Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Dynamic Molecular Modelling. The Case of Rearranging Polycyclic C_8H_9 Cations*

Charles W. Jefford and Jiri Mareda, Department of Organic Chemistry, University of Geneva, CH-1211 Geneva 4, Switzerland
Jean-Jacques Combremont and Jacques Weber**, Laboratory of Computational Chemistry, University of Geneva, CH-1211 Geneva 4, Switzerland

Abstract

The rearrangement of C_8H_9 polycyclic carbocations is represented by an animated graphic display using a calligraphic system. The chief feature is the interactive and three-dimensional visualization of the real-time evolution of the complex process. The advantages offered by computer graphics over conventional techniques are discussed.

Introduction

Many problems dealing with structure and reactivity are best understood through their visualization. Fortunately, progress in computer graphics has been rapid in recent years [1]. Typical applications are molecular modelling [1a,2], drug design [1c,3], synthetic analysis [4], and the representation of best molecular geometries and their corresponding electronic properties [5]. A promising application is the three-dimensional display of the dynamic processes which a molecule may undergo on reaction. Conventional modelling usually deals with translation, rotation, adjustment of perspective and scale performed on frozen structures. In comparison, dynamic molecular modelling offers advantages being able to depict molecular wave functions [6], electronic densities [7], electrostatic potentials [8], molecular rearrangements and chemical reaction pathways [9], thereby providing a better understanding of mechanisms.

We have developed a program which permits the simultaneous display of rearranging structures and their associated energies. We use an interactive computer graphics system consisting of a PDP-11/60 minicomputer and a Vector General 3404 calligraphic display [10].

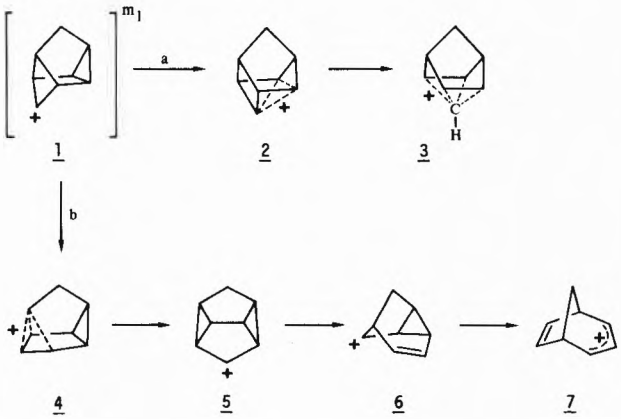
The rearrangement of polycyclic C_8H_9 cations

Although techniques for directly observing carbocations in solution have improved recently [11], the detailed geometry of not a single carbocation has been determined so far. However, molecular orbital calculations provide useful information on their geometries and physical chemical properties to a satisfactory degree of accuracy [12].

Semi-empirical MINDO/3 calculations [13] have been widely used for many types of carbocation, while *ab initio* calculations have been confined to isolated cases [14]. The minimum energy reaction path (MERP) connecting the members of a family of carbocations can also be computed by semi-empirical methods. Recently, the MERPs were calculated using MINDO/3 for a segment of the potential energy hypersurface connecting several C_8H_9 cations related to the cyclobutyl ion **1** [15]. The geometries, heats of formation, and charge distributions of selected products of **1** were also calculated. Without going into the details [15], it suffices to say that the final geometry of each cation was established by minimizing the energy as a function of all the geometric variables. Transition states were also identified by the method of *McIver* and *Komornicki* [16a]. Consequently, the MERP so obtained is calculated according to the MINDO/3 procedure, which means that any other path connecting cations will lie at a higher energy.

In contrast to this static description of individual ca-

Scheme 1:



* Received July 17, 1984
** Author to whom correspondence should be addressed

tions, we describe in the present communication how an animated representation of the rearrangement is performed and what the benefits are. First, the reader should be reminded that the cyclobutyl cation *1* can rearrange to generate two distinct families of carbocations [16]. Displacement of the cationic center in the m_1 plane (a, Scheme 1) gives rise to the trishomocyclopropenyl cation **2** and eventually the delocalized centrosymmetric species **3** in which the cyclopropane bond has interacted with the moving cationic center. This is a haptotropic process as several bonds are attached to the migrating terminus [17]. As a result the positive charge is delocalized between the four basal atoms and the CH fragment of the apex [14a, 18]. Alternatively, displacement of the cationic center in **1** in the opposite direction (b, Scheme 1), in the m_1 plane, creates a delocalized bicyclobutonium species **4** which subsequently departs from Cs symmetry to form the biscyclopropylcarbinyl cation **5** [19]. Further single bond migrations give the monocyclopropyl carbocation **6** and finally the bicyclo[3.2.1]octaidenyl cation **7** [20].

In addition to these two special cases the deformation of the central carbocation **1** can occur in other ways. Exploration of the hypersurface lying between various key cations would reveal a large number of MERPs connecting an equally large number of intermediates. Chemists would like to be able to examine each of these structures in turn and to evaluate their connectivity. In practice this is a monumental task if conventional methods are used. In order to assess the structural details of each polycyclic species it would be necessary to perform several plots for eacht point on the two-dimensional energy profile (Fig. 1). However, if three-dimensional dynamic representations are made instead using computer graphics, then the visual exploration of each point on the profile becomes easier and more revealing.

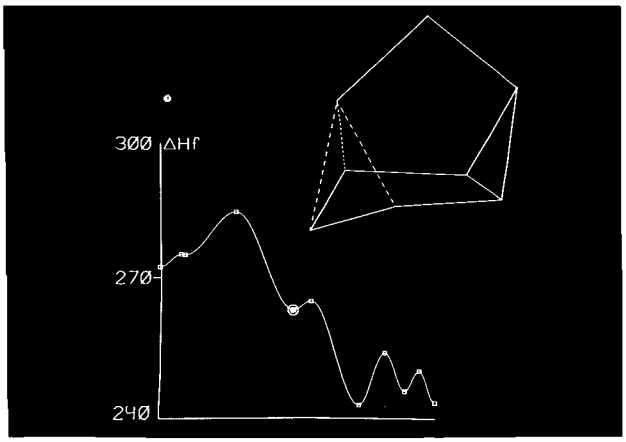


Fig. 1: The monitor is displaying the carbocation **4** while the cursor indicates its energy on the MERP.

Graphic representation of the dynamic process

One of the advantages of our computer graphics system is its ability to simulate animation by displaying rapidly consecutive frames. Successive molecular conformations derived from the MINDO/3 coordinate data base can be shown in three dimensions and in real time, while applying to the whole structure arbitrary combinations of rotation, translation, and adjustments of perspective and scale. As the user can control these transformations, he can examine at will details of the stereochemistry of the rearrangement. An important component missing from the animated display is the evolution of energies of the different structures. We have managed to synchronize the animated display with a cursor which moves over an idealized energy profile of the process corresponding to the appropriate conformation [15].

Our application program, written in FORTRAN for the host minicomputer, incorporates part of the data base previously obtained for the MERP which makes use of the relevant molecular geometries and the corresponding energies. The structural data base consists of three-dimensional atomic coordinates in a cartesian system which is standardized for all structures. To display a smooth and continuous dynamic process in real time requires arbitrary interpolations within a discrete set of points of the data base. For the structures themselves a linear interpolation scheme was suitable, whereas a cosine spline type interpolation had to be used for the energy curve owing to the alternance of extrema in the points of the data base.

The application program allows much interactivity. The user can select the speed required for the passage through the interpolation steps which usually takes a few minutes. Moreover, the reaction can be stopped by a key which also permits manipulation of the images displayed. It is possible to translate, rotate and enlarge any part of the picture, look structure and energy profiles independently (Fig. 2). This is useful for studying some of the more unusual, highly strained intermediates. During rearrangement, bonds longer than the standard C-C bond lengths such as two electron three center bonds are represented by dotted lines which vanish when the bond is actually broken (Figs. 1 and 2).

In summary, computer graphics have considerable potential for understanding reaction mechanisms and also for teaching complex rearrangements which are difficult to perceive otherwise. It is often difficult to see which bond breaks or forms in a particular step. Interactive computer graphics provides a visual dynamic model showing quantitatively the stereochemistry and energy change of each rearrangement step. Clearly, such an application is only available for users having physical access to a computer graphics facility of a similar configuration. However, once the information is recorded on videotape it then becomes a porta-

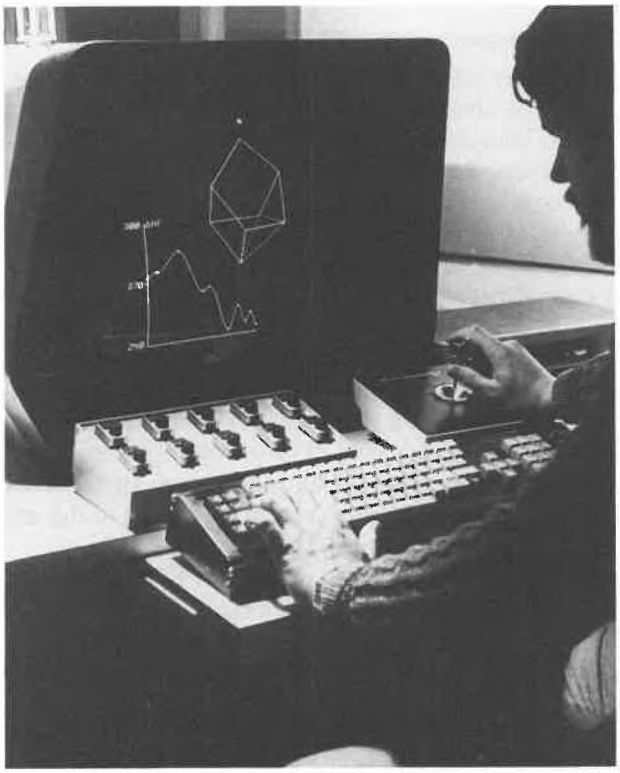


Fig. 2: Illustration of communication between user and the application program by manipulation of I/O devices (keyboard, joystick, and potentiometers).

ble teaching device which will make a vivid impact when compared to conventional pedagogical methods.

Acknowledgment

We wish to thank the Swiss National Science Foundation (grant No 2.615-0.82) for support of some of this work.

References

1 (a) *R. Langridge, T.E. Ferrin, I.D. Kuntz* und *M.L. Connolly:* Science, *211*, 661 (1981); (b) *R.J. Feldmann, D.H. Bing, B.C. Furie* and *B. Furie:* Proc. Nat. Acad. Sci. USA, *75*, 5409 (1978); (c) *G.M. Cole, E.F. Meyer, S.M. Swanson* and *W.G. Whites:* in «Computer-Assisted Drug Design», ed. E.C. Olson and R.E. Christoffersen, ACS Symp. Series *112*, 189 (1979); (d) *A.J. Morffew:* J. Mol. Graphics *1*, 17 (1983).

2 *G.M. Smith* and *P. Gund:* J. Chem. Inf. Comput. Sci. *18*, 207 (1980).

3 *P. Gund, J.D. Andose, J.B. Rhodes* and *G.M. Smith:* Science *208*, 1425 (1980).

4 *P. Gund, E.J. Grabowski, G.M. Smith, J.D. Andose* and *W.T. Wipke:* in «Computer-Assisted Drug Desing», ed. E.C. Olson and R.E. Christoffersen, ACS Symp. Series *112*, 527 (1979).

5 (a) *W.G. Richards* and *V. Sackwild:* Chem. Britain *18*, 635 (1982); (b) *P.K. Weiner, R. Langridge, J.M. Blaney, R. Schaefer* and *P.A. Kollman:* Proc. Nat. Acad. Sci. USA *79*, 3754 (1982); (c) *M. Roch, J.J. Combremont* and *J. Weber:* Chimia *36*, 154 (1982).

6 *W.L. Jorgensen* and *L. Salem:* «The Organic Chemist's Book of Orbitals», Academic Press, New York (1973).

7 *A. Streitwieser* and *P.M. Owens:* «Orbital and Electron Density Diagrams. An Application of Computer Graphics», McMillan, New York (1973).

8 *J.J. Kaufman, P.C. Hariharan, F.L. Tobin* and *C. Petrongolo:* in «Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials», ed. P. Politzer and D.G. Truhlar, p. 335, Plenum, New York (1981).

9 *J. Weber, M. Roch, J.J. Combremont, P. Vogel* and *P.A. Carrupt:* J. Mol. Struct. (Theochem.) *93*, 189 (1983); *J.J. Combremont, M. Roch* and *J. Weber:* Computer Graphics Forum *2*, 89 (1983).

10 *J. Weber, G. Bernardinelli, J.J. Combremont* and *M. Roch:* in «Proceedings of Eurographics 80», ed. C.E. Vandoni, p. 139, North-Holland, Amsterdam (1980).

11 *C.A. Yannoni, P.C. Myhre* and *V. Macho:* J. Am. Chem. Soc. *104*, 7380 (1982).

12 *L. Radom, D. Poppinger* and *R.C. Haddon:* «Carbonium Ions» *5*, ed. G.A. Olah and P.v.R. Schleyer, Interscience, New York, York (1976).

13 *R.C. Bingham, M.J.S. Dewar* and *D.H. Lo:* J. Am. Chem. Soc. *97*, 1285 (1975); *M.J.S. Dewar* and *H. Rzepa:* ibid. *99*, 7432 (1977); *C. Cone, M.J.S. Dewar* and *D. Lendman:* ibid. *99*, 372 (1977); *M.J.S. Dewar, R.C. Haddon, A. Komornicky* and *H. Rzepa:* ibid. *99*, 377 (1977); *M.J.S. Dewar* and *R.C. Haddon:* ibid. *95*, 5836 (1973); *W.L. Jorgensen:* ibid. *100*, 1049 (1978); *W.L. Jorgensen:* ibid. *100, 1511 (1978); W.L. Jorgensen:* ibid. *100*, 1057 (1978); *W.L. Jorgensen:* Tetrahedron Lett. *1976*, 3029; *W.L. Jorgensen:* J. Am. Chem. Soc. *98*, 6784 (1976); *W.L. Jorgensen:* ibid. *99*, 4272 (1977); *G.A. Olah, G. Asensio, H. Mayr* and *P.v.R. Schleyer:* ibid. *100*, 4347 (1978); *G.A. Olah, G.K. Surya Prakash, G. Liang, P.W. Westerman, K. Kunde, J. Chandrasekhar* and *P.v.R. Schleyer:* ibid *102*, 4485 (1980); *J. Chandrasekhar* and *P.v.R. Schleyer:* Tetrahedron Lett. *1979*, 4057.

14 (a) *J. Hehre and P.v.R. Schleyer:* J. Am. Chem. Soc. *95*, 5837 (1973); *H.-I. Köler* and *H. Lischka:* ibid. *101*, 3479 (1979); (b) *K. Raghavachari, R.A. Whiteside, J.A. Pople* and *P.v.R. Schleyer:* ibid. *103*, 5649 (1981); *G. Wenke* and *D. Lenoir:* Tetrahedron *35*, 489 (1979); *P.v.R. Schleyer, A.J. Kos* and *K. Raghavachari:* J. Chem. Soc., Chem. Commun. *1983*, 1296; *M. Yoshimine, A.D. McLean, B. Liu, D.J. De Frees, J.S. Binkley:* J. Am. Chem. Soc. *105*, 6185 (1983); *G. Wenke* and *D. Lenoir:* Tetrahedron Lett. *1979*, 2823.

15 *C.W. Jefford, J. Mareda, J.C. Perlberger* and *U. Burger:* J. Am. Chem. Soc. *101*, 1370 (1979); *J. Mareda:* Doctoral Thesis No 1989, University of Geneva, Geneva, Switzerland.

16 (a) *W. McIver* and *A. Komornicki:* Chem. Phys. Lett. *10*, 303 (1971). (b) For didactic reasons Scheme I starts with the cyclobutyl cation **1**. However, it is to be remembered that on the MINDO/3 energy surface the localized cation **1** corresponds to a transition state for rearrangement between delocalized cations **2** and **4** (see ref. 15).

17 *N.T. Nguyen Trong Ahn, M. Elian* and *R. Hoffmann:* J. Am. Chem. Soc. *100*, 110 (1978).

18 *A.V. Kemp-Jones, N. Nakamura* and *S. Masamune:* J. Chem. Soc., Chem. Commun. *1974*, 109; *H. Hogeveen* and *P.V. Kwant:* Acc. Chem. Res. *8*, 413 (1975); *W.-D. Stohrer* and *R. Hoffmann:* J. Am. Chem. Soc. *94*, 1661 (1972); *K. Morio* and *S. Masamune:* J. Chem. Lett. *1974*, 1107; *H. Kolmar, H.O. Smith* and *P.v.R. Schleyer:* J. Am. Chem. Soc. *95*, 5834 (1973).

19 *C.W. Jefford, S. Genevay-Höck, A. Delay, J. Mareda* and *U. Burger:* Tetrahedron Lett. *1979*, 2549; *C.W. Jefford* and *V. de los Heros:* ibid. *1980*, 913.

20 *A.F. Diaz, M. Sakai* and *S. Winstein:* J. Am. Chem. Soc. *92*, 7477 (1970); *E. Kaufmann, H. Mayr, J. Chandrasekhar* and *P.v.R. Schleyer:* ibid. *13*, 1375 (1981); *C.W. Jefford, J. Mareda, J.-P. Blaudzun* and *U. Burger:* Helv. Chim. Acta *65*, 2476 (1982).

Arylthio-substituierte Nitrilylide aus der Thermolyse von 4-Arylthio-3-oxazolin-5-onen*

Peter Wipf** und Heinz Heimgartner***
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Abstract

Thermolysis of 4-arylthio- and 4-benzylthio-3-oxazolin-5-ones leads to arylthio- and benzylthio-substituted nitrile ylides, which undergo 1,3-dipolar cycloadditions with reactive dipolarophiles to give 5-membered aza-heterocycles (Schemes 1 and 2). In the absence of reactive dipolarophiles, the nitrile ylides isomerize to 2-azabutadienes, which can be trapped by ethyl propiolate to yield pyridine derivatives (Scheme 3).

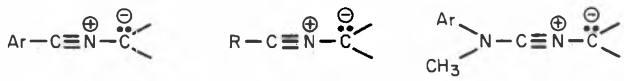
Bekanntlich handelt es sich bei 2- und 3-Oxazolin-5-onen um potentielle Vorläufer von Nitrilyliden [1], welche zur Synthese von N-Heterocyclen via 1,3-dipolare Cycloadditionen eingesetzt werden können. Beispiele für die thermische CO_2-Abspaltung aus Oxazolin-5-onen sind vor allem von *Steglich* und Mitarbeitern beschrieben worden [2] (siehe auch [3]); die photolytische Decarboxylierung wurde insbesondere von den Arbeitsgruppen von *Pawda* [4] und *Schmid* [5] untersucht. In Fortführung unserer Arbeiten über 1,3-dipolare Cycloadditionen von Nitrilyliden [6-8] haben wir versucht, durch Thermolyse von Oxazolinonen vom Typ **1**, die erst vor kurzem durch Synthesen von *Kibbel* und *Teller* [9] sowie unserer eigenen Arbeitsgruppe [10] zugänglich geworden sind, einige Vertreter der bisher nicht bekannten Arylthio-substituierten Nitrilylide **2** (Schema 1) zu erzeugen****.

Beim Erhitzen auf Temperaturen über ca. 110°C spalten die 3-Oxazolin-5-one vom Typ **1** sowohl in Substanz als auch in Lösung glatt Kohlendioxid ab. Die dabei gebildeten Nitrilylide **2** (Schema 1) wurden in situ mit reaktiven Dipolarophilen abgefangen. Wie aus der Tabelle in Schema 1 hervorgeht, wurden die Produkte der 1,3-dipolaren Cycloaddition, nämlich die fünfgliedrigen Heterocyclen vom Typ **3**, durchwegs in guten bis sehr guten Ausbeuten gebildet. Dabei verlaufen die Additionsreaktionen offensichtlich regioselektiv. Die beobachtete Regioselektivität entspricht der bei Alkyl-, Aryl- und Arylamino-subsitutierten Nitrilyliden aufgefundenen, d.h. das Nitril-C-Atom wirkt als nucleophiler Terminus des Dipols (vgl. dazu [1,14]).

Wie vor kurzem mitgeteilt worden ist [6], geht 4,4-Dimethyl-2-phenyl-2-thiazolin-5-thion (**8**) mit Benzonitrilium-betainen leicht 1,3-dipolare Cycloadditionen ein. Der ausgeprägte dipolarophile Charakter der exocyclischen C,S-Bindung von **8** bestätigte sich auch bei der Umsetzung mit dem Oxazolinon **7** (Schema 2). Bei der Thermolyse bei 155°C bildete sich in einer regioselektiven Cycloaddition die Spiroverbindung **9** in 74% Ausbeute. Die Struktur von **9** (Schmp. 70-72°C) wurde durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt. Aus der Regioselektivität dieser Cycloaddition kann geschlossen werden, dass die Geometrie und die Ladungsverteilung (vgl. [14]) des aus **7** erzeugten Nitrilylids vergleichbar mit derjenigen des Benzonitrilio-2-propanids (**4**, Ar = Ph) ist [1,6,7].

Im Gegensatz dazu bildete sich bei der Umsetzung des Oxazolinons **1a** mit **8** ein Gemisch zweier isomerer Cycloaddukte, das mittels Flash-Chromatographie [15] aufgetrennt wurde. Die beiden Addukte, für welche aufgrund eines Vergleichs der Methylresonanzen im ^{1}H-NMR-Spektrum* die Strukturen **10** und **11** (Schema 2) vorgeschlagen werden, wurden in Ausbeuten von 60 und 27% isoliert. Die CF_3-Gruppe am Ylid-C-Atom des aus **1a** gebildeten Nitrilylids **2** (Ar = R^1 = Ph, R^2 = CF_3) stabilisiert als starker Akzeptor die lineare Molekülgeometrie (Propinylstruktur) relativ zur gewinkelten (Allenylstruktur; vgl. [1, 14, 16]). Damit wird das Ylid-C-Atom von **2** nucleophiler bzw. der Koeffizient dieses Atoms im HOMO grösser [14], wodurch die Regioselektivität der 1,3-dipolaren Cycloaddition umgekehrt werden kann. Dieser Effekt ist

* Vorläufige Mitteilung, eingegangen am 21. August 1984.
** Teil der Diplomarbeit von P.W., Universität Zürich 1984.
*** Korrespondenz-Adressat: PD Dr. H. Heimgartner.
**** Bekannt und in 1,3-dipolaren Cycloadditionen eingesetzt worden sind bisher Nitrilylide, die am Nitril-C-Atom Aryl-, Alkyl- oder Arylamino-Substituenten tragen (**4-6**) [1].

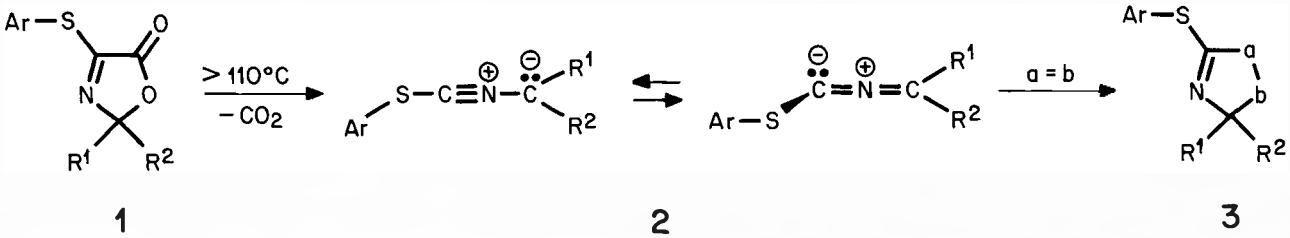


4 **5** **6**

Ebenfalls beschrieben worden sind Reaktionen mit Trifluormethyl-substituierten Nitrilyliden (**5**, R = CF_3) [11] und mit Nitrilyliden aus Isonitril-triphenylboran-Addukten [12] und aus Metallkomplexen von Isocyaniden [13] (**5**, R = $\overset{\ominus}{B}Ph_3$ bzw. ML_n).

* Beachtenswert ist die Differenz der Methylabsorptionen ($\Delta\delta$), die bei **10** 0,11 ppm, bei **11** dagegen 0,39 ppm beträgt. Analoge Unterschiede sind für vergleichbare Verbindungen beschrieben worden [6], wobei immer das **11** entsprechende Isomere, bei welchem die beiden sp^3-hybridisierten C-Atome dem Spirozentrum direkt benachbart sind, die grössere Differenz $\Delta\delta$ aufweist.

Schema 1:



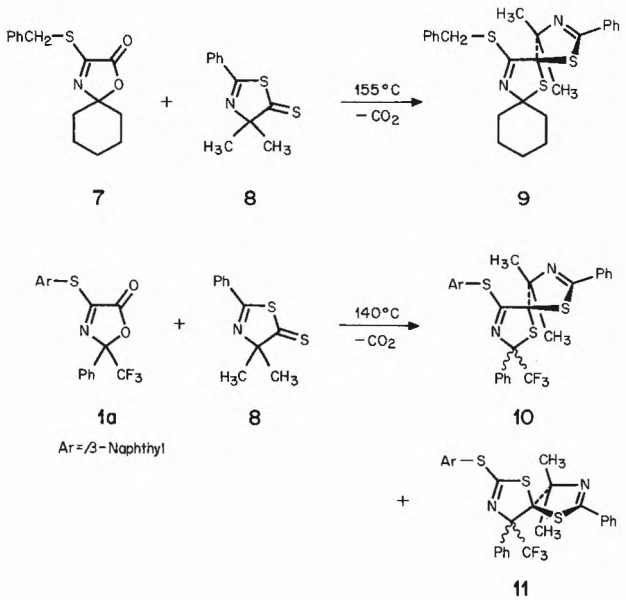
Ar	R^1	R^2	a = b [a)]	Ausbeute	Schmp. (°C)
$PhCH_2$	$-(CH_2)_2-$		$CH_3O_2C-C{\equiv}C-CO_2CH_3$	52%	Öl, 100°C/0,001 Torr
$PhCH_2$	$-(CH_2)_5-$		$C_2H_5O_2C-N=N-CO_2C_2H_5$	70%	65-66
$PhCH_2$	$-(CH_2)_5-$		$CH_3O_2C-\overset{H}{C}=\underset{H}{C}-CO_2CH_3$ [b)]	35%	Öl
$PhCH_2$	$-(CH_2)_5-$		$CF_3(Ph)C=O$	97%	Öl, 170°C/0,001 Torr
Ph	$-(CH_2)_5-$		$CF_3(Ph)C=O$	92%	Öl, 150°C/0,001 Torr
β-Naphth	$-(CH_2)_5-$		$CF_3(Ph)C=O$	99%	95-96
Ph	CH_3	CH_3	$CF_3(Ph)C=O$	98%	92-93
β-Naphth	Ph	CF_3	$CF_3(Ph)-C=O$	46/33% [c)]	130-132/127-129

a) Die Thermolysen wurden in Substanz bei Temperaturen von 145-160°C durchgeführt, wobei das Dipolarophil im Überschuss zugegeben wurde.

b) Thermolyse in DMF, Dipolarophil in 5fachem Überschuss.

c) Trans/cis-isomere 3-Oxazoline; die Struktur des trans-Isomeren wurde durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt.

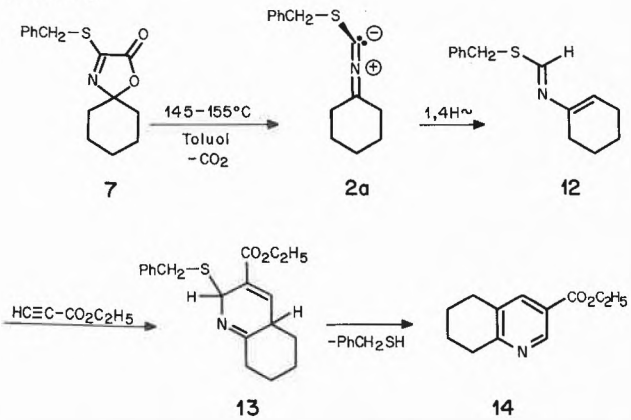
Schema 2:



beispielswiese bei den Umsetzungen von Nitriliohexafluor-2-propanid mit einer Vielzahl von Dipolarophilen auch experimentell nachgewiesen worden [16]. Im Falle des Nitrilylids **2** (Ar = R^1 = Ph, R^2 = CF_3) ist offenbar der Einfluss der einen CF_3-Gruppe noch zu gering, um die Additionsrichtung des Dipols vollständig umzudrehen. Immerhin wird das aufgrund dieser Überlegungen erwartete Produkt **11** aus der Umsetzung mit **8** in erheblicher Menge gebildet.

Bei der Thermolyse des 3-Oxazolin-5-ons **7** in Gegenwart von Propiolsäureäthylester trat überraschenderweise keine 1,3-dipolare Cycloaddition ein. Als Hauptprodukt der Reaktion wurde vielmehr der Tetrahydrochinolincarbonsäureester **14** [17] in 37% Ausbeute isoliert (Schema 3). Eine analoge Reaktion trat bei der Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4-phenylthio-3-oxazolin-5-on (**1**, Ar = Ph, R^1 = R^2 = CH_3) mit Propiolsäureäthylester ein, wobei in 14% Ausbeute 6-Methylnicotinsäureäthylester isoliert wurde. Ein Reaktionsmechanismus für die Bildung von **14**

Schema 3:



ist in Schema 3 vorgeschlagen. Dabei könnte sich das primär gebildete Nitrilylid **2a** durch eine 1,4H-Verschiebung stabilisieren, eine Reaktion, die für andere Nitrilylide schon früher beschrieben worden ist [1, 18-20]. Das so entstandene 2-Azabutadien **12** müsste dann mit Propiolsäureäthylester eine Diels-Alder-Reaktion zu **13** eingehen, welches unter Abspaltung des Thiols zum Produkt **14** aromatisiert (vgl. dazu die analoge Reaktion in [17]).

Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Institutes für Spektren und Analysen, den Herren Drs. *J.H. Bieri* und *R. Prewo* für die Röntgenstrukturbestimmungen, Herrn *Ph. Blum* für die Ausführung von Vorversuchen, sowie dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, für finanzielle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

1 *H.-J. Hansen* und *H. Heimgartner* in «1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry», Ed. A. Pawda (General Heterocyclic Chemistry, E.C. Taylor & A. Weissberger), Wiley-Interscience, New York 1984, S. 177.
2 *G. Schulz* und *W. Steglich:* Chem. Ber. *113*, 770 (1980) und dort zit. Lit.
3 *A. Pawda, M. Akiba, L.A. Cohen* und *J.G. MacDonald:* J. Org. Chem. *48*, 695 (1983).
4 *A. Pawda* und *S.I. Wetmore:* J. Am. Chem. Soc. *96*, 2414 (1974).
5 *N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid* und *W.E. Oberhänsli:* Helv. Chim. Acta *59*, 2149 (1976) und dort zit. Lit.
6 *Th. Büchel, R. Prewo, J.H. Bieri* und *H. Heimgartner:* Helv. Chim. Acta *67*, 534 (1984).
7 *D. Obrecht, R. Prewo, J.H. Bieri* und *H. Heimgartner:* Helv. Chim. Acta *65*, 1825 (1982).
8 *K. Dietliker* und *H. Heimgartner:* Helv. Chim. Acta *66*, 262 (1983).
9 *H.U. Kibbel* und *J. Teller:* Z. Chem. *23*, 98 (1983); *H.U. Kibbel* und *P. Hansen*, ibid. *21*, 121 (1981).
10 *P. Wipf* und *H. Heimgartner:* Tetrahedron Lett., im Druck; *P. Wipf*, Diplomarbeit Universität Zürich 1984.
11 *K. Tanaka, H. Daikaku* und *K. Mitsuhashi:* Chem. Lett. *1983*, 1463; Heterocycles *21*, 611 (1984); *M.R. Johnson* und *L.R. Sousa*, J. Org. Chem. *42*, 2439 (1977).
12 *G. Bittner, H. Witte* und *G. Hesse:* Liebigs Ann. Chem. *713*, 1 (1968).
13 *W.P. Fehlhammer, K. Bartel, A. Völkl* und *D. Achatz:* Z. Naturforsch. *37b*, 1044 (1982).
14 *K.N. Houk:* Topics Curr. Chem. *79*, 16 (1979).
15 *W.C. Still, M. Kahn* und *A. Mitra:* J. Org. Chem. *43*, 2923 (1978).
16 *K. Burger, H. Goth* und *E. Daltrozzo:* Z. Naturforsch. *37b*, 473 (1982) und dort zit. Lit.
17 *A. Demoulin, H. Gorisson, A.-M. Hesbain-Frisque* und *L. Ghosez:* J. Am. Chem. Soc. *97*, 4409 (1975).
18 *W. Steglich, P. Gruber, H.-U. Heiniger* und *F. Kneidel:* Chem. Ber. *104*, 3816 (1971).
19 *D.L. Boger:* Tetrahedron *39*, 2869 (1983).
20 *A. Padwa, M. Akiba, L.A. Cohen, H.L. Gingrich* und *N. Kamigata:* J. Am. Chem. Soc. *104*, 286 (1982).