

## 1,3-Butadienyl-thiocyanate in der *Diels-Alder*-Reaktion mit anschliessender [3,3]-sigmatroper Umlagerung

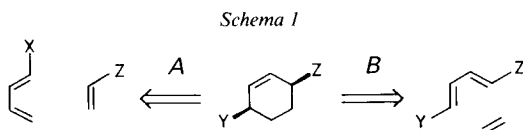
von Stefan Huber, Peristera Stamouli<sup>1)</sup>, Titus Jenny und Reinhard Neier\*

Institut für organische Chemie der Universität Fribourg, Pérolles, CH-1700 Fribourg

### 1,3-Butadienyl Thiocyanates in the *Diels-Alder* Reaction Followed by a [3,3]-Sigmatropic Shift

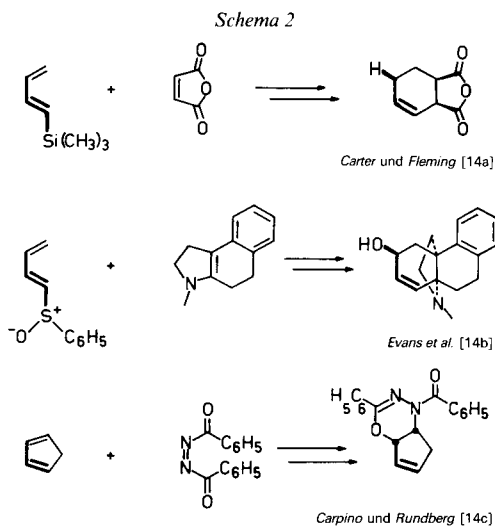
(*E*)- and (*Z*)-1,3-Butadienyl thiocyanates **3**, **4**, and **12–15** have been synthesized selectively. Their use as dienes for *Diels-Alder* reactions followed by a [3,3]-sigmatropic shift to obtain an isomeric isothiocyanate has been studied. The butadienyl thiocyanates are, unfortunately, not very reactive in *Diels-Alder* reactions. This disadvantage can be overcome, if a trapping reaction with EtOH is added to the two-step sequence. This sequence allows to get good yields of the *O*-ethyl thiocarbamates **18–23**, even if the first two reactions have not favorable equilibrium constants.

**Einleitung.** – Die *Diels-Alder*-Reaktion hat seit ihrer Entdeckung [1] sowohl vom mechanistischen [2] als auch vom synthetischen Standpunkt aus [3] ständig an Bedeutung gewonnen. Die beiden Forschungsrichtungen stimulierten sich wechselseitig, und jede trug wesentlich zum Erfolg der anderen bei. Für die mechanistischen Studien war es von grossem Vorteil, dass für die *Diels-Alder*-Reaktion, als Prototyp für konzertiert verlaufende Cycloadditionen, an vielen Beispielen die Regio- und die Stereoselektivität genau abgeklärt worden war [4]. Das ermöglichte es, die Resultate der verschiedenen theoretischen Modellvorstellungen direkt mit den experimentellen Daten zu vergleichen [5]. Für die Syntheseplanung wiederum war es sehr günstig, dass man Konstitution und Konfiguration des gebildeten Kohlenstoff-Sechsringes mit einfachen Modellen voraussagen konnte [6]. Die synthetische Anwendung der *Diels-Alder*-Reaktion wurde in den letzten 20 Jahren dadurch wesentlich erweitert, dass das ursprüngliche Konzept geschickt verändert wurde. Besonders fruchtbar erwiesen sich die folgenden Variationen: Verwendung von hochfunktionalisierten Dienen [7], die intramolekulare Variante [8] und die Hetero-*Diels-Alder*-Reaktion, wobei entweder ein heteroatom-substituiertes Dien [9] oder bisher öfters ein heteroatom-substituiertes Dienophil [10] eingesetzt wurde. Intensiv wurden auch die Lewis-säure-katalysierte [11] und die asymmetrische *Diels-Alder*-Reaktion [12] untersucht.



<sup>1)</sup> Gegenwärtige Adresse: Institut für organische Chemie der Universität Bern.

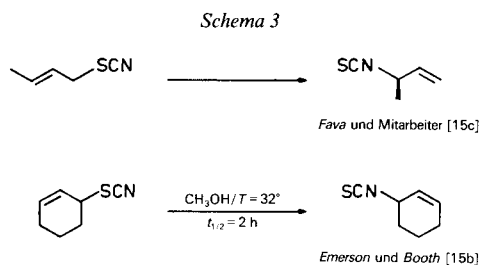
Die Möglichkeiten, die in der Kombination der *Diels-Alder*-Reaktion mit einer Umlagerung liegen, wurde bisher nur wenig untersucht [13] (vgl. *Schema 1*). In den meisten beschriebenen Fällen wurde die Gesamtreaktion in zwei getrennten Stufen durchgeführt [14] (vgl. *Schema 2*), d. h. das Dien war an C(1) so funktionalisiert, dass man in einem zweiten, separaten Schritt eine formale [1,3]-, eine [2,3]- oder eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung induzieren konnte.



Der Vorteil dieser gekoppelten Reaktionen liegt darin, dass: *a*) Ein alternativer Syntheseweg (*A*) zu demjenigen beschriftet werden kann, der sich aus der 'üblichen' Retrosynthese-Analyse (*B*) ergibt (vgl. *Schema 1*). In vielen Fällen liefert die Cycloaddition auf dem Weg *B* schlechte Ausbeuten (*Diels-Alder*-Reaktion zwischen Ethylen und einem akzeptor-substituierten Dien!). *b*) Die Kombination zwischen der *Diels-Alder*-Reaktion und der konzertiert verlaufenden Umlagerung erlaubt es, mit einiger Sicherheit Voraussagen zu machen, über die relative Konfiguration an den Zentren C(1) und C(4) des Kohlenstoff-Sechsrings. *c*) Nach *Evans et al.* [14b] kann dank der Kombination von Cycloaddition und Umlagerungsreaktion der elektronische Charakter der *Diels-Alder*-Reaktion sogar formal umgekehrt werden, so dass sich ein spezifisches Synthesziel direkter erreichen lässt.

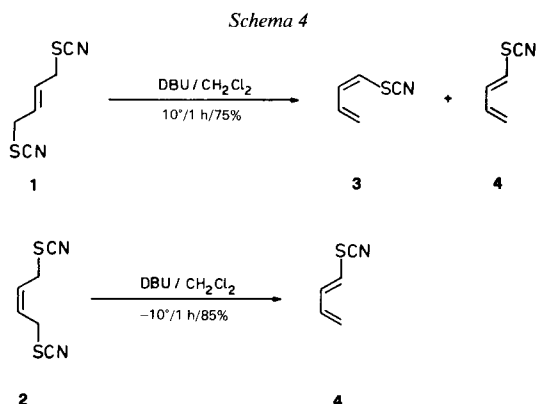
Ziel unserer Arbeit war es, Diene zu synthetisieren, die sich für die Kombination *Diels-Alder*-Reaktion/[3,3]-sigmatrope Umlagerung eignen. Die synthetisierten Diene sollten, wenn möglich folgende Reaktionen erlauben: *a*) Die *Diels-Alder*-Reaktion und die [3,3]-sigmatrope Umlagerung sollten im selben Reaktionsmilieu ablaufen. Damit würde eine höhere Konvergenz bei der Planung und Ausführung der Synthese als bei den Varianten über zwei Stufen erreicht. *b*) *Y* sollte eine synthetisch interessante funktionelle Gruppe darstellen, so dass ausgehend von *Y* eine Reihe von Umwandlungsprodukten erhältlich ist. *c*) Ausserdem sollten auch die Diene einfach und billig zugänglich sein.

Als umlagerungsfähige Gruppe *X* (vgl. *Schema 1*) wählten wir die Thiocyanat-Gruppe, da bekannt war, dass sich allylische Thiocyanate schon bei Temperaturen um

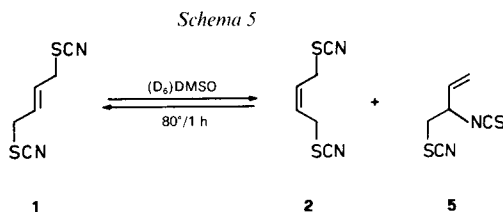


oder etwas über Raumtemperatur umlagern [15] (Schema 3). Wir berichten über eine effiziente Synthese von (*E*)- und (*Z*)-1,3-Butadienyl-thiocyanate und deren Einsatz in der Sequenz *Diels-Alder*-Reaktion/[3,3]-sigmatroper Umlagerung. Als Produkt dieser Reaktion erhält man ohne Isolierung des Zwischenproduktes ein Isothiocyanat. Leider reagieren die 1,3-Butadienyl-thiocyanate nur unter äusserst günstigen Bedingungen im Sinne der *Diels-Alder*-Reaktion. Die Zweistufenreaktion konnte deshalb nur mit reaktiven Dienophilen durchgeführt werden [16]. Erst das Hinzufügen eines weiteren, dritten Reaktionsschrittes ermöglichte es, ein breiteres Spektrum an Dienophilen einzusetzen. Als Abfangreagens für das gebildete Isothiocyanat hat sich EtOH besonders bewährt [17].

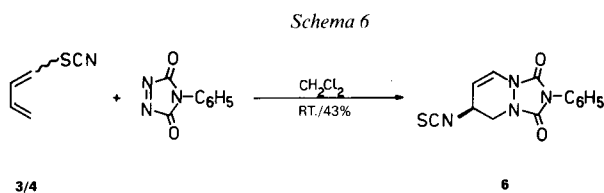
**Herstellung der (*E*)- und (*Z*)-1,3-Butadienyl-thiocyanate.** – Bisher war nur über die Synthese von 2-Thiocyanato-1,3-butadien berichtet worden [18]. Die Synthese des Gemisches der stereoisomeren Diene 3/4 (Schema 4) gelang ausgehend vom entsprechenden (*E*)-2-Buten-1,4-diyl-dithiocyanat (**1**). Letzteres konnte kristallin aus Butadien und Thiocyanogen in 65% Ausbeute erhalten werden [19]. Um unerwünschte Nebenreaktionen bei der Bildung von 3/4 aus **1** möglichst zu unterdrücken, hat sich der Einsatz des starken Protonenakzeptors 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zwischen -10° und Raumtemperatur besonders bewährt. Man erhielt dabei 3/4 in 75% Ausbeute nach Destillation als (7:3)-Gemisch nach <sup>13</sup>C-NMR.



Die Konfiguration von **1** wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch abgeklärt (<sup>3</sup>J(H, H) = 15 Hz für die olefinischen Protonen, bestimmt am <sup>13</sup>C-Satelliten bei gleichzeitiger Entkopplung der allylischen Protonen [20]). Erhitzte man **1** in (D<sub>6</sub>)DMSO 1 h auf 80°, so stellte sich ein Gleichgewicht ein zwischen (*E*)- und (*Z*)-2-Buten-1,4-diyl-dithiocyanat (**1** bzw. **2**) und dem 2-Isothiocyanato-3-butenyl-thiocyanat (**5**) im Verhältnis 70:5:25 (Schema 5). Ausgehend vom (*Z*)-Isomeren **2** wurde nach 4 h Erhitzen auf 80° die gleiche Produktverteilung erhalten.



Das Isomerengemisch 3/4 reagierte nur mit sehr reaktiven Dienophilen wie *N*-Phenyl-triazolindion [16] und dann auch nur in 43% Ausbeute zu **6** (Schema 6). Zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen war zwar die Zusammensetzung des Isomerengemisches 3/4 aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bekannt, aber die Zuordnung zu den einzelnen Isomeren konnte aus dem äusserst komplexen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht eindeutig getroffen werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass (*Z*)-Diene schlecht im Sinne einer *Diels-Alder*-Reaktion reagieren [21]. Auf Grund dieser Tatsache und dem experimentellen Befund, dass das Gemisch 3/4 auch bei grossem Überschuss an Dienophil nie zu mehr als 43% reagiert, ist zu vermuten, dass das (*Z*)-Isomere überwiegt.



Deswegen suchten wir eine Methode zu entwickeln, die bevorzugt zum (*E*)-1,3-Butadienyl-thiocyanat (**4**) führt.

Wir gingen dabei von folgenden mechanistischen Vorstellungen aus. Bekanntlich liegen allylische Halogenide bevorzugt in einer Konformation vor, bei der sich das Halogen-Atom in oder nahe der Ebene und auf der Seite der Doppelbindung befindet [22]. Das könnte auch die bevorzugte Konformation der allylischen Thiocyanat-Verbindungen sein. Falls die Base das Proton an C(1) so abstrahiert, dass die Konformation im Übergangszustand der thermodynamisch günstigsten Anordnung der Thiocyanat-Gruppe im Grundzustand entspricht, so sollte aus **1** bevorzugt das (*Z*)-Isomere **3** entstehen (vgl. Fig. 1, A). Wählt man als Reaktanden für die Elimination nicht das (*E*)-Butendiyl-dithiocyanat **1** sondern sein (*Z*)-Isomeres **2**, sollte diese Grundzustandskonformation sterisch stark gehindert sein. Wenn sich diese Destabilisierung auch auf den Übergangszustand der Elimination auswirkt, entstünde aus **2** bevorzugt das (*E*)-Butadienyl-thiocyanat **4** (vgl. Fig. 1, B).

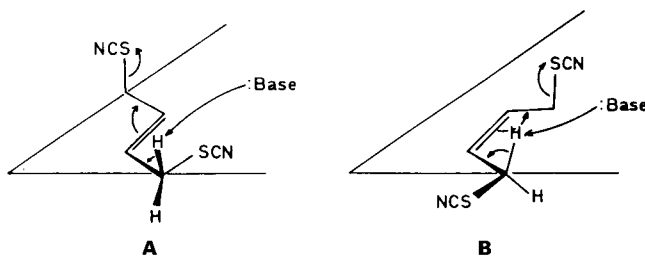
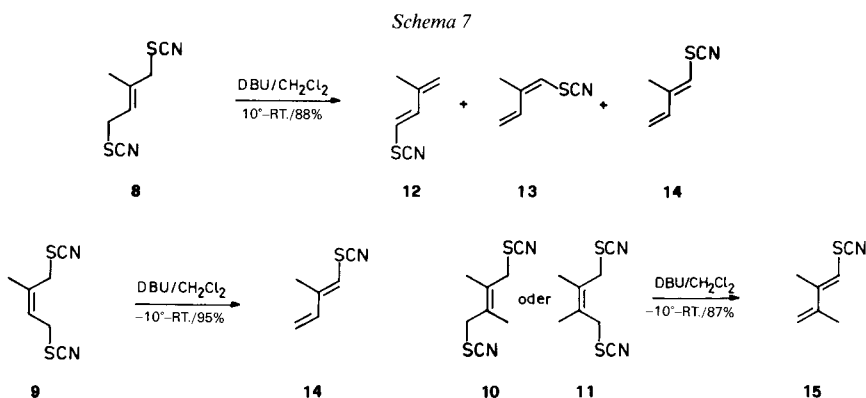


Fig. 1. Übergangszustände A und B bei der Bildung von **3** aus **1** bzw. **2**

Dazu wurde zuerst das (*Z*)-Butendiyl-dithiocyanat **2** aus dem entsprechenden Dichlorid über eine Substitutionsreaktion bei tiefer Temperatur hergestellt [23]. Der Nachweis der Konfiguration an der Doppelbindung gelang wieder <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (<sup>3</sup>*J*(H, H) = 10,5 Hz für die beiden olefinischen Protonen). Ausser dem Schmelzpunkt waren alle übrigen spektroskopischen Eigenschaften denjenigen des (*E*)-Isomeren **1** sehr ähnlich. Wie wir gehofft hatten, führte die Elimination ausgehend von **2** in guter Ausbeute zum reinen (*E*)-1,3-Butadienyl-thiocyanat (**4**; *Schema 4*), dessen Struktur und Konfiguration eindeutig aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum abgeleitet wurde. Wichtig für die Zuordnung war die Kopplungskonstante <sup>3</sup>*J*(H, H) zwischen H–C(1) und H–C(2), die 14,6 Hz betrug.

Nach dem gleichen Verfahren wurden die entsprechenden monomethyl- und dimethyl-substituierten Butendiyl-dithiocyanate **8–11** und Butadienyl-thiocyanate **12–15** hergestellt (*Schema 7*). Aus dem CH<sub>3</sub>-substituierten (*E*)-Dithiocyanat **8** erhielt man ein Gemisch aus den regio- und stereoisomeren Produkten **12**, **13** und **14** im Verhältnis 50:35:15. Das (*Z*)-Isomere **9** lieferte nur **14**. Aus den Dimethyl-2-butendiyl-dithiocyanaten **10** und **11** erhielt man unabhängig von der Konfiguration des Olefins immer das gleiche Isomere **15** in über 95% Reinheit in 87% Ausbeute.



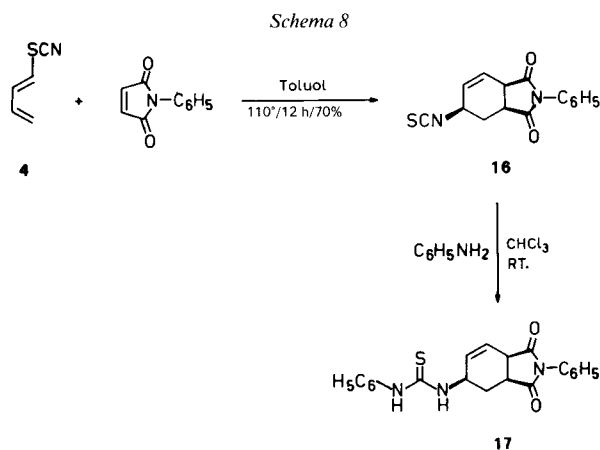
Der Konfigurationsnachweis bei **15** gelang über die Bestimmung der Kopplungskonstante <sup>3</sup>*J*(H, C) zwischen H–C(1) und CH<sub>3</sub>–C(2) (<sup>3</sup>*J*(H, C) = 7,3 Hz) [24]; sie entspricht 50% des Wertes des entsprechenden <sup>3</sup>*J*(H, H) im Falle von **4**, wie man es gemäss den Literaturdaten erwarten würde [25]. Die Konfiguration der beiden Dithiocyanate **10** und **11** liess sich am einfachsten aus der Synthese ableiten. Das (*E*)-Isomere **10** wurde sowohl durch Addition von Thiocyanogen an 2,3-Dimethylbutadien als auch durch Substitution ausgehend vom (*E*)-Dibromo-2-buten erhalten, während das (*Z*)-Isomere **11** aus dem (*Z*)-Dichloro-2-buten durch Substitution synthetisiert wurde. Die beiden Stereoisomeren unterschieden sich am stärksten in den Schmelzpunkten (vgl. das Verhalten der (*E*/*Z*)-Isomeren **1** und **2**). Die Absorptionsbanden der (C=C)-Streckschwingung von **10** und **11** bestätigen die Strukturzuordnung: Im Falle des (*E*)-Isomeren **10** beobachtet man im IR-Spektrum keine Schwingung im Bereich von 1700 bis 1600 cm<sup>-1</sup>, während das *Raman*-Spektrum<sup>2)</sup> eine deutliche Streckschwingungsbande bei 1653 cm<sup>-1</sup> zeigt. Das (*Z*)-Isomere **11** dagegen zeigt im IR-Spektrum eine ganz schwache Absorption bei 1650 cm<sup>-1</sup> [26].

**Diels-Alder-Reaktionen mit (*E*)-1,3-Butadienyl-thiocyanat.** – Ausgehend von (*E*)-Butadienyl-thiocyanat **4** und *N*-Phenyltriazolindion konnte im NMR-Röhrchen die *Diels-Alder*-Reaktion, gefolgt von der [3,3]-sigmatropen Umlagerung unter Bildung von

<sup>2)</sup> Wir möchten uns bei Herrn Dr. P. Favre vom anorganisch-chemischen Institut der Universität Fribourg für die Messung der *Raman*-Spektren bedanken.

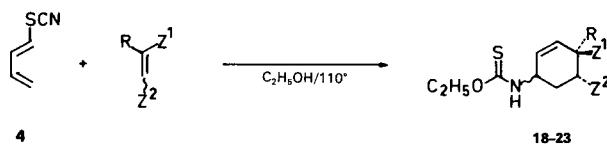
**6** quantitativ durchgeführt werden (vgl. *Schema 6*). Im Gegensatz zum früher eingesetzten (*Z*)/(*E*)-Gemisch lassen sich bei der Reaktion mit dem reinen (*E*)-Isomeren **4** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum keine Signale feststellen, die dem Edukt oder Nebenprodukten zuzuschreiben sind.

Es gelang auch die Reaktion des Diens **4** mit *N*-Phenylmaleinimid in siedendem Toluol unter Bildung von **16** in 70% Ausbeute zu erreichen (*Schema 8*) [16]. Um die Konfiguration von **16** abzuklären, wurde **16** mit Anilin versetzt [27], und der erhaltene Thioharnstoff **17** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Analyse der Kopplungskonstanten im bicyclischen Cyclohexen-Derivat **17** erlaubten keine Konfigurationszuordnung. Erst NOE-Experimente (vgl. *Exper. Teil*) führten zum Ziel. Wie zu vermuten war, lässt sich die Konfiguration des Produktes **17** und damit des Vorläufers **16** als die Quintessenz einer *endo*-selektiven *Diels-Alder*-Reaktion, gefolgt von einer suprafacialen [3,3]-sigmatropen Umlagerung erklären.



Leider blieben unsere Bemühungen, die *Diels-Alder*-Reaktion auch mit weniger reaktiven Dienophilen zu erreichen, lange Zeit ohne Erfolg. Versuche bei höheren Temperaturen scheiterten ebenso wie solche, bei denen die *Diels-Alder*-Reaktion mit *Lewis*-Säuren katalysiert wurde. Meistens war die Bildung von polymerem Material die Hauptreaktion. Ob es sich dabei um die Polymerisation des intakten Diens handelte, oder ob zuerst die Thiocyanat-Gruppe zerstört wurde, haben wir nicht abgeklärt. Eine deutliche Beschleunigung der Cycloaddition mit *N*-Phenylmaleinimid (1 h bei 50° im Vergleich zu 12 h bei 110°) wurde beobachtet, wenn sie in H<sub>2</sub>O zweiphasig unter starkem Mischen mittels eines Vibromischers durchgeführt wurde [28]. Beim Versuch weniger aktive Dienophile einzusetzen, wurden aber nur eine ganze Reihe von Zersetzungsprodukten des Diens festgestellt.

Der Durchbruch gelang erst, als EtOH als Lösungsmittel eingesetzt wurde. In diesem Lösungsmittel konnten *Diels-Alder*-Reaktionen auch mit einfach aktivierten Dienophilen wie Acrylsäure-methylester, Acrylonitril ja sogar Styrol in 40–80% Ausbeute durchgeführt werden. Sogar das Dimerisierungsprodukt **20** des Diens **4** konnte gefasst werden (vgl. *Tab. 1*). Es trat auch bei den langsam verlaufenden Cycloadditionen von **4** als Nebenprodukt in 5–25% Ausbeute auf. Die Produkte der Reaktionen von **4** in EtOH

Tab. 1. Cycloadditionen des Butadienyl-thiocyanats **4** mit verschiedenen Dienophilen

Dienophil			Reaktions- dauer	Produkt	Ausbeute [%]	Diastereo- isomeren- verhältnis <sup>a)</sup>
Z <sup>1</sup>	Z <sup>2</sup>	R				
COOCH <sub>3</sub>	H	H	18 h	<b>18A/18B</b>	60	70 : 30
CN	H	H	18 h	<b>19A/19B</b>	53	65 : 35
CH=CHSCN	H	H	275 h/80°	<b>20A</b> <sup>b)</sup>	20	<sup>b)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	18 h	<b>21A/21B</b>	23	74 : 26
COOCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	20 h	<b>22A/22B</b>	77	75 : 25
COOCH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub> ( <i>cis</i> )	H	20 h	<b>23A/23B</b>	15	
COOCH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub> ( <i>trans</i> )	H	20 h	<b>23A/23B</b>	15	

<sup>a)</sup> Die Zuordnung der Diastereoisomeren ist nicht definitiv.

<sup>b)</sup> Es konnte nur ein Diastereoisomeres isoliert werden.

waren allerdings nicht mehr die Isothiocyanate, sondern die daraus abgeleiteten *O*-Ethylthiocarbamate **18–21**<sup>3)</sup> (Tab. 1). Ihre Massen- und IR-Spektren sowie Verbrennungsanalysen stimmten mit den vorgeschlagenen Strukturen überein. Dagegen war die vollständige Analyse der <sup>1</sup>H- und der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren dadurch erschwert, dass die säulenchromatographisch einheitlichen Produkte ein Diastereoisomergemisch darstellten. Erschwerend kam hinzu, dass jedes Diastereoisomere NMR-Signale für zwei rotamere Formen zeigte [29]. Um die Analyse der Cycloaddukte zu erleichtern, wurde als Vergleichssubstanz das *N*-(2-Cyclohexenyl)-*O*-ethylthiocarbamat **24/24'**<sup>3)</sup> herangezogen. Bei dieser Verbindung war die vollständige Analyse der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren möglich.

Aus den Integralen der <sup>1</sup>H-NMR-Signale wurde für **24(s-cis)**/**24'(s-trans)** ein Verhältnis von 6:4 bestimmt (Fig. 2). Die Analyse der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurde dadurch vereinfacht, dass die Signale für NH, H–C(3), H–C(2), H–C(1), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O im 360-MHz-Spektrum deutlich getrennt waren. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum wurden für alle C-Atome zwei Signale beobachtet, ausser für CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O (1 Signal). Für die Zuordnung der Rotameren auf Grund der chemischen Verschiebung der Protonen, die in der Nähe der Thiocarbamat-Gruppe liegen, sind leider nur sehr wenige Vergleichsdaten vorhanden. Für Thioamide ist allerdings in der Literatur eine Zuordnung getroffen worden [30], aber die Erfahrungen mit Verschiebungsargumenten, wie sie bei Amiden angewendet werden, mahnen zur Vorsicht [31]. Falls die Extrapolation ausgehend von den Daten der Thioamide richtig ist [30], müsste man dem Hauptrotameren die *s-cis*-Konformation **24** zuordnen<sup>4)</sup> (Fig. 2). Um diese versuchsweise Zuordnung zu stützen, wurden Experimente mit dem Verschiebungsreagens Eu(fod)<sub>3</sub> durchgeführt (vgl. Fig. 3). Das in kleinerer Menge vorhandene Rotamere zeigte eine wesentlich grössere Verschiebung für NH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, dagegen eine kleinere Verschiebung für H–C(2) als man für die entsprechenden Protonen im Hauptrotameren beobachten konnte. Diese Daten lassen sich sehr gut erklären, wenn man annimmt, dass die Komplexierung am S-Atom stattfindet, und die Zuordnung, die aus den Verschiebungsargumenten erhalten worden ist, korrekt ist.

<sup>3)</sup> Bei den Verbindungen **18–23** stehen **A** und **B** für die beiden diastereoisomeren disubstituierten Cyclohexen-Derivate. Von den beiden Rotameren eines Diastereoisomeren (bedingt durch die Thiocarbamat-Gruppe) wird die *s-trans*-Verbindung durch einen Strich gekennzeichnet.

<sup>4)</sup> Die Anisotropie der (C=S)-Bindung in Thioamiden hat die umgekehrte Auswirkung auf benachbarte Protonen wie die (C=O)-Bindung in Amiden.

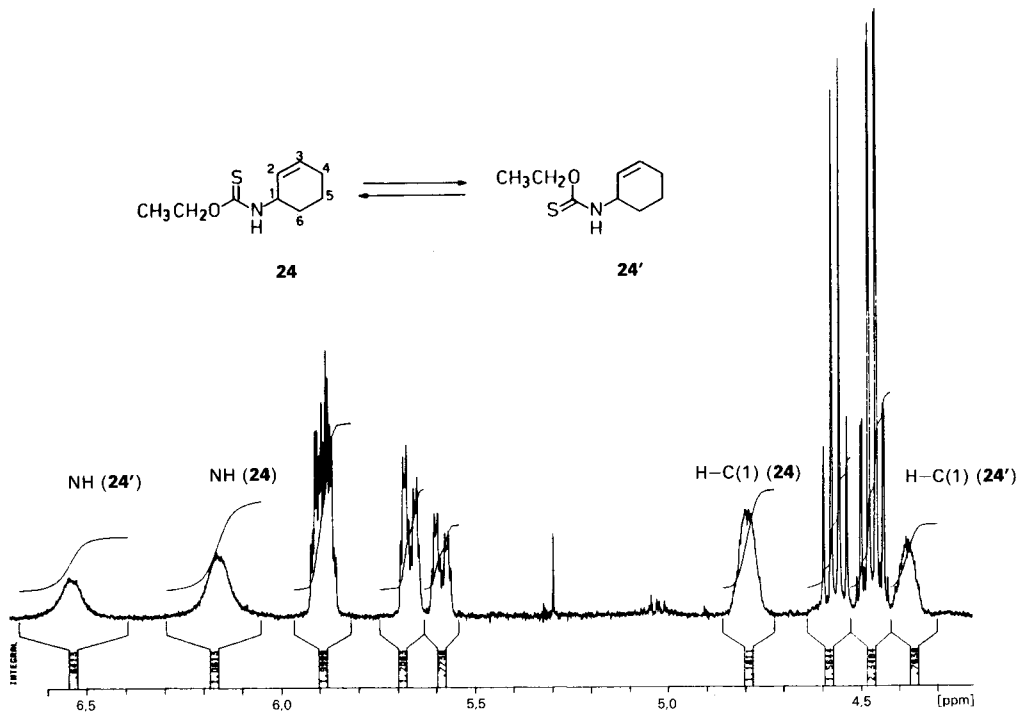


Fig. 2. Ausschnitt des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von 24

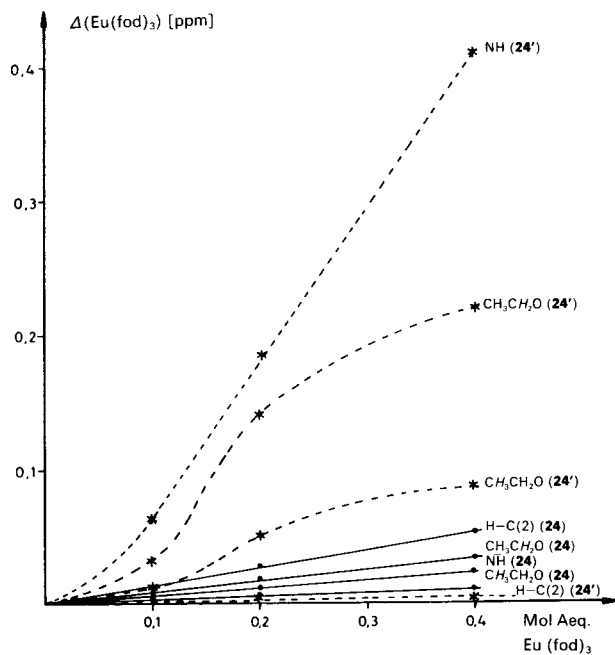


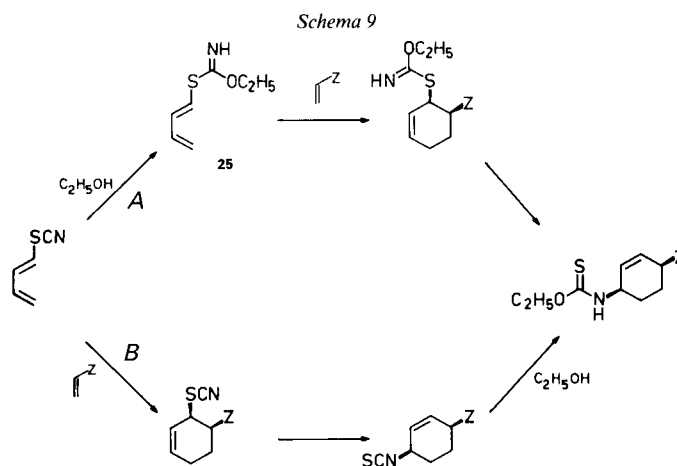
Fig. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungsexperiment für die Zuordnung der beiden Rotameren 24 und 24'



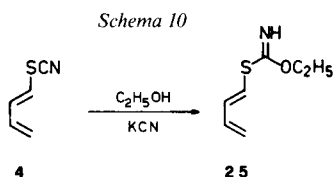
Mit den  $^1\text{H-NMR}$ -Vergleichsdaten von **24/24'** gelang es, die Spektren der Cycloaddukte **18–21** zu interpretieren. Dabei erwies sich, dass bei der *Diels-Alder*-Reaktion zwei Diastereoisomeren im Verhältnis von etwa 7:3 entstanden waren (vgl. *Tab. 1* und *Exper. Teil*). Nur im Falle der Reaktion mit Methacrylsäure-methylester konnten neben **22A/22B** kleine Mengen an Produkten nachgewiesen werden, die von Regioisomeren stammen könnten. Die Zuordnung der Diastereoisomeren ist mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten nicht möglich, da weder die Verschiebungsdifferenzen noch die Kopplungskonstanten im gleichen Mass charakteristisch sind wie bei Cyclohexan-Derivaten [32]. Unter der Annahme, dass die Cycloaddition mit Butadienyl-thiocyanat **4** eine analoge Selektivität zeigt, wie sie für eine Reihe von ähnlichen Dienen beobachtet worden ist [26], würden wir dem Hauptdiastereoisomeren die *cis*-Struktur zuordnen, d. h. dass die *Diels-Alder*-Reaktion nur eine schwache Bevorzugung des *endo*-Übergangszustandes zeigt. Im Falle der Cycloadditionen mit Fumarsäure-dimethylester und Maleinsäure-dimethylester erhielt man unabhängig von der Konfiguration des Dienophils dasselbe Produkt **23**, dessen Struktur auf Grund der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren eindeutig zugeordnet werden konnte. Bei der Cycloaddition mit Methacrylsäure-methylester liessen sich die zwei Diastereoisomeren **22A** und **22B** zwar chromatographisch trennen, aber eine eindeutige Zuordnung war bislang nicht möglich.

**Diskussion.** – Es ist gelungen, Synthesen für die stereoselektive Herstellung von (*E*)- und (*Z*)-1,3-Butadienyl-thiocyanaten zu entwickeln. Wie wir zeigen konnten, hängt die Konfiguration der Diene von der Konfiguration der zur Synthese eingesetzten Butene ab (vgl. *Schema 4* und *7*). Das Resultat der 1,4-Eliminationsreaktionen lässt sich auf Grund der einfachen Analyse der Stabilität der verschiedenen Konformeren verstehen (*Fig. 1*).

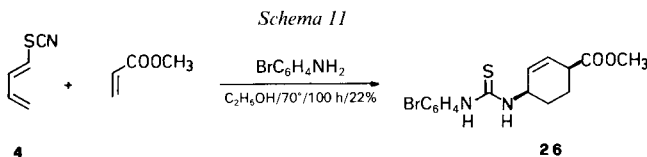
Die 1,3-Butadienyl-thiocyanate können in der Reaktionsfolge *Diels-Alder*-Reaktion/[3,3]-sigmatrope Umlagerung eingesetzt werden. Leider gelingt die Reaktion nur mit sehr reaktiven Dienophilen, was wahrscheinlich darauf beruht, dass die Thiocyanat-Gruppe stark desaktivierend wirkt ( $\sigma_p = 0,52$  [33]). Die Reaktionsfolge zeigt eine für konzertiert verlaufende Reaktionen ungewöhnliche Lösungsmittel-Abhängigkeit, da in EtOH eine ganze Palette von Dienophilen zur Reaktion gebracht werden kann. Diese synthetisch



nützliche Abhängigkeit vom Lösungsmittel kann verschiedene Gründe haben: *a)* Das Dien kann im Lösungsmittel gegen Polymerisationen stabilisiert sein. *b)* Das Dien kann ein Addukt mit dem Alkohol bilden (*Weg A, Schema 9*), und das Addukt kann schneller reagieren als das unveränderte Butadienyl-thiocyanat. *c)* Das umgelagerte Isothiocyanat kann durch den Alkohol abgefangen werden (*Weg B, Schema 9*). Um abzuklären, was zutrifft, wurden die im folgenden beschriebenen Experimente durchgeführt. Das Dienyl-thiocyanat **4** hatte in  $\text{CD}_3\text{OD}$  eine längere Lebensdauer als in  $\text{CDCl}_3$ . In einem Experiment im NMR-Röhrchen wurde die Abnahme von **4** bei  $50^\circ$  bestimmt. In  $\text{CDCl}_3$  waren nach 150 h noch 80% **4** vorhanden, während in  $\text{CD}_3\text{OD}$  die Konzentration an **4** nicht abgenommen hatte (Vergleich der Integrale mit 2,6-Di(*tert*-butyl)-*p*-cresol als internem Standard). Dieses Resultat beweist, dass **4** in Alkoholen stabil ist. In der Literatur sind Daten vorhanden, die zeigen, dass Thiocyanate mit Alkoholen über H-Brücken komplexieren [34]. Als nächstes synthetisierten wir unter Cyanid-Katalyse das Addukt von EtOH und **4** [35] (*Schema 10*) und versetzten die isolierte Verbindung **25** mit *N*-Phenyl-



maleinimid. Es bildete sich kein Cycloadditionsprodukt, d.h. *Weg A* in *Schema 9* wird offenbar nicht beschriftet. Als letztes untersuchten wir die Geschwindigkeit der Addition von EtOH an 2-Cyclohexenyl-isothiocyanat. Das Additionsprodukt **24/24'** bildet sich innert 36 h bei  $80^\circ$  in 56% Ausbeute. Um abzuklären, welcher Schritt in der dreistufigen Reaktionsfolge (s. *Schema 9, Weg B*) der geschwindigkeitsbestimmende ist, versuchten wir das gebildete Isothiocyanat durch andere Reagenzien als EtOH abzufangen. Bewährt haben sich für diese Zwecke Aniline [27]. Die Schwierigkeit liegt darin, dass das Edukt **4** gegen Basen nicht stabil ist. Die besten Ausbeuten wurden erhalten, wenn man ein schwach basisches Anilin-Derivat wie das 4-Bromanilin in EtOH als Lösungsmittel einsetzte. Dabei wurden aus **4** nach 100 h bei  $70^\circ$  etwa 22% des Abfangproduktes **26** kristallin erhalten (*Schema 11*). Da die Abfangreaktion von Isothiocyanaten mit Anili-



nen wesentlich schneller abläuft als mit EtOH, die Produktbildung aber in beiden Fällen etwa gleich schnell ist, müssen wir annehmen, dass die Cycloadditionsreaktion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

Aus diesen Experimenten folgt, dass der Einfluss des EtOH auf die Reaktionsfolge auf zwei Effekten beruht. Erstens ist das Dienyl-thiocyanat in EtOH stabil. Zweitens sind

die beiden pericyclischen Reaktionen reversibel und das Produkt ihrer beiden Gleichgewichtskonstanten ist offensichtlich ungünstig bezüglich der Produktbildung, was durch die irreversible Alkohol-Addition aufgehoben wird (*Schema 9, Weg B*). Der Trick, reversiblen Reaktionen eine irreversible Abfangreaktion nachzuschalten, wurde schon in anderen Fällen erfolgreich angewendet [36]. Damit ist es uns gelungen, zu zeigen, dass die

Tab. 2. Chemische Verschiebungen im  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  von **18–22**<sup>a)</sup> (für die Formeln ( $Z^2 = \text{H}$ ) s. Tab. 1)

Verbindung	Z <sup>1</sup>	NH	H–C(3)	H–C(2)	H–C(1)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	H–C(4) <sup>b)</sup>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O
<b>18A</b>	COOCH <sub>3</sub>	6,30–6,20	5,98	5,85	4,90–4,76	4,46		1,31
<b>18B</b>	COOCH <sub>3</sub>	6,18–6,10					3,18–3,02	
<b>18A'</b>	COOCH <sub>3</sub>	6,65–6,55	5,99	5,76	4,45–4,35	4,56		1,37
<b>18B'</b>	COOCH <sub>3</sub>	6,60–6,50						
<b>19A</b>	CN	6,25–6,15			4,96–4,86	4,48		1,33
<b>19B</b>	CN	6,13–6,05	5,98–5,87	5,87–5,75		4,47	3,33–3,20	1,31
<b>19A'</b>	CN	6,65–6,55			4,45–4,35	4,57		1,375
<b>19B'</b>	CN	6,60–6,50						1,385
<b>20A</b>	CH=CHSCN	6,20–6,10	5,90–5,82		4,85–4,75	4,47	3,05–2,90	1,32
<b>20A'</b>	CH=CHSCN	6,57–6,45	5,78–5,70		4,45–4,35	4,57		1,37
<b>21A</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6,30–6,20			4,90–4,80	4,49		1,33
<b>21B</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6,20–6,10	6,00–5,70		5,00–4,90		3,45–3,30	
<b>21A'</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6,70–6,60			4,50–4,40	4,58		1,39
<b>21B'</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6,65–6,55						
<b>22A<sup>c)</sup></b>	COOCH <sub>3</sub>	6,20–6,10	5,90	5,74	4,70–4,60	4,46	1,30	1,31
<b>22A<sup>c)</sup></b>	COOCH <sub>3</sub>	6,70–6,60	5,88	5,67	4,40–4,30	4,56		1,36
<b>22B<sup>c)</sup></b>	COOCH <sub>3</sub>	6,25–6,15	5,83	5,73	4,85–4,75	4,46	1,28	1,30
<b>22B<sup>c)</sup></b>	COOCH <sub>3</sub>	6,60–6,50	5,64	5,64	4,40–4,30	4,56	1,26	1,37

<sup>a)</sup> Die Signale von CH<sub>2</sub>(5) und CH<sub>2</sub>(6) liegen für alle Verbindungen im Bereich 2,4–1,4 ppm.

<sup>b)</sup> Für **22** ist in dieser Kolonne die chemische Verschiebung von CH<sub>3</sub>–C(4) angegeben (vgl. Fussnote c).

<sup>c)</sup> R = CH<sub>3</sub>, vgl. Tab. 1.

Tab. 3. *H,H-Kopplungskonstanten* (Hz) für **18–22** (für die Formeln ( $Z^2 = \text{H}$ ) s. Tab. 1)

Verbindung	Z <sup>1</sup>	R	J(NH,1)	J(1,2)	J(1,3)	J(2,4)	J(2,3)	J(3,4)	J(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O)
<b>18A</b>	COOCH <sub>3</sub>	H	8						
<b>18B</b>	COOCH <sub>3</sub>	H	8	3,7	1,7	2,4	10,0	3,3	7,1
<b>18A'</b>	COOCH <sub>3</sub>	H	7,2						
<b>18B'</b>	COOCH <sub>3</sub>	H	7	3,7	<sup>a)</sup>	2,4	10,0	<sup>a)</sup>	7,1
<b>19A</b>	CN	H	8						7,1
<b>19B</b>	CN	H	br. d						7,1
<b>19A'</b>	CN	H	br. d						7,1
<b>19B'</b>	CN	H	br. d						7,1
<b>20A/20A'</b>	CH=CHSCN	H	7						7,1
<b>21A</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	8,5						7,1
<b>21B</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	8						
<b>21A'</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	br. d						7,1
<b>21B'</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	br. d						
<b>22A</b>	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	7	3,5	1,8	–	10,0	–	7,1
<b>22A'</b>	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	7,3	3,6	1,8	–	10,0	–	7,1
<b>22B</b>	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	7,8	2,9	–	–	10,0	–	7,1
<b>22B'</b>	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	8	2,9	1	–	10,1	–	7,1

<sup>a)</sup> Die Kopplungskonstanten für die *s-trans*-Rotameren sind ähnlich wie für die *s-cis*-Verbindungen.

Kombination der *Diels-Alder*-Reaktion und der [3,3]-sigmatropen Umlagerung im Falle der Butadienyl-thiocyanate mit synthetisch interessanten Ausbeuten durchgeführt werden kann. Die Kombination führt zu einer höheren Konvergenz (Ein-Topf-Reaktion) und nach der Umlagerung zu einer interessanten funktionellen Gruppe. Der bedeutendste Vorteil der Verknüpfung der zwei Reaktionen liegt aber darin, dass es gelingt, eine

Tab. 4. Chemische Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von **18–21** (für die Formeln ( $Z^2 = \text{H}$ ) s. Tab. 1)

Verbindung	Z <sup>1</sup>	C=S	C(2)/C(3)		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	C(1)	C(4)	C(5)/C(6)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O
<b>18A</b>	COOCH <sub>3</sub>	189,5	a)		66,0	49,4	40,5	26,2	22,1
<b>18B</b>	COOCH <sub>3</sub>	189,6	a)			50,4	40,4	27,2	23,5
<b>18A'</b>	COOCH <sub>3</sub>	188,9	a)		67,5	47,7	40,8	26,8	21,9
<b>18B'</b>	COOCH <sub>3</sub>	189,0	a)			48,6	41,0	27,7	23,2
<b>19A</b>	CN	189,8	131,2	124,2	66,3	49,2	26,1	26,2	24,0
<b>19B</b>	CN	189,7	131,1	124,3		49,2	26,1	25,7	24,2
<b>19A'</b>	CN	188,9	130,6	124,5	67,8	47,4	26,4	25,7	23,6
<b>19B'</b>	CN	188,9	130,5	124,5		47,35	26,4	26,5	23,8
<b>21A</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	189,3	134,6	b)	66,1	49,2	41,3	28,7	26,3
<b>21B</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	189,5	133,75	b)		51,0	41,7	30,9	28,1
<b>21A'</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	188,8	134,7	b)	67,6	47,7	41,3	28,4	26,8
<b>21B'</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	189,5	133,9	b)		49,2	41,4	30,5	–

a) Die Signale für C(2) und C(3) der einzelnen Isomeren konnten nicht zugeordnet werden. Es wurden insgesamt 8 Signale zwischen 129,3 und 127,5 ppm beobachtet.

b) Eines der olefinischen Signale wird durch die Signale der arom. C-Atome überlagert.

Tab. 5.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von **23** (für die Formeln s. Tab. 1)

	<b>23A/23B</b>	<b>23A'/23B'</b>
NH	6,25–6,20 ( <i>d</i> , <i>J</i> = 9,0)/6,33–6,27 ( <i>d</i> , <i>J</i> = 8,8)	6,60–6,55 ( <i>d</i> , <i>J</i> = 6,8)/6,65–6,58 ( <i>d</i> , <i>J</i> ≈ 7)
H–C(2)/H–C(3)		6,00–5,70 ( <i>m</i> )
H–C(1)	4,87 ( <i>m</i> )/4,99 ( <i>m</i> )	4,60–4,40 ( <i>m</i> )
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	4,47 ( <i>q</i> , <i>J</i> = 7,1)/4,465 ( <i>q</i> , <i>J</i> = 7,1)	4,575 ( <i>q</i> , <i>J</i> = 7,1)/4,57 ( <i>q</i> , <i>J</i> = 7,1)
CH <sub>3</sub> O		3,73, 3,72, 3,71 ( <i>s</i> )
H–C(4)		3,60–3,50 ( <i>m</i> )
H–C(5)	2,91 ( <i>ddd</i> , <i>J</i> (4,5) = 9,6, <i>J</i> (5,6) = 12,4, <i>J</i> (5,6) = 3,3)/ 3,16 ( <i>ddd</i> , <i>J</i> (4,5) = 8,7, <i>J</i> (5,6) = 11,2, <i>J</i> (5,6') = 3,4)	3,02 ( <i>ddd</i> , <i>J</i> (4,5) = 8,8, <i>J</i> (5,6) = 11,8, <i>J</i> (5,6') = 3,4)/ 3,09 ( <i>ddd</i> , <i>J</i> (4,5) = 9,0, <i>J</i> (5,6) = 11,8, <i>J</i> (5,6') = 3,3)
H–C(6)	2,35 ( <i>dddd</i> , <i>J</i> (1,6) = 3,2, <i>J</i> (6,6') = 13,8, <i>J</i> (5,6) = 3,3, <i>J<sub>w</sub></i> = 0,9)/2,56 ( <i>ddd</i> , <i>J</i> (6,6') = 12,9, <i>J</i> (1,6) = 5,6, <i>J</i> (5,6) = 3,4)	2,11 ( <i>dt</i> , <i>J</i> (6,6') = 13,6, <i>J</i> (1,6) ≈ 3,3, <i>J</i> (5,6) = 3,3)/ 2,41 ( <i>ddd</i> , <i>J</i> analog <b>23B</b> )
H'–C(6)	1,90 ( <i>ddd</i> , <i>J</i> (6,6') = 13,8, <i>J</i> (5,6') = 12,4, <i>J</i> (1,6') = 4,9)/ 1,64 ( <i>ddd</i> , <i>J</i> (6,6') = 12,9, <i>J</i> (1,6') = 9,0, <i>J</i> (5,6') = 11,2)	1,91 ( <i>ddd</i> , <i>J</i> (6,6') = 13,8, <i>J</i> (5,6') = 11,5, <i>J</i> (1,6') = 4,9)/ 1,65 ( <i>ddd</i> , <i>J</i> (6,6') = 13,0, <i>J</i> (1,6') = 9,5, <i>J</i> (5,6') = 11,9)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O		1,38, 1,32, 1,31 ( <i>t</i> , <i>J</i> = 7,1)

*Diels-Alder-Reaktion* mit den elektronenarmen Butadienyl-thiocyanaten überhaupt erst dadurch durchführbar zu machen, dass man das Produkt der Umlagerung selektiv abfängt. Erst der Einsatz der selektiven Abfangreaktion erlaubt es, das Cycloadditionsprodukt in synthetisch interessanten Ausbeuten zu isolieren, da man das im Gleichgewicht in geringen Mengen vorhandene *Diels-Alder*-Produkt aus dem Gleichgewicht entfernt. Ohne die Verknüpfung der zwei Reaktionen wäre eine selektive Abfangreaktion nicht möglich gewesen.

Wir danken Frl. E. Trieschmann ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren), Herrn Dr. G. Holze (MS) und F. Nydegger (C,H,N-Analysen) für Spektren und Elementaranalysen. Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise von Prof. H.-J. Hansen und Prof. A. Gossauer sowie finanziell von dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* 'Flash'-Chromatographie [37]: Kieselgel 60 (230–400 mesh ASTM, Merck). DC: Merck-DC-Alufolien, Kieselgel 60  $F_{254}$ . Schmp.: korrigiert; im offenen Röhrchen bestimmt. UV-Spektren: Perkin-Elmer-320-Spektrophotometer;  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$  in nm. IR-Spektren: Perkin-Elmer-599-Spektrophotometer; in  $\text{cm}^{-1}$ . NMR-Spektren: Bruker-360/52-Spektrometer (360 MHz); wo nichts anderes angegeben ist, beziehen sich die  $\delta$ -Werte in ppm auf TMS als interne Referenzsubstanz ( $\delta = 0$  ppm); NMR-Daten von **18–23** in Tab. 2–5. MS: Vacuum Generators Micromass 7070E Manchester. Die Peaks für  $M^{++} + 2$  und  $M^{++} + 1$  sind in % auf  $M^{++}$  (100%), die restlichen Angaben auf den höchsten Peak (100%) bezogen.

**(E)- und (Z)-2-Buten-1,4-diyl-dithiocyanate.** – (*E*)-2-Buten-1,4-diyl-dithiocyanat (**1**). Eine Lsg. von 5,0 g (0,04 mol) destilliertem (*E*)-1,4-Dichloro-2-buten und 10,0 g (0,103 mol) KSCN in 40 ml 75% EtOH wurde 3 Tage bei  $-8^\circ$  stehengelassen, wobei sich nach 24 h nadelige Kristalle ausbildeten. Nach dem Abdampfen des Lsgm. bei  $55^\circ$  (Badtemp.) Wasserstrahlpumpenvakuum wurden der entstandenen Kristallmasse 15,0 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  zugefügt und kräftig geschüttelt. Nach dem Abkühlen auf  $5^\circ$  wurde abfiltriert, die Kristallmasse im Exsikkator getrocknet und aus  $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert: 5,1 g (75%) nadelförmige Kristalle nach Trocknen bei RT./0,01 Torr. Schmp.  $83\text{--}84^\circ$ .  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 0,3. IR (KBr): u.a. 2140s (SCN), 1425s, 1220s, 965s ('out of plane'), 890m, 685w, 650m.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $AA'X_2X'_2$ : 5,93–5,97 (m, H–C(2), H–C(3)); 3,60–3,62 (m,  $\text{CH}_2(1)$ ,  $\text{CH}_2(4)$ );  $^3J = 15$  (gemessen am  $^{13}\text{C}$ -Satelliten bei gleichzeitiger Entkopplung des Signals bei 3,60–3,62 ppm). MS: 172 (ber. 9,2, gef. 11,  $M^{++} + 2$ ), 171 (ber. 9,16, gef. 11,  $M^{++} + 1$ ), 170 (15,  $M^{++}$ ), 143 (12,  $M^{++} - \text{HCN}$ ), 112 (32,  $M^{++} - \text{SCN}$ ), 111 (22,  $M^{++} - \text{HSCN}$ ), 98 (100,  $M^{++} - \text{CH}_2\text{SCN}$ ), 85 (38), 78 (45), 72 (100).

(*Z*)-2-Buten-1,4-diyl-dithiocyanat (**2**). Eine Lsg. von 30,0 g (0,24 mol) (*Z*)-1,4-Dichloro-2-buten und 60,0 g (0,618 mol) KSCN in 250 ml 75% EtOH wurde 3 Tage bei  $-8^\circ$  stehengelassen. Aufarbeiten wie bei **1** mit 50,0 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$ . Umkristallisieren aus  $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$  5:1 und Trocknen bei RT./0,01 Torr ergaben 30,6 g (75%) plattenförmige Kristalle. Schmp.  $47\text{--}47,5^\circ$ .  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 0,3. IR (KBr): u.a. 2150s (SCN), 1440s, 1385w, 1220s, 932m, 785s, 680w, 625w.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $AA'X_2X'_2$ : 6,01–5,97 (m, H–C(2), H–C(3)); 3,72–3,70 (m,  $\text{CH}_2(1)$ ,  $\text{CH}_2(4)$ );  $^3J = 10,5$  (gemessen am  $^{13}\text{C}$ -Satelliten bei gleichzeitiger Entkopplung des Signals bei 3,72–3,70 ppm). MS: 172 (ber. 9,25, gef. 8,4,  $M^{++} + 2$ ), 171 (ber. 9,12, gef. 8,4,  $M^{++} + 1$ ), 170 (4,0,  $M^{++}$ ), 143 (8,5,  $M^{++} - \text{HCN}$ ), 138 (5,9), 112 (56,  $M^{++} - \text{SCN}$ ), 111 (60,  $M^{++} - \text{HSCN}$ ), 98 (41,  $M^{++} - \text{CH}_2\text{SCN}$ ), 85 (52), 84 (19), 78 (100), 72 (32), 68 (14), 65 (11), 62 (15), 59 (22), 58 (13), 56 (74), 54 (43), 53 (72). Anal. ber. für  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2$  (170,24): C 42,35, H 3,53, N 16,47; gef.: C 42,24, H 3,53, N 16,50.

(*E*)- und (*Z*)-2-Methyl-2-buten-1,4-diyl-dithiocyanat (**8** bzw. **9**). Eine Mischung aus 7,0 g (30,7 mmol) destilliertem (*E*)- und (*Z*)-1,4-Dibromo-2-methyl-2-buten [38] und 10,0 g KSCN (109 mmol) in 50,0 ml 90% EtOH wurde 3 Tage bei  $-17^\circ$  stehengelassen. Dann wurde bei  $30^\circ$  Wasserstrahlpumpenvakuum eingedampft und mit 10,0 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Die Lsg. wurde 3 h bei  $5^\circ$  stehengelassen, das Rohprodukt abfiltriert, im Exsikkator getrocknet und bei  $-17^\circ$  fraktioniert aus  $\text{AcOEt}/\text{CCl}_4$  kristallisiert: 3,0 g reines **8** und 1,0 g **9**, verunreinigt mit **8**.

**8**: Schmp.  $75\text{--}76^\circ$  (getrocknet bei RT./0,01 Torr).  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 0,5.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 5,74 (tqt,  $J(3,4) = 8,0$ ,  $J(3,5) \approx 1,0$ ,  $J(1,3) \approx 1,0$ , H–C(3)); 3,69 (d,  $J(3,4) = 8,0$ ,  $\text{CH}_2(4)$ ); 3,58 (s,  $\text{CH}_2(1)$ ); 1,93 (dt,  $J(3,5) \approx 0,7$ ,  $\text{CH}_3\text{--C}(2)$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 136,7 (s, C(2)); 124,1 (d, C(3)); 111 (s, SCN); 42,53 (t, C(1)); 31,33 (t, C(4)); 15,0 (q,  $\text{CH}_3\text{--C}(2)$ ). MS: 186 (ber. 9,3, gef. 15,  $M^{++} + 2$ ), 185 (ber. 10,3, gef. 15,  $M^{++} + 1$ ), 184 (8,  $M^{++}$ ), 126 (100,  $M^{++} - \text{SCN}$ ), 112 (100,  $M^{++} - \text{CH}_2\text{SCN}$ ), 99 (35), 92 (58), 85 (77).

9: Schmp. 34–35° (getrocknet bei RT./0,01 Torr).  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 0,55.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 5,75 (*qt*,  $J(3,4) = 8,8$ ,  $J(3,5) \approx 1$ ,  $J(1,3) \approx 1$ , H–C(3)); 3,68 (*d*,  $J(3,4) = 8,8$ ,  $\text{CH}_2(4)$ ); 3,67 (*s*,  $\text{CH}_2(1)$ ); 2,03 (*m*,  $\text{CH}_3\text{--C}(2)$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 136,5 (*s*, C(2)); 124,4 (*d*, C(3)); 111 (*s*, SCN); 34,56 (*t*, C(1)); 31,15 (*t*, C(4)); 22,11 (*q*,  $\text{CH}_3\text{--C}(2)$ ). MS: 184 (8,  $M^{++}$ ), 126 (73,  $M^{++} - \text{SCN}$ ), 112 (54,  $M^{++} - \text{CH}_2\text{SCN}$ ), 99 (12), 92 (18), 85 (27), 67 (100).

(*E*)-2,3-Dimethyl-2-buten-1,4-diyl-dithiocyanat (**10**) wurde analog **1** ausgehend von (*E*)-1,4-Dibromo-2,3-dimethyl-2-buten [39] hergestellt. Das Rohprodukt wurde aus  $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert: 95% Ausbeute, nadelige Kristalle (bei RT./0,01 Torr getrocknet). Schmp. 130–131°.  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 0,4. IR (KBr): u. a. 3020w (CH), 2935m (CH<sub>3</sub>), 2870w, 2160s (SCN), 1435s, 1385m, 1245s, 1220m, 1160w, 1075m, 930m, 860m, 690m, 670s, 420m, 390m.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,97 (*s*,  $\text{CH}_3\text{--C}(2)$ ,  $\text{CH}_3\text{--C}(3)$ ); 3,73 (*s*,  $\text{CH}_2(1)$ ,  $\text{CH}_2(4)$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 130,1 (*s*, C(2), C(3)); 111,3 (*s*, SCN); 37,9 (*t*, C(1), C(4)); 17,9 (*q*,  $\text{CH}_3\text{--C}(2)$ ,  $\text{CH}_3\text{--C}(3)$ ). MS: 200 (ber. 9,5, gef. 9,6,  $M^{++} + 2$ ), 199 (ber. 11,5, gef. 14,8,  $M^{++} + 1$ ), 198 (11,5,  $M^{++}$ ), 140 (100,  $M^{++} - \text{SCN}$ ), 99 (14), 81 (54), 79 (38), 67 (41), 59 (15), 53 (20), 41 (38).

(*Z*)-2,3-Dimethyl-2-buten-1,4-diyl-dithiocyanat (**11**) wurde analog **1** ausgehend von (*Z*)-1,4-Dichloro-2,3-dimethyl-2-buten [40] hergestellt. Das Rohprodukt wurde aus  $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert: 75% Ausbeute, nadelförmige Kristalle (getrocknet bei RT./0,01 Torr). Schmp. 102–103°.  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 0,4. IR (KBr): u. a. 3000w, 2920w, 2840w, 2150s (SCN), 1650w, 1230m, 1060w, 900w, 680m, 640s.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,75 (*s*,  $\text{CH}_2(1)$ ,  $\text{CH}_2(4)$ ); 1,94 (*s*,  $\text{CH}_3\text{--C}(2)$ ,  $\text{CH}_3\text{--C}(3)$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 130,2 (*s*, C(2), C(3)); 111,6 (SCN); 37,4 (*t*, C(1), C(4)); 18,2 (*q*,  $\text{CH}_3\text{--C}(2)$ ,  $\text{CH}_3\text{--C}(3)$ ). MS: 200 (ber. 9,5, gef. 9,9,  $M^{++} + 2$ ), 199 (ber. 11,5, gef. 9,9,  $M^{++} + 1$ ), 198 (4,  $M^{++}$ ), 183 (1,  $M^{++} - \text{CH}_3$ ), 157 (1,5,  $M^{++} - \text{CH}_3\text{CN}$ ), 140 (55,  $M^{++} - \text{SCN}$ ), 139 (12,  $M^{++} - \text{HSCN}$ ), 126 (100,  $M^{++} - \text{CH}_2\text{SCN}$ ), 107 (28), 106 (16), 99 (24), 82 (17), 79 (26), 72 (22), 67 (44), 65 (16), 59 (17), 53 (26), 41 (58).

Isomerisierung von **1**. Eine Lsg. von 20,0 mg **1** in 2,0 ml ( $\text{D}_6$ )DMSO wurde 1 h auf 80° erhitzt. Es resultierte folgende Produktzusammensetzung: 70% (*E*)-Isomer **1**, 5% (*Z*)-Isomer **2** und 25% 2-Isothiocyano-3-butenylthiocyanat (**5**).

**5**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6$ )DMSO): 5,95–5,85 (*m*, H–C(3), überdeckt von H–C(2) und H–C(3) von **1** und **2**); 5,45 (*ddd*,  $J(3,4) = 16,9$ ,  $J(2,4) = 1,5$ ,  $J(4,4) = 0,65$ , H–C(4)); 5,40 (*ddd*,  $J(3,4) = 10,2$ ,  $J(2,4) = 1,4$ ,  $J(4,4) = 0,65$ , H'–C(4)); 4,98–4,91 (*m*, H–C(2)); 3,56 (*dd*,  $J(1,1) = 13,8$ ,  $J(1,2) = 4,3$ , H–C(1)); 3,43 (*dd*,  $J(1,1) = 13,8$ ,  $J(1,2) = 7,3$ , H'–C(1)).

(*E*)- und (*Z*)-1,3-Butadienylthiocyanate. – (*Z*)- und (*E*)-1,3-Butadienylthiocyanat (**3** bzw. **4**) aus **1**. Zu einer auf –10° abgekühlten Lsg. von 1,0 g (5,88 mmol) **1** in 10,0 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wurde langsam eine Lsg. von 0,895 g (5,88 mmol) dest. DBU in 10,0 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Dann wurde noch 1 h bei –10° und 3 h bei RT. gerührt, mit 50 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  extrahiert und die org. Phase getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Nach Abdampfen des Lsgm. bei RT./Wasserstrahlpumpenvakuum wurde das ölige Rohprodukt im Kugelrohr destilliert (Ofentemp. 90°/15 Torr): 0,62 g (85%) nach Zwiebeln riechendes Öl, das sich als ein Gemisch von **3** und **4** herausstellte.

**3**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 6,60–6,50 (*m*, H–C(2), H–C(3)); 6,06–6,02 (*m*,  $J(1,2) = 7,2$ , H–C(1)); 5,55–5,44 (*m*,  $\text{CH}_2(4)$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 137,5 (*d*, C(2)); 129,9 (*d*, C(3)); 123,7 (*t*, C(4)); 112,3 (*d*, C(1)); 109,9 (*s*, SCN).

**4** (*s*. unten): Sdp. 60°/30 Torr.  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 0,7. UV (Hexan): 250 (16 100). IR (Film): u. a. 3040w, 2150s (SCN), 1620m, 1410m, 1290m, 1230m, 990s, 930s, 800s.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 6,66–6,59 (*m*,  $J(1,2) = 14,6$ ,  $J(2,3) = 10,4$ ,  $J(2,4) = 0,6$ , H–C(2)); 6,41–6,31 (*m*,  $J(3,4) = 17,0$ ,  $J(3,4) = 10,4$ ,  $J(2,3) = 10,4$ ,  $J(1,3) = 0,5$ , H–C(3)); 6,05–6,01 (*m*,  $J(1,2) = 14,6$ ,  $J(1,3) = 0,5$ ,  $J(1,4) \approx 0,7$ , H–C(1)); 5,40–5,35 (*m*,  $J(3,4) = 17,0$ ,  $J(4,4) = 1,1$ ,  $J(2,4) \approx 0,6$ ,  $J(1,4) \approx 0,6$ , H–C(4)); 5,32–5,29 (*m*,  $J(3,4) = 10,2$ ,  $J(4,4) = 1,1$ ,  $J(2,4) \approx 0,6$ ,  $J(1,4) \approx 0,6$ , H–C(4)).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 138,4 (*d*, C(2)); 133,4 (*d*, C(3)); 121,2 (*t*, C(4)); 112,9 (*d*, C(1)); 109,9 (*s*, SCN). MS: 113 (ber. 4,6, gef. 7,3,  $M^{++} + 2$ ), 112 (ber. 6,9, gef. 10,2,  $M^{++} + 1$ ), 111 (73,  $M^{++}$ ), 85 (44), 84 (100,  $M^{++} - \text{HCN}$ ), 58 (26), 53 (31,  $M^{++} - \text{SCN}$ ).

**4** aus **2**. Die Umsetzung von **2** erfolgte wie oben für **1** beschrieben: praktisch reines **4** in 85% Ausbeute.

(*E*)-3-Methyl-1,3-butadienylthiocyanat (**12**) und (*Z*)- und (*E*)-2-Methyl-1,3-butadienylthiocyanat (**13** bzw. **14**) aus **8**. Zu einer auf –10° abgekühlten Lsg. von 250 mg **8** in 5,0 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde langsam eine Lsg. von 207 mg dest. DBU in 5,0 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Dann wurde 1 h bei –10° und 2 h bei RT. gerührt. Die Lsg. wurde durch 5,0 g Kieselgel 60 (230–400 mesh) filtriert und bei 30°/15 Torr eingedampft. Nach Zugabe von 5,0 ml Pentan und Abkühlen auf –17° wurde noch nicht umgesetztes **8** abfiltriert. Es resultierten 150 mg (88%) Öl, das sich als eine Mischung von 50% **12**, 35% **13** und 15% **14** erwies.

**12**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 6,69 (*dd*,  $J(1,2) = 14,9$ ,  $J(2,4) = 0,6$ , H–C(2)); 5,96 (*ddd*,  $J(1,2) = 14,9$ ,  $J(1,4) = 0,5$ ,  $J(1,4) = 0,5$ , H–C(1)); 5,16 (*qdd*,  $J(4,5) = 1,4$ ,  $J(4,4) = 1,5$ ,  $J(1,4) = 0,5$ , H–C(4)); 5,12 (*qddd*,  $J(4,5) = 0,9$ ,  $J(1,4) = 0,5$ ,  $J(2,4) = 0,6$ ,  $J(4,4) = 1,5$ , H–C(4)); 1,87 (*dd*,  $J(4,5) = 1,4$ ,  $J(4,5) = 0,9$ ,  $\text{CH}_3\text{--C}(3)$ ).

**13**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 6,76 (*ddd*,  $J(3,4) = 17,1$ ,  $J(3,4) = 10,8$ ,  $J(1,3) = 0,8$ , H–C(3)); 5,93 (*qddd*,  $J(1,3) = 0,8$ ,  $J(1,5) = 1,3$ ,  $J(1,4) = 0,7$ ,  $J(1,4) = 1,5$ , H–C(1)); 5,52 (*ddd*,  $J(3,4) = 17,1$ ,  $J(4,4) = 0,7$ ,  $J(1,4) = 0,7$ ,

H-C(4)); 5,44 (*ddd*,  $J(4,3) = 10,8$ ,  $J(4,4) = 0,7$ ,  $J(1,4) = 1,5$ , H-C(4)); 2,05 (*d*,  $J(1,5) = 1,3$ , CH<sub>3</sub>-C(2)). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; nicht-entkoppelt): <sup>3</sup> $J(\text{H}, \text{C}) = 5,0$  Kopplungen von CH<sub>3</sub>-C(2) zu H-C(1) und H-C(3).

**14:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6,39 (*ddd*,  $J(3,4) = 10,7$ ,  $J(3,4) = 17,2$ ,  $J(1,3) = 0,6$ , H-C(3)); 6,04 (*qddd*,  $J(1,5) = 1,0$ ,  $J(1,3) = 0,6$ ,  $J(1,4) \approx 0,6$ ,  $J(1,4) \approx 0,6$ , H-C(1)); 5,35 (*ddd*,  $J(3,4) = 17,2$ ,  $J(1,3) \approx 0,6$ ,  $J(4,4) \approx 0,6$ , H-C(4)); 5,24 (*ddd*,  $J(3,4) = 10,7$ ,  $J(4,4) \approx 0,6$ ,  $J(1,4) \approx 0,6$ , H-C(4)); 1,92 (*d*,  $J(1,5) = 1,0$ , CH<sub>3</sub>-C(2)). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; nicht-entkoppelt): <sup>3</sup> $J(\text{H}, \text{C}) = 4,5$  und  $7,4$  für Kopplungen von CH<sub>3</sub>-C(2) zu H-C(1) und H-C(3).

**14 aus 9.** Ausführung analog Umsetzung von **1**. Es resultierte **14** in einer Ausbeute > 90%.

(*E*)-2,3-Dimethyl-1,3-butadienyl-thiocyanat (**15**) aus **10** oder **11**. Umsetzung analog derjenigen von **8**, jedoch wurde anstatt 2 h bei RT. kurz unter Rückfluss gerührt. Sowohl **10** als auch **11** ergab 85% Ausbeute an **15**. IR (Film): u. a. 3020w, 2985w, 2960w, 2930w, 2170s (SCN), 1623w, 1448m, 1382m, 1340m, 1030w, 907s, 818s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6,13 (*s*, H-C(1)); 5,20 (*s*, H-C(4)); 5,13 (*br. s*, H-C(4)); 1,96 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(2) oder CH<sub>3</sub>-C(3)); 1,95 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(2) oder CH<sub>3</sub>-C(3)). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 144,5 (*s*, C(3)); 141,4 (*s*, C(2)); 115,6 (*t*, C(4)); 110,6 (*s*, SCN); 109,6 (*d*, C(1)); 20,3 (*q*, CH<sub>3</sub>-C(3)); 15,6 (*q*, CH<sub>3</sub>-C(2)); <sup>3</sup> $J(\text{H}, \text{C}) = 7,2$  für CH<sub>3</sub>-C(2) und H-C(1). Anal. ber. für C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NS (139,23): C 60,39, H 6,51, N 10,06; gef.: C 60,11, H 6,32, N 9,98.

**Diels-Alder-Reaktionen ohne EtOH.** – 5,6-Dihydro-6-isothiocyanato-2-phenyl[1,2,4]triazol[1,2-a]-pyridazin-1,3(2H)-dion (**6**). Zu 10,0 mg **4** wurde *N*-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion hinzugefügt, bis keine Signale von **4** mehr sichtbar waren. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,55–7,40 (*m*, 5 arom. H); 7,07 (*dd*,  $J(7,8) = 8,1$ ,  $J(6,8) = 1,0$ , H-C(8)); 5,32 (*dd*,  $J(7,8) = 8,1$ ,  $J(6,7) = 4,6$ , H-C(7)); 4,60 (*dt*,  $J(6,7) = 4,6$ ,  $J(5,6) = 4,1$ , H-C(6)); 4,11 (*dd*,  $J(5,6) = 4,1$ ,  $J(5,5) = 12,5$ , H-C(5)); 3,88 (*dd*,  $J(5,6) = 4,1$ ,  $J(5,5) = 12,5$ , H-C(5)).

3a,4,5,7a-Tetrahydro-5-isothiocyanato-2-phenyl-2-benzopyrrol-1,3(2H)-dion (**16**). Eine Lsg. von 2,0 g (18,0 mmol) dest. **4**, 4,0 g (23,09 mmol) *N*-Phenylmaleinimid und Spuren des Radikalstoppers 2,6-Di(*tert*-butyl)-*p*-cresol (BHT) in 45,0 ml Toluol wurde 14 h unter N<sub>2</sub> zum Rückfluss gebracht. Nach Eindampfen wurde das gelbliche Rohprodukt aus AcOEt umkristallisiert: 3,7 g (70%) **16** (getrocknet bei RT./0,01 Torr). Schmp. 137–138°. *R*<sub>f</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 0,3. IR (KBr): u. a. 2060s (N=C=S), 1700s (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,52–7,32 (*m*, 5 arom.); 6,24–6,14 (*m*, H-C(6), H-C(7)); 4,49–4,44 (*m*, H-C(5)); 3,67–3,63 (*m*, H-C(7a)); 3,33–3,27 (*m*, H-C(3a)); 2,30–2,15 (*m*, CH<sub>2</sub>(4)). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 176,2 (*s*, C=O); 174,3 (*s*, C=O); 131,3 (*s*); 129,0 (*d*); 128,9 (*d*); 128,6 (*d*); 126,5 (*s*); 126,5 (*d*); 124,8 (*d*); 49,7 (*d*, C(5)); 40,2 (*d*, C(7a)); 36,4 (*d*, C(3a)); 28,6 (*t*, C(4)). MS: 286 (ber. 6,5, gef. 8,8,  $M^{+} + 2$ ), 285 (ber. 18,7, gef. 19,7,  $M^{+} + 1$ ), 284 (34,3,  $M^{+}$ ), 234 (1,6), 226 (7), 179 (8), 119 (7), 105 (6), 91 (9), 79 (100), 59 (20,9). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (284,35): C 63,38, H 4,22, N 9,86; gef.: C 61,06, H 4,11, N 9,65.

*N*-[3aR\*,5S\*,7aS\*]-2,3,3a,4,5,7a-Hexahydro-1,3-dioxo-2-phenyl-1H-2-benzopyrrol-5-yl]-*N'*-phenylthioharnstoff (**17**). Zu einer Lsg. von 0,25 g (0,88 mmol) krist. **16** in 10,0 ml CHCl<sub>3</sub> wurde bei RT. eine Lsg. von 400 mg (4,3 mmol) dest. Anilin in 5,0 ml CHCl<sub>3</sub> getropft. Nach 30 min Rühren wurde das Lsgm. und der Überschuss an Anilin bei 80° Wasserstrahlpumpenvakuum abgedampft. Kristallisation aus CHCl<sub>3</sub> ergab 309 mg (93%) **17** (getrocknet bei RT./0,01 Torr). Schmp. 182–183°. *R*<sub>f</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 0,05. IR (KBr): u. a. 3240m (*br. NH*), 1700s (C=O), 1580m, 1500s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,77 (*s*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH); 7,45–7,09 (*m*, 10 arom. H); 6,13–6,09 (*m*,  $J(6,7) = 10,1$ ,  $J(5,6) = 2,7$ ,  $J(6,7a) = 2,7$ , H-C(6)); 6,07–6,02 (*m*,  $J(6,7) = 10,1$ ,  $J(7,7a) = 3,2$ ,  $J(5,7) = 1,7$ , H-C(7)); 5,93–5,91 (*d*,  $J(\text{NH}, 5) = 7,8$ , NH-C(5)); 5,22–5,19 (*m*,  $J(\text{NH}, 5) = 7,8$ ,  $J(5,6) = 2,7$ ,  $J(5,7) = 1,7$ ,  $J(5,7) \approx 3$ ,  $J(4,5) = 6,9$ ,  $J(4,5) = 5,7$ , H-C(5)); 3,58–3,53 (*m*,  $J(3a,7a) = 8,2$ ,  $J(7,7a) = 3,2$ ,  $J(6,7a) = 2,7$ ,  $J(5,7a) \approx 3$ , H-C(7a)); 3,36–3,30 (*m*,  $J(3a,4) = 8,2$ ,  $J(3a,7a) = 8,2$ ,  $J(3a,4) = 6,1$ , H-C(3a)); 2,51–2,44 (*m*,  $J(4,4) = 13,6$ ,  $J(3a,4) = 6,1$ ,  $J(4,5) = 5,7$ , H-C(4)); 1,95–1,87 (*m*,  $J(3a,4) = 8,2$ ,  $J(4,5) = 6,9$ ,  $J(4,4) = 13,6$ , H-C(4)); Einstrahlen bei H-C(4) ergibt für H-C(5) 4,4 und für H-C(3a) 6,2% Intensitätserhöhung; Einstrahlen bei H-C(4) ergibt für H-C(5) 9,9 und für H-C(3a) 10,8% Intensitätserhöhung. MS: 379 (ber. 8,1, gef. 11,6,  $M^{+} + 2$ ), 378 (ber. 25,9, gef. 26,0,  $M^{+} + 1$ ), 377 (9,2,  $M^{+}$ ), 343 (5,9), 284 (15,3), 242 (10), 226 (43,4), 135 (29,3), 118 (36,1), 105 (10), 93 (100), 79 (84,7), 77 (49,4). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (377,49): C 66,84, H 5,04, N 11,14; gef.: C 66,67, H 4,97, N 11,27.

**Diels-Alder-Reaktionen in EtOH.** – *O*-Ethyl-*N*-[4-(methoxycarbonyl)-2-cyclohexenyl]-thiocarbamat (**18**). Eine Mischung von 800 mg (7,2 mmol) frisch dest. **4** und 2,5 g (29 mmol) Acrylsäure-methylester in 10,0 ml abs. EtOH (über Mg getrocknet) und ca. 10 mg 2,6-Di(*tert*-butyl)-*p*-cresol wurde 18 h im Autoklaven bei 110° erhitzt. Der überschüssige EtOH und Ester wurden bei 40°/15 Torr abgedampft und das resultierende Rohprodukt (1,5 g) einer 'flash'-Chromatographie an Kieselgel **60** mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unterworfen: 1,04 g (60%) **18** als leicht gelbliches, zähes Öl. *R*<sub>f</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 0,15. IR (CHCl<sub>3</sub>, *c* ≈ 2%) u. a. 3420w (sh, NH), 3390m (NH), 3020w, 2990m, 2960m, 2870w, 1730s (C=O), 1495s, 1435m, 1380s, 1305m, 1180s, 1030m, 905w, 860w. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Tab. 2 und 3; nach Integration der NH-Signale sind die 2 Diastereoisomeren (*trans*- und *cis*-Produkt) im Verhältnis von ca. 3:7 vorhanden; die Signale der beiden pro Diastereoisomer vorhandenen Rotameren ergeben *s-cis*/*s-trans* ca. 66:33 (Integral von CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O). <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 4. MS (180°, Direkteinlass): 243 (25,  $M^{+}$ ), 214 (63,  $M^{+} - \text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 184 (15), 154 (52), 139 (34), 120 (12), 94 (58), 79 (100). Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>S (243,35): C 54,30, H 6,99, N 5,76; gef.: C 54,09, H 6,97, N 5,90.

N-(4-Cyano-2-cyclohexenyl)-O-ethyl-thiocarbamat (**19**) wurde analog **18** hergestellt. Ausbeute 53%.  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 0,15. IR ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c = 2\%$ ): u. a. 3420m (sh), 3390m (NH), 3290w, 3020w (sh), 2990s, 2965m, 2940m, 2910w, 2870w, 2245w (CN), 1650w, 1600w, 1495s, 1450s, 1380s, 1355s, 1310m, 1180s, 1140s, 1090m, 1025s, 985w, 950w, 905w.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Tab. 2 und 3; Diastereoisomerenverhältnis (*cis/trans*) 65:35 (NH Signale) Rotamerenverhältnis **19A/19A'** und **19B/19B'** je ca. 7:3.  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 4. MS ( $100^\circ$ , Direkteinlass): 210 (28,  $M^{++}$ ), 183 (5,  $M^{++} - \text{HCN}$ ), 181 (17,  $M^{++} - \text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 121 (100,  $M^{++} - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCS}$ ), 106 (15), 104 (18), 94 (47), 80 (16), 79 (46), 77 (39), 67 (17), 66 (12), 65 (12), 60 (12), 53 (15), 51 (19). Anal. ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$  (210): C 57,14, H 6,67, N 13,33; gef.: C 57,07, H 6,67, N 13,40.

O-Ethyl-N-[4-(E)-2-thiocyanatoethenyl]-2-cyclohexenyl]-thiocarbamat (**20**) wurde analog **18** hergestellt. Bei allen Diels-Alder-Reaktionen wurde **20** in Ausbeuten von 5–25% gebildet.  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 0,4. IR: ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c = 1\%$ ): u. a. 3420w (sh, NH), 3390m (NH), 2980m, 2940m, 2860w, 2150m (SCN), 1490s, 1380s, 1350m, 1300m, 1180s, 1020m, 900m.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Tab. 2 und 3; 2 Rotamere des *cis*-Diastereoisomeren sind sichtbar, Verhältnis *s-cis/s-trans* 66:34. FAB-MS (Glycerin-Matrix,  $95^\circ$ ): 269 (100,  $(M + \text{H})^+$ ), 242 (11,  $(M + \text{H})^+ - \text{HCN}$ ), 210 (10,  $(M + \text{H})^+ - \text{HSCN}$ ), 179 (13), 164 (20), 157 (16), 137 (23), 106 (50), 91 (36), 78 (35).

O-Ethyl-N-(4-phenyl-2-cyclohexenyl)-thiocarbamat (**21**) wurde analog **18** hergestellt. Ausbeute 23%.  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 0,5. IR (Film): u. a. 3360m (sh, NH), 3250m (NH), 3080m (sh), 3040m (sh), 3030s, 2980m, 2940s, 2860m, 1940w, 1860w, 1810w, 1650w, 1605m, 1558m (sh), 1500s, 1450s, 1390s, 1350s, 1310s, 1265m, 1185s, 1140s, 1100m, 1060m, 1030s, 1010m, 975w, 915w, 885w, 760s, 735m, 700s.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Tab. 2 und 3; Diastereoisomerenverhältnis (*cis/trans*) 75:25 (NH-Signale); Rotamerenverhältnis **21A/21A'** und **21B/21B'** je ca. 6:4.  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 4. MS ( $165^\circ$ , Direkteinlass): 261 (16,  $M^{++}$ ), 232 (21,  $M^{++} - \text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 215 (9,  $M^{++} - \text{EtOH}$ ), 189 (6), 172 (26), 157 (68), 156 (72), 141 (13), 129 (27), 128 (19), 115 (32), 105 (100), 104 (68), 91 (100). Anal. ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NOS}$  (261,41): C 68,96, H 7,28, N 5,36; gef.: C 69,02, H 7,19, N 5,25.

O-Ethyl-N-(4-methoxycarbonyl)-4-(methyl-2-cyclohexenyl)-thiocarbamat (**22**) wurde analog **18** hergestellt, jedoch konnten zwei Diastereoisomere im Verhältnis 7:3 isoliert werden (Ausbeute 77%). Hauptdiastereoisomer **22A**:  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 0,13; Nebendiastereoisomer **22B**:  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 0,11.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Tab. 2 und 3.

N-[4,5-Di(methoxycarbonyl)-2-cyclohexenyl]-O-ethyl-thiocarbamat (**23**) wurde analog **18** hergestellt, ausgehend von Maleinsäure-dimethylester oder Fumarsäure-dimethylester, und mittels MPLC an Lichroprep mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan 4:6 getrennt. In beiden Fällen betrug die Ausbeute 50%.  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 0,15.  $^1\text{H-NMR}$ : Diastereoisomerenverhältnis 38:62; Rotamerenverhältnis **23A/23A'** und **23B/23B'** je 7:3.

N-(2-Cyclohexenyl)-O-ethyl-thiocarbamat (**24**). Eine Mischung aus 1,0 g (7,19 mmol) frisch dest. 2-Cyclohexenyl-isothiocyanat und 10,0 ml abs. EtOH (über Mg getrocknet) wurde 36 h unter Rückfluss und Innertatmosphäre gekocht. Der überschüssige EtOH wurde bei  $35^\circ/15$  Torr abgedampft (auch nach 36 h Reaktion war im DC ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $R_f$  0,75) immer noch Ausgangsprodukt sichtbar). Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie an 50,0 g Kieselgel (50–200 mesh, Merck) mit Petrolether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:1 gereinigt: 0,75 g (56%) **24** als leicht gelbliches Öl.  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 0,60. IR (Film): u. a. 3260m (NH), 3035m, 2990m, 2940s, 2870m, 2840w, 1655w, 1510s, 1450m, 1395s, 1355m, 1310m, 1260m, 1190m, 1145m, 1100m, 1080m, 1040m, 1010m, 975w, 900w, 890w, 730m, 675w.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , (*s-cis*)-Rotamer **24**): 6,25–6,15 (br. NH); 5,90 (ddt,  $J(2,3) = 10,0$ ,  $J(1,3) = 1,8$ ,  $J(3,4) = 3,9$ , H–C(3)); 5,66 (ddt,  $J(2,3) = 10,0$ ,  $J(2,4) = 2,1$ ,  $J(1,2) = 3,3$ , H–C(2)); 4,90–4,70 (m, H–C(1)); 4,46 (q,  $J = 7,1$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 2,10–1,95 (m,  $\text{CH}_2(4)^5$ ); 2,10–1,60 (m,  $\text{CH}_2(5)$ ,  $\text{CH}_2(6)^5$ ); 1,31 (t,  $J = 7,1$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , (*s-trans*)-Rotamer **24'**): 6,70–6,50 (br. NH); 5,88 (ddt,  $J(2,3) = 10,0$ ,  $J(3,4) \approx 3,9$ ,  $J(1,3) = 1,8$ , H–C(3)); 5,58 (ddt,  $J(2,3) = 10,0$ ,  $J(2,4) = 1,8$ ,  $J(1,2) = 3,3$ , H–C(2)); 4,56 (q,  $J = 7,1$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 4,30–4,20 (m, H–C(1)); 2,10–1,95 (m,  $\text{CH}_2(4)^5$ ); 2,10–1,60 (m,  $\text{CH}_2(5)$ ,  $\text{CH}_2(6)^5$ ); 1,36 (t,  $J = 7,1$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , (*s-cis*)-Rotamer **24**): 189,3 (s, C=S); 131,5 (d, C(2) oder C(3)); 126,5 (d, C(2) oder C(3)); 66,0 (t,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 50,2 (d, C(1)); 28,9 (t, C(4)); 24,8 (t, C(5) oder C(6)); 19,7 (t, C(5) oder C(6)); 14,3 (q,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , (*s-trans*)-Rotamer **24'**): 188,9 (s, C=S); 131,6 (d, C(2) oder C(3)); 126,1 (d, C(2) oder C(3)); 67,6 (t,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 48,6 (d, C(1)); 28,9 (t, C(4)); 24,7 (t, C(5) oder C(6)); 19,5 (t, C(5) oder C(6)); 14,3 (q,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ). MS ( $180^\circ$ , Direkteinlass): 187 (ber. 5,2, gef. 7,  $M^{++} + 2$ ), 186 (ber. 11,6, gef. 13,  $M^{++} + 1$ ), 185 (15,  $M^{++}$ ), 156 (12,  $M^{++} - \text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 139 (23,  $M^{++} - \text{EtOH}$ ), 96 (15), 81 (100), 80 (11), 79 (30), 77 (10), 53 (18).

S-(1,3-Butadienyl)-O-ethyl-thiocarbamidat (**25**). Ein Gemisch von 200 mg frisch dest. **4** und 20 mg KCN in 5 ml abs. EtOH wurde bei  $5^\circ$  24 h stehengelassen. Diese Lsg. wurde auf 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gegossen und mit 10 ml Pentan je 3mal extrahiert. Nach Zugabe von 20 ml Petrolether wurde 2mal mit je 10 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und die org. Phase getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und bei  $35^\circ$  eingedampft: 225 mg (79%) **25** als Öl. IR (Film): u. a. 3340m (NH), 2990m,

<sup>5</sup>) Die Signale von  $\text{CH}_2(5)$ ,  $\text{CH}_2(6)$  und  $\text{CH}_2(4)$  der beiden Rotameren fallen zusammen.

<sup>6</sup>) Die Signale für die  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppe der beiden Rotameren lassen sich nicht trennen.



1620s (N=C), 1260s, 1070s, 1000m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6,52 (dd, *J*(1,2) = 14,9, *J*(2,3) = 10,5, H-C(2)); 6,40 (ddd, *J*(3,4) = 16,1, *J*(3,4) = 9,9, *J*(2,3) = 10,5, H-C(3)); 6,28 (d, *J*(1,2) = 14,9, H-C(1)); 5,31 (d, *J*(3,4) = 16,1, H-C(4)); 5,24 (d, *J*(3,4) = 9,9, H-C(4)); 4,30 (q, *J* = 7,1, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 1,34 (t, *J* = 7,1, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O).

N-(4-Bromphenyl)-N'-(4-methoxycarbonyl)-2-(cyclohexenyl)-thioharnstoff (26). Eine Lsg. von 560 mg frisch dest. 4, 900 mg 4-Bromanilin und 3,0 g Acrylsäure-methylester und Spuren BHT in 10,0 ml abs. EtOH wurde 100 h bei 70° unter N<sub>2</sub> gerührt. Überschüssiges Dienophil und EtOH wurden abgedampft; 1,3 g dunkelrotes Öl, das aus 5,0 ml abs. MeOH bei -17° kristallisiert wurde. Es resultierten 420 mg (22%) Kristalle. Schmp. 138-142°. *R*<sub>f</sub> (AcOEt) 0,54. IR (KBr): u. a. 3320s (NH), 3150 (br., NH), 3060m (sh), 3030m (sh), 2960s, 2890m (sh), 1730s, 1650w, 1540s, 1500s, 1480s, 1440s, 1400m, 1390m, 1380m, 1350m, 1325m, 1300s, 1250s, 1210s, 1150s, 1125m, 1095m, 1080m, 1070s, 1030m, 1010s, 965w, 955m, 910w, 875w, 860m, 850m, 820m, 805m, 785m, 735m, 705m, 640m, 625m. <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)Aceton): 8,83 (br. s, BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH); 7,53-7,40 (m, 4 arom.); 7,26 (br. d, *J* = 7,0, NH-C(1)); 5,94 (ddd, *J*(2,3) = 10,1, *J* = 3,2, 1,7, H-C(3)); 5,86 (ddd, *J*(2,3) = 10,1, *J* = 3,4, 2,3, H-C(2)); 5,01 (m, H-C(1)); 3,64 (s, CH<sub>3</sub>); 3,13 (m, H-C(4)); 1,89 (m, CH<sub>2</sub>(5), CH<sub>2</sub>(6)).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] O. Diels, K. Alder, *Anal. Chem.* **1928**, 460, 98.
- [2] J. Sauer, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 76; H. Wollweber, in 'Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie', Ed. E. Müller, Thieme Verlag, Stuttgart, 1970, Band 5/lc, S.981.
- [3] J. Sauer, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 233.
- [4] J. G. Martin, R. K. Hill, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 537.
- [5] K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4092; K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts, L. H. Luskus, *ibid.* **1973**, 95, 7301.
- [6] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 773; I. Fleming, 'Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions', J. Wiley, New York, 1976; G. Desimoni, G. Tacconi, A. Barco, G. P. Pollini, 'Natural Products Synthesis through Pericyclic Reactions', ACS Monograph 180, Washington D.C., 1983.
- [7] S. Danishefsky, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 400; L. E. Overman, *ibid.* **1980**, 13, 218; M. Petrzilka, J. L. Grayson, *Synthesis* **1981**, 753.
- [8] A. G. Fallis, *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 183; W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 10; *Synthesis* **1978**, 793; E. Ciganek, *Org. React.* **1984**, 32, 1; G. Brieger, J. N. Bennett, *Chem. Rev.* **1980**, 80, 63.
- [9] S. B. Needleman, M. C. Chang Kuo, *Chem. Rev.* **1962**, 62, 405; D. L. Boger, *Tetrahedron* **1983**, 39, 2869; G. Desimoni, G. Tacconi, *Chem. Rev.* **1975**, 75, 651.
- [10] S. M. Weinreb, R. R. Staib, *Tetrahedron* **1982**, 38, 3087; S. M. Weinreb, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 16; D. Hoppe, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1982**, 30, 403; S. J. Danishefsky, E. Larson, D. Askin, N. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1246.
- [11] M. Bednarski, S. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6968.
- [12] W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 840; H. Wurziger, *Kontakte, Darmstadt* **1984**, 2, 3; T. Poll, J. O. Metter, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 116.
- [13] R. B. Woodward, T. J. Katz, *Tetrahedron* **1959**, 5, 70; R. Faragher, T. L. Gilchrist, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 581; R. N. Warriner, R. A. Russel, G. J. Collin, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4447.
- [14] a) M. J. Carter, I. Fleming, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 679; b) D. A. Evans, C. A. Bryan, C. L. Sims, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2891; c) L. A. Carpino, E. S. Rundberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1431.
- [15] a) R. H. De Wolfe, N. G. Young, *Chem. Rev.* **1956**, 56, 856; b) D. W. Emerson, J. K. Booth, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 2480; c) H. Jlicato, A. Fava, U. Mazzucato, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 27.
- [16] St. Huber, P. Stamouli, R. Neier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 533.
- [17] E. H. M. Abd Elall, J. M. Mellor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 576; L. Drobnica, P. Kristian, J. Augustin, in 'The Chemistry of Cyanates and their Thio Derivatives', Ed. S. Patai, J. Wiley, New York, 1977, Part 2, S. 1117; F. Duus, in 'Comprehensive Organic Chemistry', Eds. D. Barton und W. D. Ollis, Pergamon, Oxford, 1979, Vol. 3, S. 465; W. Walter, K. D. Bode, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 285.
- [18] M. Katake, I. Mita, Y. Mikami, *Nippon Kagaku Kaishi* **1941**, 62, 88 (CA: **1943**, 37, 4055).
- [19] E. G. Kataev, M. F. Obukhova, *Uch. Zap. Kazan. Gos. Univ.* **1953**, 113, 125 (CA: **1958**, 52, 3691c); E. Müller, A. Freytag, *J. Prakt. Chem.* **1936**, 146, 58; H. A. Brusen, W. A. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, 50, 1735.

- [20] M. Hesse, M. Meier, B. Zeeh, 'Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie', Thieme Verlag, Stuttgart, 1979.
- [21] E. H. Farmer, F. L. Warren, *J. Chem. Soc.* **1931**, 3221; D. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1678; K. Alder, M. Schumacher, in 'Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe', Ed. L. Zechmeister, Springer Verlag, Wien, 1953, Band X, S. 1.
- [22] E. B. Wilson, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 293; G. J. Karabatsos, D. J. Fenoglio, in 'Topics in Stereochemistry', J. Wiley & Sons, New York, 1970, Vol. 5, S. 187.
- [23] J. v. Braun, G. Lemke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 3536; L. H. Amundsen, R. H. Mayer, L. S. Pitts, L. A. Malentacchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2118.
- [24] U. Voegeli, W. v. Philipsborn, *Org. Magn. Reson.* **1975**, *7*, 617; U. Voegeli, W. v. Philipsborn, K. Nagarajan, M. D. Nair, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 607; R. V. Dubs, W. v. Philipsborn, *Org. Magn. Reson.* **1979**, *12*, 326.
- [25] U. Voegeli, Dissertation, Universität Zürich, 1978; J. L. Marshall, 'Carbon-Carbon and Carbon-Proton Couplings', Verlag Chemie, Deerfield Beach, 1983; F. J. Weigert, J. Husar, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1313; M. Hansen, H. J. Jacobsen, *J. Magn. Reson.* **1973**, *10*, 79.
- [26] G. Herzberg, 'Molecular Spectra and Molecular Structure', Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1945, Vol. II, S. 329; M. Harak, A. Vitek, 'Interpretation and Processing of Vibrational Spectra', J. Wiley, Chichester, 1978, S. 318; J. W. Levin, A. R. Pearce, W. C. Harris, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 3048.
- [27] R. C. Cambie, H. H. Lee, P. S. Rutledge, P. D. Woodgate, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 765.
- [28] P. A. Grieco, Ph. Garner, Zhen-min He, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1897; R. Breslow, U. Maitra, D. Rideout, *ibid.* **1983**, *24*, 1901; D. D. Sternbach, D. M. Rossana, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5853; D. C. Rideout, R. Breslow, *ibid.* **1980**, *102*, 7817.
- [29] W. E. Stewart, T. H. Siddall, *Chem. Rev.* **1970**, *70*, 517; R. A. Bauman, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 419; R. A. Bauman, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 4129.
- [30] H. Paulsen, K. Todt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *78*, 943; W. Walter, G. Maerten, H. Rose, *Anal. Chem.* **1966**, *691*, 25.
- [31] S. Combrisson, B. P. Roques, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1507.
- [32] H. Günther, G. Jikeli, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 599; F. R. Jensen, C. H. Bushweller, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5774; J. Lessard, P. V. M. Tan, R. Martino, J. K. Sanders, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 1015.
- [33] D. H. McDaniel, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 420; E. L. Wagner, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 2728; D. Martin, W. M. Brause, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2508; F. G. Bordwell, P. J. Boutan, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 854.
- [34] D. Martin, W. Brause, R. Rudeglia, *J. Prakt. Chem.* **1970**, *312*, 797; K. Igarashi, F. Watari, K. Aida, *Spectrochim. Acta, Part A* **1969**, *25*, 1743.
- [35] K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 834.
- [36] D. A. Evans, A. M. Golob, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4765; D. A. Evans, J. V. Nelson, *ibid.* **1980**, *102*, 774; S. E. Denmark, M. A. Harmata, *ibid.* **1982**, *104*, 4972; S. E. Denmark, M. A. Harmata, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3369; L. E. Overman, M. Kakimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1310.
- [37] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
- [38] F. Korte, D. Scharf, K. H. Buechel, *Anal. Chem.* **1963**, *664*, 97; V. L. Heasley, C. L. Frye, R. T. Gore, P. S. Wilday, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2342.
- [39] E. Z. Said, A. E. Tipping, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 1399.
- [40] N. Frederiksen, R. B. Jensen, S. E. Jørgensen, J. U. R. Nielson, L. Norsten, G. Scholl, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1977**, *31*, 698.