

**184. Langsame Inversion am pyramidal gebundenen Stickstoff:
Isolierung und Epimerisierung diastereomerer N-Methoxy-
3,3-di-methoxycarbonyl-5-cyan-1, 2-oxazolidine**

(Vorläufige Mitteilung¹⁾)

von K. Müller und A. Eschenmoser

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

(23. VII. 69)

Summary. Two crystalline diastereomeric N-methoxy-3,3-di-methoxycarbonyl-5-cyano-1, 2-oxazolidines (II and III) have been isolated. The pyramidal arrangement at the respective nitrogen atoms does not invert at room temperature. The ARRHENIUS activation energy for the epimerization of the thermodynamically less stable isomer to the more stable one in bromoform solution is $29,2 \pm 0,5$ kcal/Mol ($\log A = 14,2 \pm 0,3$).

Vor zwei Jahren ist für den Strukturtyp der N-Chloraziridine von BROIS [1] und unabhängig in unserem Laboratorium [2] ein altes Ziel der klassischen Stereochemie erreicht worden, nämlich die präparative Isolierung stereoisomerer Formen bei Raumtemperatur langsam invertierender Amine. Gleicher gelang MANNSCRECK und Mitarbeitern [3] für den Strukturtyp der Diaziridine und Oxaziridine [3b], und BOYD [4] sowie MONTANARI und Mitarbeiter [5] konnten zeigen, dass Oxaziridine mit Stickstoff als einzigm Chiralitätszentrum in optisch aktiver Form isolierbar sind. Bemerkenswerterweise verkörpern alle diese Strukturtypen gespannte Dreiringamine. Dies entspricht einer alten [6], in neuerer Zeit zuerst von ROBERTS [7] sowie von GUTOWSKY [8] wieder aufgegriffenen und durch NMR.-Studien an N-Alkylaziridinen bestärkten Vermutung, dass langsame Inversion am pyramidal gebundenen Stickstoff am ehesten im « $\begin{array}{c} \diagup \\ C=N \\ \diagdown \end{array}$ -ähnlichen» Aziridinsystem zu finden sei. Heute lässt sich aus der Gesamtheit der bisher präparativ²⁾, NMR.-spektroskopisch³⁾ und theoretisch [19] erfassten Inversionsbarrieren von Aminen die Bilanz ziehen, dass vor allem auch direkt an Stickstoff gebundene, gesättigte Heteroatome mit freien Elektronenpaaren die Inversionsbarriere erhöhen. Eine neue und drastische Illustration dieser Tatsache gibt die hier in vorläufiger Form mitgeteilte Diastereomerie der N-Methoxy-3,3-di-methoxycarbonyl-5-cyan-1, 2-oxazolidine II und III. Mit der präparativen Isolierung dieser Diastereomeren ist erstmals der Fall einer bei Raumtemperatur bestehenden Stickstoffinversions-Isomerie aufgefunden, wo das Stickstoffatom weder Glied eines gespannten Dreirings ist, noch in seiner Inversion geometrisch behindert wird^{3a)}. Das Sche-

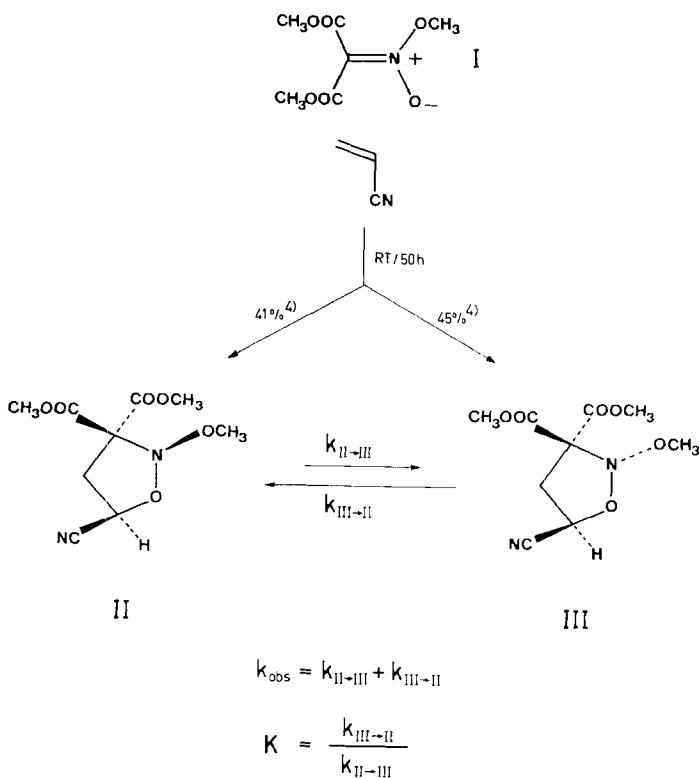
¹⁾ Eine ausführliche Publikation soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

²⁾ Siehe [1–5] und [9]; vgl. auch die Untersuchungen über die *syn-anti*-Isomerisierung von Ketiminderivaten [10].

³⁾ Oxaziridine [11], Diaziridine [12], N-Halo-aziridine [13], N-Amino-aziridine [14], Hydroxylaminderivate [15], Sulfenylaminderivate [16], N, N-Difluoramine [17], Verschiedene [18].

^{3a)} Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. auch die in Chem. Commun. erscheinende Arbeit von V. RAUTENSTRAUCH über *syn*- und *anti*-7-Chlor-7-aza-benzonorbornadiene.

Schema I



ma 1 und die Tabellen 1 und 2 geben eine Übersicht über die experimentellen Resultate.

Der durch Methylierung von Nitromalonsäure-dimethylester mit Diazomethan leicht zugängliche Nitronester I bildet in Acrylonitril als Lösungsmittel bei Raumtemperatur ein Reaktionsprodukt, aus welchem sich durch gezielte Chromatographie an Silicagel die beiden chromatographisch sich sehr ähnlich verhaltenden, kristallisierten, diastereomeren 1,2-Oxazolidin-Derivate II (Smp. 114°) und III (Smp. 55°) in Ausbeuten⁴⁾ von 41 bzw. 45% gewinnen lassen. Die Reaktion ist formal eine 1,3-dipolare Addition von Olefin-derivaten an Nitronester; dieser Reaktionstyp ist ab 1964 von TARTAKOVSKII *et al.* [20] an vielen Beispielen untersucht worden. Wie uns erst nach Durchführung der eigenen Experimente bekannt wurde, ist sogar die gleiche Umsetzung (Nitronester I mit Acrylonitril) jüngst auch von TARTAKOVSKII *et al.* [21] selbst durchgeführt worden; doch isolierten diese Autoren in 41% Ausbeute nur ein einziges, bei 107,5° schmelzendes Produkt, welchem sie die Struktur des N-Methoxy-3,3-dimethoxycarbonyl-5-cyan-1,2-oxazolidins (II ≡ III) zuschrieben.

⁴⁾ Gesamtausbeuten an dünnenschichtchromatographisch einheitlichen Chromatogrammfractionen nach wiederholter Chromatographie der Mischfraktionen (Silicagel MERCK, 0,2–0,05 mm, Äther-CH2Cl2-Pentan 1:3:3).

Tabelle 1. Spektroskopische und analytische Eigenschaften der Diastereomeren II und III

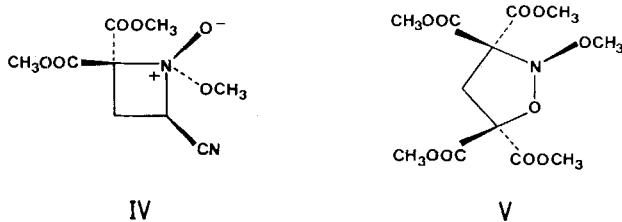
	II	III
Smp. (nicht korrig.)	114–114,5° (aus Äther bei Raumtemp.)	55–55,5° (aus Äther bei –25°)
C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₆ gef.	C 43,96/H 5,01/N 11,39%	C 44,16/H 4,98/N 11,46%
Mol.-Gew. gef. in	246	245
CH ₂ Cl ₂		
UV. (C ₆ H ₅ OH)	$\epsilon_{220\text{ nm}}$ ca. 250	$\epsilon_{220\text{ nm}}$ ca. 350
IR. (CHCl ₃)	2245 ^w , 975 (s) ^{ww} , 957 ^w , 934 ^w , 915 ^w , 890 ^{ww} , 852 ^w , 822 ^w cm ⁻¹ ⁵)	2255 ^{ww} , 976 ^{ww} , 954 ^w , 942 ^w , 920 (s) ^w , 907 ^w , 888 ^w , 863 ^w , 827 ^w cm ⁻¹ ⁵)
NMR. (CDBr ₃ /ca. 30°)	$\delta = 3,77/3,84/3,86$ (3 s/jc 3 H) ppm, $A BX$ -Signalsystem δ_A 3,29/ δ_B 3,38 (Σ 2 H)/ δ_X 5,03 (1 H) ppm, $ J_{AB} = 13,2 J_{AX} = 9,7 J_{BX} =$ 6,0 Hz	$\delta = 3,72/3,88/3,93$ (3 s/jc 3 H) ppm, $A BX$ -Signalsystem δ_A 3,02/ δ_B 3,37 (Σ 2 H)/ δ_X 5,08 (1 H) ppm, $ J_{AB} = 13,5 J_{AX} = 4,3 J_{BX} =$ 10,5 Hz
MS. (ca. 70°)	244 (8%/ M^+), 229 (1%/-CH ₃), 213 (1%/-CH ₃ O), 186 (4%), 185 (41%/-COOCH ₃), 184 (2%), 183 (21%/-CH ₃ NO ₂), 169 (5%/ C ₇ H ₉ N ₂ O ₃ = M^+ - CH ₃ O - CO ₂ / metastabiles Ion 134,5), usw.; Basis-Pik 59 (100%)	Identisch mit MS. von II mit Ausnahme geringer Intensitäts- unterschiede
Rf-Wert (Silicagel G/Äther- Pentan-CH ₂ Cl ₂ 1:3:3) ⁶)	ca. 0,5	ca. 0,55

Tabelle 2. Kinetische Daten des Epimerisierungsgleichgewichts II \rightleftharpoons III

a) Spezifische Epimerisierungs- geschwindigkeiten:	$k_{obs} = 1,69 \pm 0,047 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (29,3° \pm 1°C/in CDCl ₃) 1,97 \pm 0,06 ⁸) $\cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (100,5° \pm 1°C/in CDBr ₃)
b) Halbwertzeiten:	47 \pm 1 Tage (29,3° \pm 1°/in CDCl ₃) 5,9 \pm 0,2 min (100,5° \pm 1°/in CDBr ₃)
c) Gleichgewichtskonstanten:	$K = 3,76$ (29,3° \pm 1°/in CDCl ₃) ⁹) 2,40 (100,5° \pm 1°/in CDBr ₃) ¹⁰)
d) ARRHENIUS-Aktivierungs- parameter ¹¹ :	$\Delta E^*_{III \rightarrow II} = 29,2 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$ $\log A_{III \rightarrow II} = 14,2 \pm 0,3$ $\Delta E^*_{II \rightarrow III} = 29,7 \pm 0,8 \text{ kcal/Mol}$ $\log A_{II \rightarrow III} = 14,1 \pm 0,5$

- ⁵) Nur jene Bandenbereiche sind aufgeführt, in welchen sich die IR.-Spektren der beiden Isomeren deutlich unterscheiden. In 20 weiteren Banden (u. a. intensive Carbonylbande bei 1755 cm⁻¹) sind die IR.-Spektren praktisch gleich.
- ⁶) Mit Äther oder CH₂Cl₂ als alleinige Laufmittel ist keine Trennung von II und III erreichbar.
- ⁷) Standardabweichung aus 6 NMR.-spektroskopischen Konzentrationsmessungen zwischen 100% und 81% III durch Auswertung der Methoxysignale bei 3,69 ppm (III) und 3,77 ppm (II) (VARIAN HA 100, Spektraldehnung 50 Hz).
- ⁸) Standardabweichung aus 26 NMR.-spektroskopischen Konzentrationsmessungen zwischen 100% und 33% III durch Auswertung der Methoxysignale bei 3,72 ppm (III) und 3,80 ppm (II) (VARIAN A 60, Spektraldehnung 100 Hz).
- ⁹) NMR.-spektroskopisch beobachtet in säurekatalysiert eingestelltem Gleichgewicht.
- ¹⁰) NMR.-spektroskopisch beobachtet ab ca. 8 Halbwertzeiten der Epimerisierung III \rightarrow (III + II).
- ¹¹) Standardabweichungen aus fünf NMR.-spektroskopisch verfolgten kinetischen Messreihen III \rightarrow (III + II) in CDBr₃ bei folgenden Temperaturen: 51,5/75,5/86,5/92,5 und 100,5° \pm 1°C. Konzentrationen [II + III] = 0,5–0,6 Mol/l.

Die analytischen und spektroskopischen Daten der beiden von uns isolierten Addukte sind untereinander sehr ähnlich und mit der Strukturzuordnung *cis*- und *trans*-N-Methoxy-3,3-di-methoxycarbonyl-5-cyan-1,2-oxazolidin (II und III) zwanglos vereinbar. Für sich vermögen diese Daten allerdings den Konstitutionstyp IV nicht auszuschliessen¹²⁾. Ein dementsprechender Additionsverlauf ist zwar unseres Wissens bisher nie beobachtet worden, doch ist er mechanistisch zumindest formal möglich. Er operiert indessen mit Sicherheit *nicht* in der strukturanalogen, eignen zur Beleuchtung dieser Frage durchgeführten Addition von Methylenmalonsäure-dimethylester an den Nitronester I: das dabei gewonnene Addukt C₁₂H₁₇NO₁₀¹³⁾ entspricht einer normalen 1,3-dipolaren Addition [25], denn im NMR.-Spektrum der Verbindung sind alle fünf der Konstitution V zugehörigen Methoxygruppen als getrennte Singlettsignale sichtbar (das entsprechende Vierring-Addukt wäre achiral). Die Konstitution des tiefer schmelzenden Isomeren III (Smp. 55°) der Acrylonitriladdition haben schliesslich DOBLER, DUNITZ & HAWLEY in nachstehender Mitteilung [26] röntgenographisch bewiesen; ihre Resultate sind gleichzeitig auch die einzige solide Grundlage für die Zuordnung der Konfiguration¹⁴⁾.



IV

V

0,5–0,6 M Lösungen von Gleichgewichtsgemischen der beiden Isomeren II und III in CDBr₃ sind bei 100,5° mindestens eine Stunde und z. B. bei 51,5° zehn Tage lang stabil; in den NMR.-Spektren finden sich keine Anzeichen einer Fremdproduktbildung. Das energiereichere Isomere III in CDBr₃-Lösung geht im Temperaturbereich 50° bis 100°C sauber in Gleichgewichtsgemische (II + III) über; die Äquilibrierung folgt klar dem Zeitgesetz 1. Ordnung:

$$-\frac{d[III]}{dt} = (k_{III \rightarrow II} + k_{II \rightarrow III}) \cdot [III] - k_{II \rightarrow III} [III + II].$$

- ¹²⁾ Für eine Aminoxid-Struktur wären eine intensive Bande um 960 cm⁻¹ im IR.-Spektrum [22] und ein (M⁺ – 16)-Signal im Massenspektrum [23] zu erwarten. Beides wird in den Spektren der isomeren Addukte nicht beobachtet. Die Stellung der Cyangruppe ergibt sich hingegen eindeutig aus dem NMR.-Spektrum (X-Teil des ABX-Signalsystems bei 5,03 bzw. 5,08 ppm).
- ¹³⁾ Nitronester I + Methylenmalonsäure-dimethylester [24] als Lösungsmittel bei Raumtemperatur, 64 Std. → ca. 80% V nach Chromatographie an Silicagel (Äther-CH₂Cl₂-Pentan 3:1:2), Smp. 80–81° (Nadeln) bzw. 86–87° (Klötzchen). NMR.-Spektrum: δ = 3,68/3,78/3,80/3,81/3,82 ppm (5 s/je 3 H), AB-Signalsystem δ_A 3,38/δ_B 3,77 ppm (je 1 H), |J_{AB}| = 13,7 Hz, in CDCl₃; keine Koaleszenz des AB-Signalsystems in CDBr₃ bei 96° (VARIAN HA 100, Spektrendehnung 100 Hz).
- ¹⁴⁾ Die Zuordnung der Struktur II für das bei 114° schmelzende Isomere beruht zur Zeit noch auf dem Vergleich der in den Tabellen 1 und 2 wiedergegebenen Daten. Eine unabhängige röntgenanalytische Strukturbestimmung für dieses Isomere ist durch Dr. M. DOBLER, Dr. D. HAWLEY und Prof. J. D. DUNITZ (ETH) im Gange.

Die gleichen Gleichgewichtsgemische werden bei den entsprechenden Temperaturen auch vom energieärmeren Isomeren II her erreicht. Bei Raumtemperatur verläuft die Isomerisierung sehr langsam (berechnete Halbwertszeit bei $29^\circ = 47$ Tage, vgl. die kinetischen Daten in Tabelle 2).

Was im Grunde für alle bisher präparativ isolierten, konstitutionell doch eher exotischen Stickstoffinversions-Isomeren gilt [3b], trifft auch hier zu: Die Auffassung der Epimerisierung $\text{II} \rightarrow \text{III}$ als klassische Inversion [27] am Stickstoff ist eine (gute) Hypothese; intramolekular-dissoziative Epimerisierungsmechanismen sind durch die bisherigen experimentellen Daten grundsätzlich nicht auszuschliessen. Die ARRHENIUS-Aktivierungsenergie von rund 29 kcal/Mol ist demnach zumindest ein Minimalwert für den Inversionsvorgang. Am instruktivsten ist wohl die Gegenüberstellung dieses Wertes¹⁵⁾ mit einem entsprechenden Aktivierungsparameter des unsubstituierten, bei Raumtemperatur rasch invertierenden N-Methyl-1,2-oxazolidins, wofür kürzlich RIDELL, LEHN & WAGNER [15b] auf Grund einer NMR.-Koaleszenz-Analyse einen ΔG^* -Wert von $15,6 \pm 0,5$ kcal/Mol (in CDCl_3 ; 45°) angegeben haben. Die Signifikanz dieses Vergleiches bezüglich der vorrangig interessierenden Frage nach dem inhärenten Unterschied der Inversionsbarrieren von $(\text{O}-\overset{\text{N}}{\underset{\text{C}}{\text{---}}}(\text{CH}_3)-$ und $(\text{O}-\overset{\text{N}}{\underset{\text{C}}{\text{---}}}(\text{OCH}_3)-$ -Systemen wird vor allem durch die geminalen Methoxycarbonylgruppen im Diastereomerenpaar II/III beeinträchtigt; die aus der röntgenographischen Strukturanalyse [26] hervorgehende Molekelgeometrie schliesst u.a. die Möglichkeit einer den pyramidalen Grundzustand stabilisierenden ($n \rightarrow \pi^*$)-Wechselwirkung zwischen der N gebundenen Methoxygruppe und der cis-ständigen Carbonylgruppe nicht aus. Dennoch drängt sich die Vermutung auf, dass sich der Stickstoff in N,N-Dialkoxy-alkylaminen generell als ein bei Raumtemperatur stabiles Chiralitäts-, bzw. Prochiralitäts-Zentrum verhält; viele der von TARTAKOVSKII *et al.* [20] [21] beschriebenen Nitronester-Addukte harren einer diesbezüglichen Prüfung.

Der Vorgang der Inversion pyramidaler Moleküle gehört zu den strukturell einfachsten intramolekularen Reaktionsprozessen; die beobachtbaren Aktivierungsparameter beziehen sich auf Strukturzustände identischer Konstitution. Die rechnerische Erfassung der Inversionsbarrieren von Aminen scheint denn auch neuerdings auf verschiedenen Ebenen der Theorie in den Bereich des Möglichen gerückt zu sein [19]. Trotzdem sind im Hinblick auf das Problem der Synthese konstitutionell neuer Typen langsam invertierender Amine naive Leitkonzepte nützlich, welche

a) die Energiebarriere der Inversion in Beiträge faktorisieren, deren Gang bei Konstitutionsänderungen qualitativ durchsichtig ist, und

b) sich begrifflich in den Rahmen gängiger, qualitativer Strukturmodelle der organischen Chemie einfügen.

Ein solches, naturgemäß vereinfachendes Leitkonzept kann in Begriffen des LC-Hybrid-A0-Modells wie folgt lauten¹⁶⁾:

1. Die Inversionsbarriere der Amine reflektiert die ($\text{sp}^x \rightarrow p$)-Promotionsenergie des nichtbindenden Stickstoffelektronenpaares beim Übergang vom pyramidalen

¹⁵⁾ Aus den bei 5 Temperaturen¹¹⁾ ermittelten spezifischen Geschwindigkeiten $k_{\text{III} \rightarrow \text{II}}$ der Epimerisierung $\text{III} \rightarrow (\text{II} + \text{III})$ berechnen sich ΔG^* -Werte zwischen 27,2 (51,5°) und 26,9 kcal/Mol (100,5°).

¹⁶⁾ Faktorisierungen dieser Art wurden schon verschiedentlich diskutiert, vgl. z.B. [28], [15a], [19b], [2] und vor allem [32a]. Über eine alternative Betrachtungsweise vgl. GILLESPIE [29].

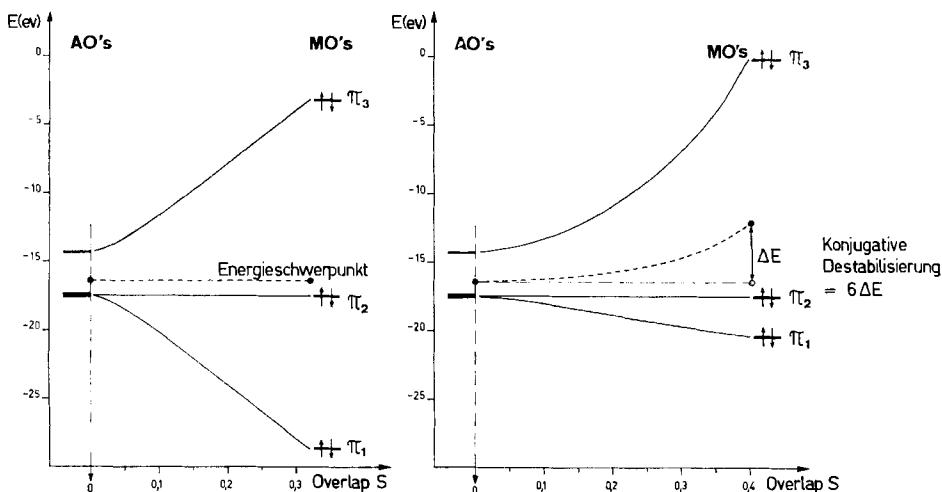
Grundzustand in den planaren Inversionsübergangszustand, d.h. diese Promotionsenergie dominiert über eine Abnahme der Ligandrepulsionen und eine Senkung der σ -Elektronen-Energien. Liganden, welche einen erhöhten s-Charakter des nichtbindenden Stickstoff-AO's erlauben, sollten die Inversionsbarriere erhöhen, und umgekehrt¹⁷⁾.

2. Von zwei σ -Bindungen eines Zentralatoms beansprucht jene zum elektronegativeren Liganden einen geringeren Anteil am s-Orbital des Zentralatoms (WALSH-BENT'sche Regel [31] [32]). Höhere Ligand-Elektronegativität bei Aminen ermöglicht deshalb einen entsprechend höheren s-Charakter des nichtbindenden Stickstofforbitals [32a]¹⁸⁾ (ein freies Elektronenpaar entspricht formal dem bindenden Elektronenpaar einer σ -Bindung zu einem Phantomliganden der Elektronegativität null¹⁹⁾).

3. Benachbarte freie Elektronenpaare von Stickstoff- und Ligandatomen stehen in *destabilisierender π -Wechselwirkung* zueinander. Gemäss dem für *total besetzte MO*-Systeme gültigen «Prinzip der *minimalen Überlappung*» erreicht diese *konjugative Destabilisierung* ihr Maximum im Inversionsübergangszustand.

Der letztgenannte, vielfach mit «lone pair repulsion» in Zusammenhang gebrachte Effekt, entspricht vorab der Aussage von Einelektron-MO-Modellen, sofern diese das Overlapintegral nicht vernachlässigen [33]. Das Schema 2, das Rechnungen des einen von uns (K. M.) illustriert, erläutert qualitativ diesen Anteil der konjugativen Destabilisierung für den hier interessierenden Fall eines ($-\ddot{O}-\ddot{N}-\ddot{O}-$)-3-Zentren-6-Elektro-

Schema 2



- ¹⁷⁾ Das WALSH'sche Modell des Aziridins verweist das freie Stickstoffelektronenpaar in ein sp^2 -Orbital [30] (vgl. das klassische Argument der ($>\text{C}=\text{N}\swarrow$)-Ähnlichkeit).
- ¹⁸⁾ Ein gegebener Ligand ist gegenüber Kohlenstoff elektronegativer als gegenüber Stickstoff. Für sich allein würde demnach die WALSH-BENT'sche Regel einem freien Carbanion eine höhere Inversionsbarriere zuschreiben als einem analog gebautem Amin, in Übereinstimmung mit (und nicht im Gegensatz zu) rechnerischen Ergebnissen von DEWAR & SHANSHAL [19d; Anmerkung 5].
- ¹⁹⁾ ... und ein unbesetztes Zentralatom-AO dem antibindenden σ^* -Orbital einer σ -Bindung zu einem Phantomliganden der Elektronegativität unendlich.

nen- π -Systems. Ein Mehrelektronen-Modell, das auch die Elektronenrepulsion berücksichtigte, würde vermutlich die Aussage des Schemas 2 verstärken.

Die Diagramme 2a und 2b korrelieren die Lage der π -Niveaus eines symmetrischen (-O-N-O-) Systems mit wachsendem π -Overlap S zwischen Stickstoff- und Sauerstoff- p -Orbitalen. Beiden Korrelationen gemeinsam ist die Tatsache, dass einerseits die Lage des antisymmetrischen MO's π_2 ($1/1/2 (\phi_{01} - \phi_{02})$) aus Symmetriegründen unverändert bleibt, während andererseits mit zunehmendem Overlap das untere MO π_1 gesenkt, und das obere MO π_3 angehoben wird. In der einfachsten Form der HÜCKEL-Rechnung (Diagr. 2a) wird zur Lösung der Säkulardeterminanten $\| H_{ij} - S_{ij} \cdot \epsilon \| = 0^{20}$ das Overlapintegral S_{ij} vernachlässigt. Dadurch spalten sich die Niveaus π_1 und π_3 symmetrisch auf; der Energieschwerpunkt bleibt demzufolge im gesamten Diagrammbereich konstant. Im Gegensatz dazu spalten sich π_1 und π_3 bei Berücksichtigung des Overlapintegrals (Diagr. 2b) in asymmetrischer Weise auf, wobei π_3 stärker gehoben als π_1 gesenkt wird. Dieser Effekt bewirkt ein wachsendes Anheben des Energieschwerpunktes mit zunehmendem Overlap, d.h. bei Totalbesetzung aller drei π -MO's, eine mit zunehmendem Overlap steigende konjugative Destabilisierung.

Die Aussage des Diagramms 2b betrifft den Inversionsvorgang am Stickstoff eines (-Ö-Ñ-Ö)-Systems insofern, als auf dem Wege zum planaren Inversionsübergangszustand der π -Anteil des Overlaps (ebenso wie das Gesamtoverlap) zunimmt²¹⁾. Ein 3-Zentren-6-Elektronen- π -System sollte dem Prinzip der *minimalen* Überlappung ebenso folgen, wie dies ein 3-Zentren-4-Elektronen- π -System bezüglich des Prinzips der *maximalen* Überlappung tut.

Wir danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. J. BROIS, J. Amer. chem. Soc. 90, 508 (1968).
- [2] DOROTHEE FELIX & A. ESCHENMOSER, Angew. Chem. 80, 197 (1968); *ibid.*, Int. Ed. 7, 224 (1968).
- [3] a) A. MANSCHRECK & W. SEITZ, Angew. Chem. 81, 224 (1969); *ibid.*, Int. Ed. 8, 212 (1969);
b) A. MANSCHRECK, J. LINSS & W. SEITZ, Liebigs Ann. Chem. (im Druck).
- [4] D. R. BOYD, Tetrahedron Letters 1968, 4561.
- [5] F. MONTANARI, I. MORETTI & G. TORRE, Chem. Commun. 1968, 1694.
- [6] Vgl. z. B. P. MAITLAND, Annu. Rep. Progr. Chem. 36, 239 (1939); J. F. KINCAID & F. C. HENRIQUES, J. Amer. chem. Soc. 62, 1474 (1940).
- [7] A. T. BOTTINI & J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. 80, 5203 (1958); M. JAUTELAT & J. D. ROBERTS, *ibid.* 91, 642 (1968).
- [8] H. S. GUTOWSKY, Ann. N. Y. Acad. Sci. 70, 786 (1958).
- [9] R. G. KOSTYANOVSKY & Z. E. SAMOJLOWA, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1969, 727.
- [10] D. CURTIN, E. J. GRUBBS & C. G. McCARTY, J. Amer. chem. Soc. 88, 2775 (1966); D. WURMB-GERLICH, F. VÖGTLÉ, A. MANSCHRECK & H. A. STAAB, Liebigs Ann. Chem. 708, 36 (1967).
- [11] W. D. EMMONS, J. Amer. chem. Soc. 79, 5739 (1957); vgl. auch Anmerkungen in [12] und [13a].
- [12] A. MANSCHRECK, R. RADEGLIA, E. GRÜNDEMANN & R. OHME, Chem. Ber. 100, 1778 (1967).

²⁰⁾ Den Rechnungen liegt folgender Parametersatz zu Grunde: $H_{NN} = -14,3$ eV, $H_{OO} = -17,5$ eV [34]; die Wechselwirkungsenergie zwischen Sauerstoff und Stickstoff wurde proportional zum Overlap S gesetzt, $H_{NO} = k (H_{NN} + H_{OO}) 2 \cdot S$ mit $k = 1,75$ [35], während die Sauerstoffatome als zueinander wechselwirkungsfrei angenommen wurden.

²¹⁾ Die Charakteristik des Diagramms 2b betrifft naturgemäß z. B. auch Overlap-Änderungen, welche entsprechende Rotationen um die Bindungssachse σ -gebundener Heteroatome begleiten; in diesem Zusammenhang werden vermutlich die durch RÖNTGEN-Analyse zu ermittelnden Konformationen der Diastereomeren II und III aufschlussreich sein.

- [13] a) S. J. BROIS, J. Amer. chem. Soc. 90, 506 (1968); b) J. M. LEHN & J. WAGNER, Chem. Commun. 1968, 148; c) R. G. KOSTYANOVSKY, I. I. TCHERVIN & O. A. PASHIN, Izwest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1968, 1423.
- [14] a) R. S. ATKINSON, Chem. Commun. 1968, 676; b) S. J. BROIS, Tetrahedron Letters 1968, 5997²²⁾.
- [15] a) D. L. GRIFFITH & J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. 87, 4089 (1965); b) F. G. RIDDEL, J. M. LEHN & J. WAGNER, Chem. Commun. 1968, 1403.
- [16] a) M. RABAN, F. B. JONES JR. & G. W. J. KENNEY JR., Tetrahedron Letters 1968, 5055; b) J. M. LEHN & J. WAGNER, Chem. Commun. 1968, 1298; c) M. RABAN, G. W. J. KENNEY JR., J. M. MOLDOWAN & F. B. JONES JR., J. Amer. chem. Soc. 90, 2985 (1968).
- [17] F. A. JOHNSON, C. HANEY & T. E. STEVENS, J. org. Chemistry 32, 466 (1967); R. C. PETRY, C. O. PARKER, F. A. JOHNSON, T. E. STEVENS & J. P. FREEMAN, *ibid.* 32, 1534 (1967); J. P. FREEMAN, W. H. GRAHAM & C. O. PARKER, J. Amer. chem. Soc. 90, 121 (1968); SHARON K. BRAUMAN & MARION E. HILL, J. org. Chemistry 1969 (im Druck).
- [18] J. B. LAMBERT & W. L. OLIVER JR., Tetrahedron Letters 1968, 6187; J. LEE & K. G. ORRELL, Trans. Farad. Soc. 61, 2342 (1965); E. FAHR, W. FISCHER, A. JUNG, L. SAUER & A. MANN-SCHRECK, Tetrahedron Letters 1967, 161; J. E. ANDERSON & J. M. LEHN, Bull. Soc. chim. France 1966, 2402, und J. Amer. chem. Soc. 89, 81 (1967); E. L. ALLRED, C. L. ANDERSON, R. L. MILLER & A. L. JOHNSON, Tetrahedron Letters 1967, 525.
- [19] a) G. W. KOEPLI, D. S. SAGATYS, G. S. KRISHNAMURTHY & S. I. MILLER, J. Amer. chem. Soc. 89, 3396 (1967); b) J. M. LEHN & B. MUNSCH, Theor. chim. Acta 7/2, 91 (1968); A. VEILLARD, J. M. LEHN & B. MUNSCH, *ibid.* 9, 275 (1968); c) J. M. LEHN, B. MUNSCH, Ph. MILLIE & A. VEILLARD, *ibid.* 13, 313 (1969); d) M. J. S. DEWAR & M. SHANSHAL, J. Amer. chem. Soc. 91, 3654 (1969).
- [20] V. A. TARTAKOVSKII, I. E. CHLENOV, S. S. SMAGIN & S. S. NOVIKOV, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1964, 583, und nachfolgende Arbeiten; vgl. Chem. Abstr. 61, 4335e (1964); ferner *ibid.* 62, 14646f; 63, 594f; 64, 2079e, 17567e; 66, 64799n, 75940c, 104460d, 115635r; 67, 32625g, 53206m, 100039w, 100042s; 68, 95734h, 95738n, 95740g; 69, 70842z, 70, 106598r (1969).
- [21] V. A. TARTAKOVSKII, I. A. SAVOST'YANOVA & S. S. NOVIKOV, Zh. org. Khim. 4 (2), 240 (1968); vgl. Chem. Abstr. 68, 95738n (1968).
- [22] R. MATTHIES-NOËL, R. WOLF & F. GALLAIS, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 242, 1873 (1956).
- [23] D. THOMAS, H. ACHENBACH & K. BIEMANN, J. Amer. chem. Soc. 88, 3423 (1966), und weitere Lit. daselbst.
- [24] H. MEERWEIN & W. SCHÜRMANN, Liebigs Ann. Chem. 398, 196 (1913).
- [25] R. HUISGEN, Angew. Chem. 75, 604, 742 (1963).
- [26] M. DOBLER, J. D. DUNITZ & D. HAWLEY, Helv. 52, 1831 (1969).
- [27] J. MEISENHEIMER, L. ANGERMANN, O. FINN & E. VIEWEG, Ber. deutsch. chem. Ges. 57, 1744 (1924).
- [28] F. A. L. ANET, R. D. TREPKA & D. J. CRAM, J. Amer. chem. Soc. 89, 357 (1967).
- [29] R. J. GILLESPIE, J. chem. Educat. 40, 295 (1963), und Angew. Chem. 79, 885 (1967).
- [30] a) A. D. WALSH, Trans. Farad. Soc. 45, 179 (1949); b) M. K. KEMP & W. H. FLYGARE, J. Amer. chem. Soc. 90, 6267 (1968).
- [31] A. D. WALSH, Discuss. Farad. Soc. 2, 18 (1947).
- [32] a) H. A. BENT, Chem. Reviews. 61, 275, 290 (1961); b) vgl. hiezu C. TRINDLE & O. SINANOĞLU, J. Amer. chem. Soc. 91, 853 (1969).
- [33] Vgl. z. B. L. S. BARTELL, J. chem. Educat. 45, 754 (1968); R. S. MULLIKEN, J. Amer. chem. Soc. 72, 4493 (1950); J. physic. Chemistry 56, 295 (1952).
- [34] H. A. SKINNER & H. O. PRITCHARD, Trans. Farad. Soc. 49, 1254 (1953).
- [35] R. HOFFMANN, J. chem. Physics 39, 1397 (1963).

²²⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. auch S. A. GILLER, A. W. JEREJEV, M. J. LIDAK & W. A. PESTUNOVITSCH, "Chemie der heterocyclischen Verbindungen" (russisch), p. 815, 1968; sowie H. PAULSEN & W. GROVE, Ber. deutsch. chem. Ges., im Druck.