Furancarbonestern **3** und **4** – bei $\lambda_{\text{max}} = 352\text{ nm}$ auftretende UV-Absorptionsbande, deren langwellige Flanke in den sichtbaren Bereich hineinragt und somit für die hellgelbe Eigenfarbe von **7** verantwortlich ist. Auch NMR-Daten und Massenspektrum sind in Einklang mit Konstitution **7**.



Im (Z)-1-Methoxy-1-buten-3-in steht ein Dipolarophil zur Verfügung, das sowohl das Strukturelement eines Enoethers als auch das eines elektronenreichen Alkins in sich vereinigt. In diesem Zusammenhang schien die Klärung der Frage interessant, welche Reaktivität das 1,3-Oxathiolon **1a** gegenüber den beiden konkurrierenden, in Konjugation stehenden elektronenreichen Mehrfachbindungssystemen entfaltet. Erfolgt in diesem Fall die [3 + 2]-Cycloaddition locoselektiv an der CC-Doppel- oder CC-Dreifachbindung, und welche Regiochemie bezüglich der Additionsrichtung wird realisiert?

Wie das ^{19}F -NMR-Spektrum belegt, setzt sich **1a** mit (Z)-1-Methoxy-1-buten-3-in bei Raumtemperatur unter Bildung von 96% **8** um. Die nach verlustreicher Tieftemperaturkristallisation in 40proz. Ausbeute anfallenden hellgelben Kristalle von **8** sind bei -25°C einige Zeit lagerfähig und zerfließen im Exsikkator bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Tagen zu einem rotbraunen Öl. Obwohl keine befriedigende Elementaranalyse vorliegt, belegen die spektroskopischen Daten des frisch umkristallisierten **8** die Reinheit und Konstitution.

Einen ersten Hinweis auf die Locospezifität dieser Cycloaddition bietet das Molekülion bei $m/e = 266$ (100%) im Massenspektrum von **8**. Daraus folgt, daß im Zuge der **8**-Bildung Carbonoxysulfid aus dem instabilen Primäraddukt vom Typ **2** abgespalten worden ist, die Cycloaddition somit an der CC-Dreifachbindung stattgefunden hat. Bei einer Cycloaddition von **1a** an die CC-Doppelbindung sollte dagegen das Primäraddukt isolierbar sein²⁾. Bestätigt wird diese Locospezifität durch die intensive Enolether-Valenzschwingung bei 1625 cm^{-1} im IR-Spektrum.

Die Regiochemie folgt zweifelsfrei aus den NMR-Spektren. So erscheint im ^1H -NMR-Spektrum von **8** der Wasserstoff am Furankern bei $\delta = 6.95$ als scharfes Singulett. Daß keinerlei Kopplungsaufspaltung sowohl dieser Resonanz als auch der Trifluormethylgruppe im ^{19}F -NMR-Spektrum zu beobachten ist, weist eindeutig auf die Nachbarschaft des Furan-H zur Methylthiogruppe hin. Die zwangsläufig daraus resultierende Konjugation der (2-Methoxyethenyl)-Gruppe mit der Trifluoracetylgruppe äußert sich in der sehr niedrigen Wellenzahl der Carbonylstreckschwingung bei 1658 cm^{-1} im IR-Spektrum. Weiterhin läßt sich aus der Größe der vicinalen Kopplungskonstante $J_{\text{AB}} = 6.5\text{ Hz}$ des AB-Spinsystems der Ethenyl-Wasserstoffe die Z-Konfiguration korrekt ableiten. Somit ist die Stereochemie an der exocyclischen Doppelbindung während der Reaktion erhalten geblieben. Insgesamt erfolgte also die Umsetzung nicht nur loco-, sondern auch regio-spezifisch zu **8**, was einer Interpretation bedarf.

4. Orientierungsphänomene bei den Cycloadditionen von 1 an unsymmetrische Alkine

Die beobachteten hohen Regioselektivitäten bzw. -spezifitäten bei den Cycloadditionen von 1 an unsymmetrische Alkine sind mit dem aus der MO-Störungstheorie entwickelten Modell^{11–18} erklärbar. Danach resultiert immer dann eine energetisch bevorzugte Wechselwirkung zwischen 1,3-Dipol und Dipolarophil entlang der Reaktionskoordinate, wenn erstens die energetische Separation der beteiligten Grenzorbitale (HO-LU) möglichst klein ist und zweitens die beiden neuen σ -Bindungen zwischen denjenigen Reaktionszentren ausgebildet werden, bei denen die Atomorbital-Koeffizienten nach dem Prinzip groß-groß/klein-klein miteinander kombinieren.

Für Carbonyl-ylide wurden HO-Energien zwischen -7.1 und -9.0 eV und zugehörige LU-Energien von 0.4 bis -1.1 eV berechnet¹⁹. Da die thermische Stabilität der mesoionischen 1,3-Oxathiolone 1 erst durch erweiterte, wirkungsvolle Konjugation erzielt werden konnte, erscheint es sinnvoll, die HO-Energie aus dem unteren Energiebereich zu wählen. Nach photoelektronen- und UV-spektroskopischen Untersuchungen sind die HO-Energien von Alkinen um $0.4–0.9$ eV tiefer anzusiedeln als die der entsprechenden Alkene, während die LU-Energien nahezu unverändert bleiben. Für die in Abb. 1 zur Diskussion stehenden Alkine sind deshalb die standardisierten HO-Alken-Energien¹⁹ um 0.5 eV erniedrigt; nur für das 1-Diethylamino-1-propin sind die für 1-Amino-1-propin²⁰ aus experimentellen Daten ermittelten Werte zugrunde gelegt.

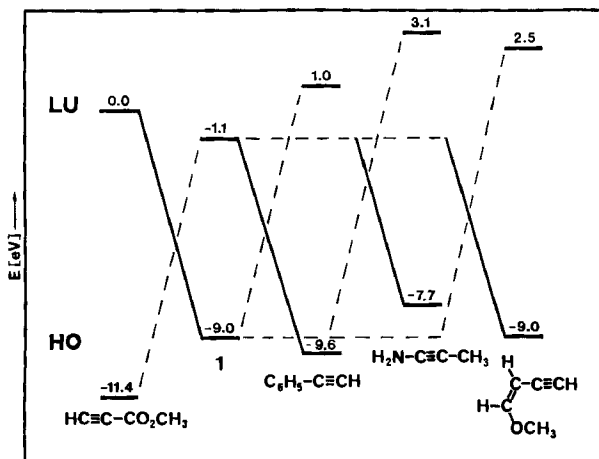


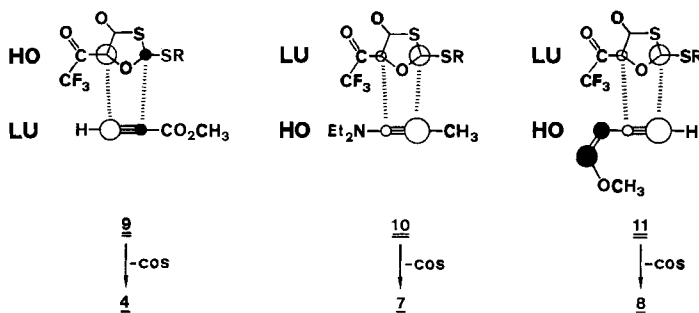
Abb. 1. HO-LU-Grenzorbital-Wechselwirkungsdiagramm von 1 mit Propiolsäureester, Phenylacetylen, 1-Amino-1-propin bzw. (Z)-1-Methoxy-1-buten-3-in

Wie Abb. 1 demonstriert, dominiert aufgrund der kleineren Energielücke die HO(1)-LU(Propiolsäureester)-Grenzorbitalwechselwirkung; die Cycloadditionen von 1 an den elektronendefizienten Propiolsäureester sollten deshalb 1-HO-kontrolliert ablaufen. Demgegenüber resultiert im Falle der Cycloadditionen von 1 an Phenylacetylen, 1-Diethylamino-1-propin bzw. (Z)-1-Methoxy-1-buten-3-in eine LU(1)-HO(Dipolarophil)-Grenzorbitalkontrolle.

Die im unsubstituierten Carbonyl-ylid an den Reaktionstermini gleich großen Atomorbital-Koeffizienten werden beim Übergang zu 1 durch die Substituenten unterschiedlich beeinflusst. Im HO der mesoionischen 1,3-Oxathiolone 1 bewirken die beiden elektronenliefernden Schwefel-

atome nach der MO-Störungstheorie eine starke Verkleinerung der Atomorbital-Koeffizienten an C-2, während die konjugierten Carbonylgruppen als Elektronenacceptoren den Koeffizienten an C-5 nur geringfügig erniedrigen. Dagegen verursachen elektronenliefernde Substituenten eine starke Vergrößerung der Atomorbital-Koeffizienten im LU von **1**, und die Carbonylgruppen bewirken eine große Erniedrigung¹⁴⁾. Auf dem gleichen Weg gewinnt man Abschätzungen über die relativen Größen der Atomorbital-Koeffizienten im HO und LU der Alkine. Diese Ungleichheit der terminalen Atomorbital-Koeffizienten in den Edukten ist verantwortlich für die beobachteten Regioselektivitäten der Cycloadditionen von **1** an bindungsunsymmetrische Alkine.

Hieraus ergibt sich für die HO-1-kontrollierte Umsetzung von **1** mit der elektronenarmen CC-Dreifachbindung des Propiolsäureesters auf der Reaktionskoordinate eine bevorzugte Grenzorbitalwechselwirkung vom Typ **9**, die zur Bildung des Furancarbonesters **4** als Hauptkomponente führen sollte, was tatsächlich experimentell auch gefunden wurde. Die als Elektronendonator fungierende Phenylgruppe bewirkt im HO-Grenzorbital des Phenylacetylen an C-1 eine Verkleinerung des Atomorbital-Koeffizienten. Für die jetzt LU-1-kontrollierte Reaktion von **1a** mit Phenylacetylen resultiert daraus eine Umkehr der Additionsrichtung, die regiospezifisch das isolierte Furan-Derivat **6** liefert. Nach der gleichen Grenzorbitalwechselwirkung vom Typ **10** vereinigt sich **1a** mit dem elektronenreichen 1-Diethylamino-1-propin ebenfalls regiospezifisch zum beobachteten Furan-Abkömmling **7**.



Interessant erscheint hier die qualitative Behandlung der Grenzorbitalwechselwirkungen zwischen **1a** und den beiden konkurrierenden CC-Mehrfachbindungssystemen des (Z)-1-Methoxy-1-buten-3-ins, da anhand dieses Beispiels gezeigt werden kann, ob einfache qualitative Abschätzungen nicht nur die Regiospezifität, sondern auch die Locospezifität richtig vorherzusagen gestatten. Die dafür notwendige Abschätzung der relativen Größen der Atomorbital-Koeffizienten im HO des (Z)-1-Methoxy-1-buten-3-ins basiert auf der Annahme, daß für ein elektronenreiches 1,3-Butadien – strukturverwandte 1,3-Butenine sind analog zu behandeln – die Atomorbital-Koeffizienten in erster Linie von denen des 1,3-Butadiens und darüber hinaus von einem zusätzlichen Beitrag der Koeffizienten des Pentadienyl-Anions bestimmt werden. Zwar ist das Mischungsverhältnis der Atomorbital-Koeffizienten qualitativ nicht abschätzbar, doch läßt sich mit numerischen Daten leicht zeigen, daß jeder realistische, von Null verschiedene Beitrag des Pentadienyl-Anionencharakters dieselbe Regio- und Locospezifität favorisiert. Folglich sollte die Reaktion von **1a** mit (Z)-1-Methoxy-1-buten-3-in durch

die Grenzorbitalwechselwirkung vom Typ **11** kontrolliert werden, die regio- und locospezifisch zum Furan-Derivat **8** führt – ein qualitatives Ergebnis, das ausgezeichnet mit dem Experimentalbefund in Einklang ist.

Die hier vorgestellten Reaktionen der neuen mesoionischen 1,3-Oxathiolone **1** mit elektronenarmen und elektronenreichen Alkinen bieten somit einen eleganten synthetischen Zugang zu Furan-Derivaten, die auf klassischen Wegen nur schwer erhältlich sind.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir aufrichtig für die Förderung dieses Forschungsprogramms. Unser Dank gilt auch der *Bayer AG* für großzügige Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Apparative Ausstattung siehe Lit.³⁾. Wenn nicht anders erwähnt, diente bei den ¹H-NMR-Spektren Tetramethylsilan und bei den ¹⁹F-NMR-Spektren CCl₃F als interner Standard. – Schmelzpunkte: unkorrigiert. – Präparative DC-Platten: 2 mm Kieselgel PF₂₅₄ + ₃₆₆ der Fa. Merck; als Fließmittel diente Benzol/Essigester (95:5). – Alle Reaktionen wurden unter Argon-Schutzatmosphäre durchgeführt.

2-Methylthio-5-trifluoracetyl-3,4-furandicarbonsäure-dimethylester (3a): Zur gerührten Mischung aus 0.500 g (2.05 mmol) 2-Methylthio-5-trifluoracetyl-1,3-oxathiolylium-4-olat³⁾ (**1a**) und 10.0 ml absol. Benzol wird bei Raumtemp. 0.580 g (4.08 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester getropft, 2 h auf 85°C (Bad) erwärmt, i. Vak. eingengt und der überschüssige Acetylendicarbonester i. Hochvak. (Bad < 90°C) abgezogen. Umkristallisieren des festen Rückstands aus Cyclohexan liefert 0.580 g (87%) farblose Nadeln mit Schmp. 112–112.5°C. – IR (KBr): 3000, 2955 (CH), 1741, 1712, 1703, 1691 (C=O), 1577 cm⁻¹ (C=C); weitere starke Banden bei 1494, 1395, 1252, 1224, 1210, 1192, 1155, 970 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ = 2.74 (s; 3 H, SCH₃), 3.93 (s; 3 H, 3-CO₂CH₃), 4.04 (s; 3 H, 4-CO₂CH₃). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -75.0 (s; CF₃). – MS (70 eV): *m/e* = 328 (2%, M⁺ + 2), 327 (5, M⁺ + 1), 326 (39, M⁺), 309 (19), 308 (37), 296 (12), 295 (55, M⁺ - OCH₃), 294 (100, M⁺ - HOCH₃), 276 (17), 275 (25), 262 (23, M⁺ - 2 HOCH₃), 183 (23), 173 (33), 127 (32), 111 (10), 99 (10), 97 (7, CF₃CO⁺), 96 (13), 75 (14, CH₃SCO⁺), 69 (17, CF₃⁺), 59 (61, CO₂CH₃⁺), 57 (10), 48 (4, CH₃SH⁺), 47 (6, CH₃S⁺), 45 (11), 44 (74, CO₂⁺), 39 (17), 34 (19, H₂S⁺), 30 (12, CH₂O⁺).

C₁₁H₉F₃O₆S (326.3) Ber. C 40.50 H 2.78 Gef. C 40.40 H 2.71

2-Ethylthio-5-trifluoracetyl-3,4-furandicarbonsäure-dimethylester (3b): Nach 22stdg. Erwärmen von 0.606 g (2.35 mmol) 2-Ethylthio-5-trifluoracetyl-1,3-oxathiolylium-4-olat³⁾ (**1b**) und 0.70 g (4.93 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 5.0 ml absol. Benzol auf 50°C ergibt zweifache Umkristallisation des festen Eindampfdruckstands aus Cyclohexan 0.508 g (64%) farblose, feine Nadeln mit Schmp. 112–112.5°C. – IR (KBr): 3000, 2963, 2940, 2885 (CH), 1745, 1717, 1708, 1695 (C=O), 1580 cm⁻¹ (C=C); weitere intensive Banden bei 1497, 1393, 1253, 1227, 1213, 1197, 1157, 973, 922 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ = 1.48 (t, *J* = 7.3 Hz; 3 H, SCH₂-CH₃), 3.25 (q, *J* = 7.3 Hz; 2 H, SCH₂-CH₃), 3.87 (s; 3 H, 3-CO₂CH₃), 4.00 (s; 3 H, 4-CO₂CH₃). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, externer CCl₃F-Standard): δ = -73.8 (s; CF₃). – MS (70 eV): *m/e* = 340 (4%, M⁺), 309 (5, M⁺ - OCH₃), 308 (8, M⁺ - CH₃OH), 276 (5, M⁺ - 2 CH₃OH), 73 (16, CH₃CH₂SC⁺), 69 (7, CF₃⁺), 59 (7, CO₂CH₃⁺), 48 (5, CH₃SH⁺), 47 (3, CH₂SH⁺), 44 (18, CO₂⁺), 40 (100), 34 (8, H₂S⁺).

C₁₂H₁₁F₃O₆S (340.3) Ber. C 42.36 H 3.26 Gef. C 42.30 H 3.19

2-Isopropylthio-5-trifluoracetyl-3,4-furandicarbonsäure-dimethylester (3c): Analog erhält man aus 0.910 g (3.34 mmol) 2-Isopropylthio-5-trifluoracetyl-1,3-oxathiolium-4-olat³⁾ (**1c**) und 0.570 g (4.01 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 2.0 ml absol. Benzol durch 30stdg. Erwärmen auf 50°C nach Umkristallisation aus *n*-Hexan/Essigester (4:1) und Kühlung auf -40°C 0.622 g (53%) farblose Nadeln mit Schmp. 77.5–78°C. – IR (KBr): 2997, 2970, 2960, 2930, 2870 (CH), 1745, 1718, 1701 (C=O), 1578 cm⁻¹ (C=C); weitere intensive Banden bei 1496, 1394, 1249, 1224, 1217, 1152, 974 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ = 1.53 (d, *J* = 6.7 Hz; 6H, SCH(CH₃)₂), 3.88 (s; 3H, 3-CO₂CH₃), 3.97 (sept, *J* = 6.7 Hz; 1H, SCH(CH₃)₂), 4.00 (s; 3H, 4-CO₂CH₃). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, externer CCl₃F-Standard): δ = -73.7 (s; CF₃). – MS (70 eV): *m/e* = 354 (11%, M⁺ - OCH₃), 323 (7, M⁺ - OCH₃), 322 (9), 312 (20), 281 (11), 280 (65, M⁺ - SC₃H₇), 183 (100), 127 (30), 97 (3, CF₃CO⁺), 75 (3, C₃H₇S⁺), 69 (8, CF₃⁺), 59 (18, CO₂CH₃⁺), 44 (79, CO₂⁺), 43 (63, C₃H₇⁺), 42 (5, C₃H₆⁺), 41 (33, C₃H₅⁺), 39 (17, C₃H₃⁺), 34 (17, H₂S⁺).

C₁₃H₁₃F₃O₆S (354.3) Ber. C 44.07 H 3.70 Gef. C 43.88 H 3.60

2-Allylthio-5-trifluoracetyl-3,4-furandicarbonsäure-dimethylester (3d): 0.500 g (1.85 mmol) 2-Allylthio-5-trifluoracetyl-1,3-oxathiolium-4-olat³⁾ (**1d**), 0.520 g (3.66 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 2.0 ml absol. Benzol liefern nach 24 h Erwärmen auf 50°C 0.345 g (53%) farblose Kristalle mit Schmp. 82.5–83°C (aus *n*-Hexan/Essigester). – IR (KBr): 3090, 3010, 2955 (CH), 1742, 1712, 1703, 1690 (C=O), 1637, 1573 cm⁻¹ (C=C); weitere intensive Banden bei 1493, 1388, 1239, 1223, 1211, 1197, 1157, 970 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 3.73–3.90 (X₂ von ABCX₂; 2H, SCH₂-CH=CH₂), 3.86 (s; 3H, 3-CO₂CH₃), 3.97 (s; 3H, 4-CO₂CH₃), 5.17–5.47, 6.72–6.17 (ABC von ABCX₂; 3H, SCH₂-CH=CH₂). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -74.7 (s; CF₃). – MS (70 eV): *m/e* = 352 (41%, M⁺), 322 (11), 321 (38, M⁺ - OCH₃), 320 (100, M⁺ - CH₃OH), 291 (11), 290 (5, M⁺ - 2 OCH₃), 289 (11), 288 (67, M⁺ - 2 CH₃OH), 278 (16), 260 (18), 256 (11), 214 (14), 195 (11), 183 (20), 167 (14), 135 (25), 127 (16), 97 (2, CF₃CO⁺), 75 (6, C₃H₇S⁺), 69 (4, CF₃⁺), 59 (23, CO₂CH₃⁺).

C₁₃H₁₁F₃O₆S (352.3) Ber. C 44.32 H 3.15 Gef. C 44.46 H 3.17

2-Methylthio-5-trifluoracetyl-3-furancarbonsäure-methylester (4a): 9stdg. Erwärmen einer Mischung aus 1.00 g (4.10 mmol) **1a**³⁾, 0.700 g (8.33 mmol) Propiolsäure-methylester in 20 ml absol. Benzol auf 85°C ergibt nach Einengen i. Vak. ein Rohprodukt, das laut ¹H-NMR-Spektrum **4a** und 5-Methylthio-2-trifluoracetyl-3-furancarbonsäure-methylester (**5a**) im 89:11-Verhältnis enthält (Flächenverhältnis der Furanprotonen). Umkristallisation aus Cyclohexan liefert 0.442 g **4a** als farblose Nadeln mit Schmp. 128–128.5°C. DC-Trennung des Mutterlaugenrückstands erbringt neben uneinheitlichen Zersetzungsprodukten weitere 98 mg **4a**; Gesamtausbe. 0.540 g (49%). – IR (KBr): 3136, 2960, 2940, 2845 (CH), 1710, 1687 sh, 1682 (C=O), 1560 cm⁻¹ (C=C); weitere intensive Banden bei 1215, 1142, 1067, 898 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ = 2.73 (s; 3H, SCH₃), 3.90 (s; 3H, OCH₃), 7.82 (q, ⁵*J*_{HF} = 1.4 Hz; 1H, Furan-4-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -73.3 (d, ⁵*J*_{HF} = 1.4 Hz; CF₃). – MS (70 eV): *m/e* = 268 (30%, M⁺), 237 (27, M⁺ - OCH₃), 236 (20), 235 (19), 205 (13), 199 (86, M⁺ - CF₃), 144 (12), 143 (100), 110 (48), 107 (18), 98 (12), 97 (8, CF₃CO⁺), 75 (38, CH₃SCO⁺), 71 (13), 69 (8, CF₃⁺), 59 (55, CO₂CH₃⁺), 57 (24), 55 (16), 48 (16, CH₃SH⁺), 47 (7), 45 (32), 44 (20), 43 (18), 41 (16).

C₉H₇F₃O₄S (268.2) Ber. C 40.30 H 2.63 Gef. C 40.12 H 2.58

2-Ethylthio-5-trifluoracetyl-3-furancarbonsäure-methylester (4b): Nach 24stdg. Erwärmen von 0.960 g (3.72 mmol) **1b**³⁾ und 0.800 g (9.52 mmol) Propiolsäure-methylester in 5.0 ml absol. Benzol auf 50°C erhält man eine 90:10-Mischung aus **4b** und 5-Ethylthio-2-trifluoracetyl-3-furancarbonsäure-methylester (**5b**) (¹⁹F-NMR-spektroskopisch), die bei der DC-Trennung 0.583 g **4b** (aus oberer Zone) liefert. Zweifaches Umkristallisieren aus *n*-Hexan/Essigester (4:1) ergibt nach Kühlung auf -40°C 0.319 g (30%) farblose Kristalle mit Schmp. 66–66.5°C. **5b** ist nicht faß-

bar. – IR (KBr): 3130, 2955, 2930, 2845 (CH), 1713, 1691, 1685 sh (C=O), 1560 cm^{-1} (C=C); weitere intensive Banden bei 1485, 1270, 1223, 1158, 1138, 1065, 899 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): δ = 1.47 (t, J = 7.4 Hz; 3 H, $\text{SCH}_2\text{--CH}_3$), 3.30 (q, J = 7.4 Hz; 2 H, $\text{SCH}_2\text{--CH}_3$), 3.87 (s; 3 H, OCH_3), 7.78 (q, $^5J_{\text{HF}}$ = 1.4 Hz; 1 H, Furan-4-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ = –73.20 (d, $^5J_{\text{HF}}$ = 1.4 Hz; CF_3). – MS (70 eV): m/e = 282 (83%, M^+), 251 (31, $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$), 250 (34), 249 (94), 223 (48, $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$), 222 (81), 218 (12), 217 (100), 213 (29, $\text{M}^+ - \text{CF}_3$), 194 (23), 157 (38), 153 (36), 125 (14), 98 (22), 97 (24, CF_3CO^+), 75 (13), 70 (14), 69 (83), 59 (42, CO_2CH_3^+), 45 (11, CHS^+), 44 (12).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_4\text{S}$ (282.3) Ber. C 42.55 H 3.21 Gef. C 42.37 H 3.14

2-Isopropylthio-5-trifluoracetyl-3-furancarbonsäure-methylester (4c) und 5-Isopropylthio-2-trifluoracetyl-3-furancarbonsäure-methylester (5c): 1.089 g (4.00 mmol) **1c**³), 0.76 g (9.05 mmol) Propiolsäure-methylester und 5.0 ml absol. Benzol ergeben nach 1 d Erwärmen auf 50°C ein 91:9-Gemisch aus **4c** und **5c** ($^{19}\text{F-NMR}$ -spektroskopisch), das durch DC in 0.809 g (68%) **4c** und verunreinigtes **5c** getrennt wird. Zweimalige Umkristallisation aus *n*-Hexan liefert 0.354 g (30%) **4c** als farblose Nadeln mit Schmp. 63.5–64°C. Die DC-Reinigung von **5c** gelingt nicht.

4c: IR (KBr): 3145, 2970, 2960, 2930, 2870 (CH), 1714, 1689 (C=O), 1559 cm^{-1} (C=C); weitere intensive Banden bei 1483, 1266, 1217, 1158, 1132, 1064, 979, 899 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): δ = 1.51 (d, J = 6.7 Hz; 6 H, $\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.89 (s; 3 H, OCH_3), 4.06 (sept, J = 6.7 Hz; 1 H, $\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$), 7.78 (q, $^5J_{\text{HF}}$ = 1.4 Hz; Furan-4-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ = –73.3 (d, $^5J_{\text{HF}}$ = 1.4 Hz; CF_3). – MS (70 eV): m/e = 296 (23%, M^+), 265 (3, $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$), 255 (62, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$), 254 (57), 227 (3, $\text{M}^+ - \text{CF}_3$), 223 (18), 222 (100), 153 (13), 97 (6, CF_3CO^+), 69 (17, CF_3^+), 59 (6, CO_2CH_3^+), 43 (53, C_3H_7^+), 42 (2), 41 (23, C_3H_3^+), 40 (16).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_4\text{S}$ (296.3) Ber. C 44.59 H 3.74 Gef. C 44.30 H 3.73

5c: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): δ = 1.37 (d, J = 6.5 Hz; 6 H, $\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.58 (sept, J = 6.5 Hz; $\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.90 (s; 3 H, OCH_3), 6.80 (s; 1 H, Furan-4-H).

5-Methylthio-3-phenyl-2-(trifluoracetyl)furan (6): 24stdg. Erwärmen von 2.442 g (10.0 mmol) **1a**³), 2.04 g (20.0 mmol) Phenylacetylen und 15 ml absol. Benzol auf 50°C liefert nach zweimaliger Kugelrohr-Destillation bei 130–150°C (Bad)/0.5 Torr 2.28 g (80%) gelbes, luftempfindliches Öl. Das Rohprodukt weist im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum nur ein Singulett auf. – IR (Film): 3125, 3055, 3030, 2930 (CH), 1680 (C=O), 1603, 1555 cm^{-1} (C=C); weitere intensive Banden bei 1444, 1239, 1220, 1191, 1150, 900 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): δ = 2.66 (s; 3 H, SCH_3), 6.58 (s; 1 H, Furan-4-H), 7.38–7.80 (m; 5 H, C_6H_5). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ = –73.9 (s; CF_3).

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_2\text{S}$ (286.3) Ber. C 54.54 H 3.17 S 11.20 Gef. C 54.55 H 3.15 S 11.50

3-Diethylamino-4-methyl-5-methylthio-2-(trifluoracetyl)furan (7): Zur gerührten Suspension aus 2.29 g (9.38 mmol) **1a**³) und 10 ml absol. Ether tropft man durch ein Septum 1.44 g (12.97 mmol) 1-Diethylamino-1-propin und läßt langsam auf Raumtemp. kommen, wobei ab ca. –30°C eine heftige Reaktion einsetzt. Nach 2 h zeigt das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum 97% Umsatz. Einengen der tiefroten Reaktionslösung i. Vak. und zweimalige Kugelrohr-Destillation bei 125–150°C (Ofen)/0.5 Torr ergibt 1.82 g (66%) hellgelbes, viskoses Öl mit n_D^{22} = 1.5533. – IR (Film): 2973, 2933, 2871 (CH), 1645 br cm^{-1} (C=O, Enamin); einige weitere Banden bei 1742, 1565, 1520, 1460, 1245, 1226, 1142, 1036, 915, 865 cm^{-1} . – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 230 (sh, 3.79), 250 (sh, 3.64), 327 (4.22), 352 nm (sh, 4.08). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): δ = 1.12 (t, J = 7.1 Hz; 6 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{--CH}_3)_2$), 2.02 (s; 3 H, CH_3), 2.57 (s; 3 H, SCH_3), 3.48 (q, J = 7.1 Hz; 4 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{--CH}_3)_2$). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ = –76.0 (s; CF_3). – MS (70 eV): m/e = 295 (47%, M^+), 294 (33), 280 (30, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 266 (48, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 252 (13), 248 (23, $\text{M}^+ - \text{SCH}_3$), 226 (30, $\text{M}^+ - \text{CF}_3$), 223 (6, $\text{M}^+ - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), 198 (5, $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{CO}$), 196 (12), 182

(14), 129 (23), 126 (19), 122 (13), 104 (20), 100 (14), 75 (11), 72 (34, $N(C_2H_5)_2^+$), 69 (11, CF_3^+), 58 (76), 57 (48), 56 (39), 48 (25, CH_3SH^+), 47 (27), 45 (27), 44 (100, $C_2H_6N^+$).

$C_{12}H_{16}F_3NO_2S$ (295.3) Ber. C 48.80 H 5.46 N 4.74 S 10.86
Gef. C 48.92 H 5.52 N 4.93 S 10.75

3-(Z-2-Methoxyethenyl)-5-methylthio-2-(trifluoracetyl)furan (**8**): Zur Mischung aus 1.004 g (4.11 mmol) **1a**⁹⁾ in 20 ml absol. Benzol tropft man bei Raumtemp. 0.520 g (6.34 mmol) (Z)-1-Methoxy-1-buten-3-in, wobei nach ca. 20 min eine tiefrote Lösung entsteht, die nach 24 h 96% Umsatz zu **8** aufweist (^{19}F -NMR-spektroskopisch). Der nach Eindampfen i. Vak. erhaltene bräunliche Kristallbrei liefert nach dreimaliger Umkristallisation aus *n*-Hexan/Essigester (9:1) bei $-50^\circ C$ 0.433 g (40%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. $63.5-64.5^\circ C$, die nach Trocknen bei $-25^\circ C$ aufbewahrt werden. Bei Raumtemp. zerfließen die Kristalle im Exsikkator innerhalb von 2 d zu einem rotbraunen Öl. – IR (KBr): 3150, 2930, 2845 (CH), 1658 (C=O), 1625 (C=C, Enolether), 1545 cm^{-1} (C=C); weitere intensive Banden bei 1449, 1271, 1218, 1143, 917 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$, 60 MHz): $\delta = 2.60$ (s; 3 H, SCH_3), 3.87 (s; 3 H, OCH_3), 6.20, 6.42 (AB, $J = 6.5$ Hz; 2 H, $-CH=CH-$), 6.95 (s; 1 H, Furan-4-H). – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -74.2$ (s; CF_3). – MS (70 eV): $m/e = 266$ (100%, M^+), 251 (9, $M^+ - CH_3$), 238 (18), 236 (12), 235 (92, $M^+ - OCH_3$), 198 (12), 197 (97, $M^+ - CF_3$), 182 (29), 154 (15), 141 (61), 126 (21), 97 (27, CF_3CO^+), 85 (15), 83 (15), 82 (15), 69 (33, CF_3^+), 45 (21), 40 (36), 39 (26).

- 1) Aus der Diplomarbeit U. Feist, Bergische Univ. Wuppertal, 1983.
- 2) Teilweise vorveröffentlicht: H. Gotthardt, S. Schoy-Tribbensee und U. Feist, Angew. Chem. **94**, 797 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 779 (1982).
- 3) H. Gotthardt, U. Feist f und S. Schoy-Tribbensee, Chem. Ber. **118**, 774 (1985), vorstehend.
- 4) H. Gotthardt, C. M. Weisshuhn und K. Dörhöfer, Chem. Ber. **111**, 3336 (1978).
- 5) M. Hamaguchi und T. Ibata, Tetrahedron Lett. **1974**, 4475; Chem. Lett. **1975**, 499.
- 6) T. Ibata, M. Hamaguchi und H. Kiyohara, Chem. Lett. **1975**, 21.
- 7) M. Hamaguchi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 247.
- 8) H. Gotthardt und F. Reiter, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 650.
- 9) K. T. Potts und D. N. Roy, Chem. Commun. **1968**, 1061.
- 10) H. Gotthardt und C. M. Weisshuhn, Chem. Ber. **111**, 2021 (1978).
- 11) R. Sustmann, Tetrahedron Lett. **1971**, 2717; Pure Appl. Chem. **40**, 569 (1974).
- 12) W. C. Herndon, Chem. Rev. **72**, 157 (1972); Fortschr. Chem. Forsch. **46**, 141 (1974).
- 13) K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8953 (1972); Acc. Chem. Res. **8**, 361 (1975).
- 14) K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke jr., R. W. Strozier und J. K. George, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7287 (1973).
- 15) K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts und L. J. Luskus, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7301 (1973).
- 16) J. Bastide, N. El Ghandour und O. Henri-Rousseau, Tetrahedron Lett. **1972**, 4225; Bull. Soc. Chim. Fr. **1973**, 2290.
- 17) J. Bastide und O. Henri-Rousseau, Bull. Soc. Chim. Fr. **1973**, 2294.
- 18) R. Huisgen, J. Org. Chem. **41**, 403 (1976).
- 19) K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4092 (1973).
- 20) R. Huisgen, H.-U. Reissig und H. Huber, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3647 (1979).

[50/84]