

Reaktionen mit phosphororganischen Verbindungen, XLVI<sup>1)</sup>

## Umpolung der Reaktivität von 1,3-Dicarbonylverbindungen durch Einführung einer Triphenylphosphonio-Gruppe. – Regioselektive Synthese von Isoxazolen und Pyrazolen aus (2,4-Dioxoalkyl)triphenylphosphonium-Salzen

Elisabeth Öhler und Erich Zbiral\*

Institut für Organische Chemie der Universität Wien,  
Währinger Straße 38, A-1090 Wien 9

Eingegangen am 18. Dezember 1979

Die aus den Phosphoniumsalzen **2** bzw. **6** mit BuLi erhältlichen Ylide reagieren mit Säurechloriden zu den  $\gamma$ -Acylierungsprodukten **3** bzw. **7**, die mit Salzsäure in die entsprechenden (Dioxoalkyl)phosphoniumsalze **4** bzw. **8** übergeführt werden können. Aus diesen entstehen mit  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  regioselektiv die Isoxazolenderivate **9** und **10**, mit  $\text{R}-\text{NH}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  ( $\text{R} = \text{H}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) werden ebenso selektiv die pyrazolhaltigen Phosphoniumsalze **14** und **15** gebildet. In beiden Fällen bedeutet das eine Umkehrung der Cyclisierungsrichtung im Vergleich zu den phosphorfreien 1,3-Dicarbonylverbindungen. Durch Alkali werden **9** und **10** zu Triphenylphosphanoxid und den Isoxazolen **11** und **12**, die Phosphoniumsalze **14** und **15** zu den Pyrazolen **16** und **17** gespalten. Durch Wittig-Reaktion werden aus **9a** die isomeren Isoxazole *E*-**13** und *Z*-**13** und aus **14a** die Pyrazolylolefine **18** hergestellt.

Reactions with Organophosphorus Compounds, XLVI<sup>1)</sup>

Reactivity Umpolung of 1,3-Dioxo Compounds through Introduction of a Triphenylphosphonio Group. – Regioselective Syntheses of Isoxazoles and Pyrazoles from (2,4-Dioxoalkyl)triphenylphosphonium Salts

Phosphonium salts **2** and **6**, upon deprotonation with BuLi and subsequent reaction with acyl halides, yield the  $\gamma$ -acyl derivatives **3** and **7**, respectively, which on treatment with hydrochloric acid afford the corresponding (dioxoalkyl)phosphonium salts **4** and **8**. Isoxazole derivatives **9** and **10** are formed regioselectively from **4** and **8** with  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , while with  $\text{R}-\text{NH}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  ( $\text{R} = \text{H}$  or  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) the pyrazole-containing phosphonium salts **14** and **15** are obtained in an analogous reaction. In each case the direction of cyclisation is different to the reactions of the corresponding non-phosphorus substituted 1,3-dioxo compounds. On treatment with aqueous NaOH **9** and **10** are cleaved to triphenylphosphane oxide and isoxazoles **11** and **12**, while **14** and **15** yield the pyrazoles **16** and **17**. Wittig reaction of **9a** or **14a** with aldehydes or ketones leads to the isoxazole olefins **13** or the pyrazole olefins **18**, respectively.

Triphenylphosphonio-Gruppen sind mehrfach zur Steuerung von Heterocyclisierungen herangezogen worden:

So bestimmt in (2-Acylvinyl)phosphonium-Salzen  $\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COR X}^{\ominus}$  ausschließlich der positive Phosphor den Anlagerungsort von Nucleophilen und bewirkt dadurch im Vergleich

zur Reaktivität von klassischen Verbindungen des Typs  $X-CH=CH-COR$  ( $X = \overset{\oplus}{N}R_3$  oder Halogen) formal eine Umkehrung der Michael-Addition. Aus den Phosphoniumsalzen werden mit Azid-Ionen Acyltriazole gebildet<sup>2)</sup>, während die entsprechenden Ammoniumverbindungen, dirigiert durch die CO-Gruppe,  $\beta$ -Azidovinyllketone liefern<sup>3)</sup>. Mit  $\beta$ -Enaminocarbonyl-Verbindungen bzw. Amidinen erhält man aus ( $\beta$ -Acylvinyl)phosphonium-Salzen in einer vom Phosphor gelenkten Reaktion Pyrrol- bzw. Imidazol-derivate<sup>4)</sup>, während aus  $\beta$ -Chlorvinyllketonen durch klassische Michael-Addition und nachfolgende Cyclisierung Pyridine<sup>5)</sup> bzw. Pyrimidine<sup>6)</sup> entstehen.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über eine neue, unter dem Einfluß der Triphenylphosphonio-Gruppe regioselektive Synthese von Isoxazolen und Pyrazolen aus Phosphoniumsalzen mit 1,3-Dicarbonyleinheiten.

### Synthese der (Dioxoalkyl)phosphoniumsalze **4** und **8**

Phosphoniumsalze mit freien  $\beta$ -Dicarbonyleinheiten sind unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben worden.

Über Phosphorane mit partiell geschützten  $\beta$ -Dicarbonylfunktionen ist bisher zweimal berichtet worden: Verbindungen der Konstitution  $Ph_3P=CH-C(OC_2H_5)=CR^1-COR$  sind durch Umsetzung von (Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran  $Ph_3P=C=C(OC_2H_5)_2$  mit Ketonen  $R^1CH_2COR$ <sup>7,8)</sup>, Enaminophosphorane  $Ph_3P=C(R^2)-CO-C(R^1)=C(NH_2)R$  durch Hydrogenolyse von 5-Isoxazolylmethylphosphonium-Salzen hergestellt worden<sup>9,10)</sup>. Darüber hinaus sind auch funktionalisierte Tricarbonylderivate  $Ph_3P=CH-CO-C(=C(R)NH_2)-COR$  aus Phosphoniumsalzen mit Isoxazolresten erhalten worden<sup>11)</sup>. In allen Fällen wurden die Verbindungen zum Aufbau weiterer 1,3-Dicarbonylverbindungen in Wittig-Reaktionen eingesetzt.

Wir fanden nun einen neuen, in Schema 1 und 2 skizzierten Weg zur Darstellung von Dioxoalkyl- bzw. -cycloalkylphosphonium-Salzen **4** bzw. **8** aus den Methoxyalkenyl- bzw. -cycloalkenylphosphonium-Salzen **2** und **6**:

(2-Oxopropyliden)triphenylphosphoran (**1**) reagiert mit Methylbromid unter *O*-Alkylierung<sup>12,13)</sup> zum 1-Propenylphosphonium-Salz **2**. Die cyclischen Analoga **6a** und **b** sind, wie wir kürzlich mitgeteilt haben<sup>1)</sup>, aus den Brom-enoethern **5a** und **b** zugänglich. Die Verbindungen **2** und **6** reagieren mit Butyllithium zu ambidenten Allylidenphosphoranen, die mit Säurechloriden in  $\gamma$ -Stellung acyliert werden können<sup>14)</sup>. Die Bildung von  $\alpha$ -Acylierungsprodukten konnte in keinem Fall nachgewiesen werden. Die durch Acylierung und nachfolgende Umylidierung<sup>15)</sup> gebildeten Phosphorane **3** bzw. **7** sind bei Raumtemperatur nur einige Tage beständig. Sie wurden daher nicht isoliert, sondern sofort in die entsprechenden (Dioxoalkyl)phosphoniumsalze **4** bzw. **8** umgewandelt. Diese sind Tautomerengemische, welche einen Konstitutionsbeweis durch Analyse von Kernresonanzspektren sehr erschweren. Die  $\gamma$ -Position der Acylreste läßt sich jedoch anhand der beiden Methoxyphosphorane **3a** und **7a** ableiten, die stellvertretend für die übrigen Verbindungen isoliert und charakterisiert wurden: **3a** gehört jenem Verbindungstyp an, der, wie bereits erwähnt, von *Bestmann* hergestellt und spektroskopisch untersucht worden war<sup>7,8)</sup>. Im Protonenresonanzspektrum von **3a** findet man neben den Singulets von Acetyl- und Methoxy-Gruppe ( $\delta = 2.10$  und  $3.35$ ) das Dublett eines Vinylprotons in  $\gamma$ -Stellung ( $\delta = 4.99$ ;  $^4J_{PH} = 7$  Hz). Über die Konfiguration an der Doppelbindung in der nach NMR-Spektrum und Schmelzpunkt einheitlichen Verbindung können wir zur Zeit keine Angaben machen.





Die Reaktionen mit Hydroxylamin-hydrochlorid wurden in Wasser bzw. Ethanol/Wasser bei 100 °C oder bei 140 °C im Bombenrohr durchgeführt. Aus **4d** ( $R = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) isolierten wir unter diesen Bedingungen das Isoxazolderivat **9d** mit nur 16% Ausbeute neben Methyltriphenylphosphoniumchlorid und 4-Nitroacetophenon-oxim als Hauptprodukten einer offensichtlich erfolgten hydrolytischen Spaltung von **4d**<sup>23</sup>). In Dimethoxyethan als Lösungsmittel lief die Cyclisierung zu **9d** jedoch glatt ab.

(5-Isoxazolylmethyl)phosphoniumsalze **9** wurden kürzlich durch Umsetzung entsprechender (Halogenmethyl)isoxazole mit Triphenylphosphan hergestellt<sup>9,10</sup> und, wie schon erwähnt, direkt oder nach hydrogenolytischer Öffnung des Isoxazolrings zu Wittig-Olefinierungen eingesetzt. Die an dieser Stelle in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **9** beobachtete, über vier Bindungen reichende Kopplung des Phosphors mit 4-H im Isoxazolring ( $^4J_{\text{PH}} = 3 - 4$  Hz), die bei den isomeren (3-Isoxazolylmethyl)phosphoniumsalzen fehlt, stellte für uns neben den Ergebnissen der Alkalisplaltung einen zusätzlichen Konstitutionsbeweis für die genannten Verbindungen dar.

Mit Alkali reagieren die Phosphoniumsalze **9** und **10** erwartungsgemäß bei Raumtemperatur zu Triphenylphosphanoxid und den Isoxazolen **11** bzw. **12**. Die Konstitution dieser Verbindungen konnte in allen Fällen bis auf **12b** durch Vergleich ihrer physikalischen Daten mit den aus der Literatur bekannten Werten gesichert werden<sup>24</sup>).

Eine Ablösung der Triphenylphosphonio-Gruppe aus den Verbindungen **9** und **10** kann auch durch Wittig-Reaktion erreicht<sup>9,10</sup> und damit eine größere Vielfalt der C(5)-Substituenten erzielt werden. Durch Wittig-Reaktion mit Benzaldehyd konnte auch die Konstitution des aus **4a** ( $R = \text{CH}_3$ ) erhaltenen Isoxazolderivats **9a** bewiesen werden. Von den dabei gebildeten geometrischen Isomeren *E*-**13** und *Z*-**13** erwies sich auf Grund des UV-Spektrums<sup>26</sup> *E*-**13** als Stellungsisomeres des Isoxazols **11e**, das sich ausgehend von **1** nur in sehr schlechter Gesamtausbeute darstellen ließ und hier nur den Verbindungen **13** gegenübergestellt werden soll.

Interessant ist ein Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **11e** und **13**: Im Spektrum von **11e** entarten die Signale der beiden *trans*-vicinalen Vinylprotonen zum Singulett ( $\delta_{\text{CH}=\text{CH}} = 7.13$ ). Ein analoger Effekt zeigt sich im Spektrum des Pyrazols **18b** ( $\delta_{\text{CH}=\text{CH}} = 7.03$ ). Die Vinylprotonen der Isoxazole *E*-**13** bzw. *Z*-**13** mit  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}=\text{CH} - \text{C} - \text{O}$ -Anordnung liefern im Kernresonanzspektrum hingegen das erwartete AB-System (*E*-**13**:  $\delta_{\text{A}} = 6.88$ ,  $\delta_{\text{B}} = 7.24$ ;  $J_{\text{AB}} = 16$  Hz; *Z*-**13**:  $\delta_{\text{A}} = 6.50$ ,  $\delta_{\text{B}} = 6.86$ ;  $J_{\text{AB}} = 12$  Hz).

## Synthese von Pyrazolderivaten

Mit Hydrazin- bzw. Phenylhydrazin-hydrochlorid reagieren die (Dioxoalkyl)phosphoniumsalze **4** und **8** erwartungsgemäß zu den Pyrazolderivaten **14** und **15**, die entweder durch Wittig-Reaktion oder durch Spaltung mit Alkali zu Triphenylphosphanoxid und den entsprechenden phosphorfreien Heterocyclen **16**, **17** und **18** umgesetzt werden können.

Ähnlich wie beim Isoxazolringschluß wird auch bei Reaktion mit Phenylhydrazin jeweils fast ausschließlich<sup>16</sup> eines der beiden möglichen Isomeren gebildet. Die Konstitution der Verbindungen **14b** und **c** ließ sich aus den mit Alkali gebildeten, bereits bekannten Pyrazolen **16b** und **c** ableiten, den bisher nicht beschriebenen Tetrahydro-



(2-Methoxy-1-propenyl)triphenylphosphonium-bromid (**2**): Eine Lösung von 20.0 g (63 mmol) **1**<sup>12</sup>) in 200 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde mit einem etwa 5fachen Überschuß an Methylbromid 4 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Danach wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die wäßr. Lösung mit Benzol und Ether gewaschen und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt. Aus den über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten, i. Vak. eingedampften CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen kristallisierten mit Essigester 19.55 g (75%) **2** vom Schmp. 154 – 155 °C (aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigester, Lit.<sup>27</sup> 155 °C). Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist die Substanz identisch mit der in Lit.<sup>27</sup>) beschriebenen. Vor der Umsetzung mit n-BuLi wurde **2** jeweils i. Vak. 8 h bei 70 – 80 °C getrocknet.

4-Methoxy-5-(triphenylphosphoranylidene)-3-penten-2-on (**3a**): Zu einer Suspension von 5.97 g (14.4 mmol) **2** in 40 ml wasserfreiem THF wurden unter Argon und kräftigem Rühren bei – 30 °C 1.15 Äquiv. einer Lösung von n-BuLi in Hexan getropft. Nach 90 min wurde zu der dunkelroten Lösung bei gleicher Temp. eine Lösung von 625 mg (7.9 mmol) Acetylchlorid in 20 ml wasserfreiem THF getropft und 2 h weitergerührt. Dann wurde mit 100 ml Wasser versetzt und mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzolextrakte wurden i. Vak. eingeeengt, das rohe **3a** in 25 ml 1 N HCl aufgenommen, die wäßr. Lösung nacheinander mit Benzol und Ether gewaschen und dann mehrmals mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt. Die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Extrakte wurden zweimal mit je 10 ml 2 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> geschüttelt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus dem Rückstand kristallisierten mit Essigester 1.60 g (60%) **3a**. Aus Essigester gelbe, bei Raumtemp. nur einige Tage beständige Kristalle vom Schmp. 155 – 158 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.10 (s; 3H, CH<sub>3</sub>CO), 3.35 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.99 (d, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 7.0 Hz; 1H, =CH), 7.60 (m; 15H, Aromaten-H); das P = CH-Signal war unter diesen Bedingungen nicht zu lokalisieren<sup>8</sup>).

C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>P (374.5) Ber. C 76.97 H 6.20 P 8.27 Gef. C 76.62 H 6.31 P 8.14

1-[2-Methoxy-3-(triphenylphosphoranylidene)-1-cyclohexen-1-yl]ethanon (**7a**): Zu einer Suspension von 4.5 g (10 mmol) **6a**<sup>1</sup>) in 40 ml wasserfreiem THF wurden unter Argon und Rühren bei – 25 bis – 30 °C 1.15 Äquiv. einer Lösung von n-BuLi in Hexan getropft. Nach 90 min wurde zu der dunkelroten Lösung bei gleicher Temp. eine Lösung von 435 mg (5.5 mmol) Acetylchlorid in 20 ml wasserfreiem THF getropft und 2 h weitergerührt. Dann wurde mit 80 ml Wasser versetzt und mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt. Die über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Extrakte lieferten nach Eindampfen i. Vak. beim Verreiben mit Essigester/Ether 1.40 g **7a** (68%, bezogen auf umgesetztes **6a**<sup>15</sup>). Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigester dunkelgelbe, bei Raumtemp. nur einige Tage beständige Kristalle vom Schmp. 168 – 171 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.80 (m; 4H, [CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>), 2.16 (s; 3H, CH<sub>3</sub>CO), 2.54 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.73 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.56 (m; 15H, Aromaten-H).

C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>P (414.5) Ber. C 78.23 H 6.58 P 7.47 Gef. C 77.80 H 6.64 P 7.45

Das durch Umylidierung<sup>15</sup>) zurückgebildete **6a** kann aus der nach Abtrennung von **7a** verbleibenden Wasserphase durch Ausschütteln mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Trocknen der organischen Lösung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Eindampfen i. Vak. und Verreiben mit Essigester zurückgewonnen werden.

Darstellung der (Dioxoalkyl)phosphonium-Salze **4** und **8**: Allgemeine Vorschrift: Zu einer Suspension von 30 mmol **2** bzw. **6** in 120 ml wasserfreiem THF wurden unter Argon und Rühren bei – 30 bis – 25 °C 1.15 Äquiv. einer Lösung von n-BuLi in Hexan und nach 90 min bei gleicher Temp. eine Lösung von 17 mmol des entsprechenden Säurechlorids in 25 ml THF getropft und 2 h weitergerührt. Dann wurde mit 200 ml Wasser versetzt und mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung wurde i. Vak. eingedampft, und die rohen Methoxyphosphorane **3** bzw. **7** wurden, wie bei den einzelnen Verbindungen angegeben, mit 1 N oder 2 N HCl behandelt. Danach wurde die wäßrige Lösung nacheinander mit Benzol und Ether gewaschen und mehrmals mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Extrakte wurden i. Vak. eingeeengt und die Phosphoniumsalze **4** bzw. **8** mit Essigester zur Kristallisation gebracht.

(2,4-Dioxopentyl)triphenylphosphonium-chlorid (**4a**): Eine Lösung des rohen **3a** in 100 ml 1 N HCl wurde 3 h zum Sieden erhitzt und dann nach der allgemeinen Vorschrift aufgearbeitet. Ausb. 78% (bezogen auf umgesetztes **2**). Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 173–175 °C (Zers.). – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 3660 und 3340 (OH), 1750–1700 cm<sup>-1</sup> (mehrere CO). – <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O): δ = 2.18, 2.45, 2.61, 2.64 (s; ca. 2: 2: 1: 1, zusammen 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.90 (mc; 15 H, Aromaten-H).

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>ClO<sub>2</sub>P (396.9) Ber. C 69.60 H 5.60 P 7.80 Gef. C 69.00 H 5.59 P 7.73

(5-Methyl-2,4-dioxohexyl)triphenylphosphonium-chlorid (**4b**): Eine Lösung des rohen **3b** in 120 ml 1 N HCl wurde 3 h zum Sieden erhitzt und nach der allgemeinen Vorschrift aufgearbeitet. Ausb. 5.10 g (80%, bezogen auf umgesetztes **2**). Aus Methylenchlorid/Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 162–166 °C. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 3660 und 3340 (OH), 1730–1700 (mehrere CO) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>ClO<sub>2</sub>P (424.9) Ber. C 70.65 H 6.17 P 7.29 Gef. C 71.11 H 6.14 P 7.48

(2,4-Dioxo-4-phenylbutyl)triphenylphosphonium-chlorid (**4c**): Eine Lösung des rohen **3c** in 300 ml 1 N HCl wurde unter Rühren 3 h zum Sieden erhitzt, wobei sich **4c** fast vollständig als Öl absetzte. Ausb. 6.10 g (89%, bezogen auf umgesetztes **2**). Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigester gelbliche Kristalle vom Zers.-P. 179–182 °C. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 3660 und 3340 (OH), 1720 und 1680 (schw. br., CO) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>ClO<sub>2</sub>P (459.0) Ber. C 73.27 H 5.28 P 6.75 Gef. C 72.91 H 5.30 P 7.19

[4-(4-Nitrophenyl)-2,4-dioxobutyl]triphenylphosphonium-chlorid (**4d**): Das rohe **3d** war in Wasser und Benzol schwerlöslich. Es wurde in 500 ml 1 N HCl aufgenommen und die Suspension unter Rühren 3 h zum Sieden erhitzt. Das sich abscheidende ölige **4d** wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisierten 6.3 g (83%) **4d**; aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigester gelbliche, hygroskopische Kristalle vom Zers.-P. 176 °C. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 3660 und 3340 (OH), 1720 und 1700 cm<sup>-1</sup> (CO).

C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>ClNO<sub>4</sub>P (504.0) Ber. C 66.72 H 4.61 N 2.78 P 6.15  
Gef. C 66.01 H 4.61 N 2.66 P 6.05

(3-Acetyl-2-oxocyclohexyl)triphenylphosphonium-chlorid (**8a**): Eine Lösung des rohen **7a** in 180 ml 2 N HCl wurde 4.5 h zum Sieden erhitzt. Dann wurde, wie oben angegeben, aufgearbeitet. Ausb. 4.80 g (73%, bezogen auf umgesetztes **6a**). Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 210–214 °C (Zers.). – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 3660 und 3370 (OH), 1720 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O): δ = 1.44–3.06 (m; [CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>) + 2.24, 2.32, 2.53 (s, ca. 4: 1: 2; CH<sub>3</sub>), (zusammen 9H), 7.78 (mc; 15H, Aromaten-H).

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>ClO<sub>2</sub>P (437.0) Ber. C 71.46 H 6.01 P 7.09 Gef. C 71.26 H 6.03 P 6.82

(3-Methyl-5-isoxazolylmethyl)triphenylphosphonium-chlorid (**9a**): Eine Lösung von 1.90 g (5.0 mmol) **4a** und 390 mg (5.6 mmol) NH<sub>2</sub>OH · HCl in 20 ml Wasser wurde 16 h bei Raumtemp. stehengelassen und danach 4 h zum Sieden erhitzt. Dann wurde nacheinander mit Benzol und Ether gewaschen, mit 5.6 mmol NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt. Aus den über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Extrakten kristallisierten nach Eindampfen i. Vak. mit Essigester 1.40 g (71%) **9a**. Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigester farblose Kristalle vom Zers.-P. 275 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.13 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 6.02 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 14 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 6.57 (d, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 3.4 Hz; 1H, 4-H), 7.76 (mc; 15H, Aromaten-H).

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>ClNOP (393.9) Ber. C 70.13 H 5.38 N 3.56 Gef. C 69.53 H 5.41 N 3.46

(3-Isopropyl-5-isoxazolylmethyl)triphenylphosphonium-chlorid (**9b**): Eine Lösung von 850 mg (2.0 mmol) **4b** und 155 mg (2.23 mmol) NH<sub>2</sub>OH · HCl in 50 ml Wasser wurde in einem Bomben-

rohr 24 h auf 140 °C erwärmt. Dann wurde nacheinander mit Benzol und Ether gewaschen und mehrmals mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt. Aus der über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten, i. Vak. eingeengten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung kristallisierten mit Essigester 500 mg (59%) **9b**. Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 240 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.16 (d, *J* = 7 Hz; 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.94 (sept, *J* = 7 Hz; 1H, CHMe<sub>2</sub>), 6.06 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>PH</sub> = 15 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 6.56 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>PH</sub> = 3.6 Hz; 1H, 4-H), 7.77 (mc; 15H, Aromaten-H).

C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>ClNOP (422.0) Ber. C 71.16 H 5.98 N 3.32 P 7.34  
Gef. C 70.45 H 5.94 N 3.27 P 7.14

*Triphenyl(3-phenyl-5-isoxazolymethyl)phosphonium-chlorid (9c)*: Eine Lösung von 920 mg (2.0 mmol) **4c** und 155 mg (2.23 mmol) NH<sub>2</sub>OH · HCl in 50 ml Wasser und 5 ml Ethanol wurde in einem Bombenrohr 24 h bei 140 °C gehalten, dann nacheinander mit Benzol und Ether gewaschen und mehrmals mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Aus den über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten, i. Vak. eingedampften CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen kristallisierten mit Essigester 700 mg (77%) **9c** vom Schmp. 254 – 257 °C (Zers.) (aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigester). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.12 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>PH</sub> = 15 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 7.10 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>PH</sub> = 3.6 Hz; 1H, 4-H), 7.72 (mc; 20H, Aromaten-H).

C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>ClNOP (456.0) Ber. C 73.75 H 5.09 N 3.07 Gef. C 73.07 H 5.18 N 3.00

*[3-(4-Nitrophenyl)-5-isoxazolymethyl]triphenylphosphonium-chlorid (9d)*: Eine Suspension von 504 mg (1.0 mmol) **4d** und 78 mg (1.1 mmol) NH<sub>2</sub>OH · HCl in 30 ml wasserfreiem DME wurde 6.5 h zum Sieden erhitzt. Danach wurde i. Vak. eingedampft und das rohe **9d**, wie bei **11d** angegeben, zur Alkalisplaltung eingesetzt. **9d** konnte nicht analysenrein erhalten werden.

*Versuch zur Synthese von 9d in Ethanol/Wasser*: Eine Lösung von 1.08 g (2.0 mmol) **4d** und 155 mg (2.23 mmol) NH<sub>2</sub>OH · HCl in je 50 ml Ethanol und Wasser wurde in einem Bombenrohr 24 h bei 140 °C gehalten. Dann wurde i. Vak. auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingeengt und mit Benzol ausgeschüttelt. Aus der über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Benzollösung kristallisierten beim Abdampfen 270 mg (75%) *1-(4-Nitrophenyl)ethanon-oxim*. Nach Sublimation i. Hochvak. Schmp. 173 – 175 °C (Lit.<sup>28</sup>) 172 – 173 °C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.30 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 7.83 (δ<sub>A</sub>) und 8.25 (δ<sub>B</sub>) (*J*<sub>AB</sub> = 9.4 Hz; 4H, Aromaten-H), ca. 8.20 (br. s; 1H, OH).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (180.2) Molmasse 180 (MS).

Die wäßrige Lösung wurde mehrmals mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt und dann i. Vak. zur Trockene gedampft. Der Rückstand wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, die Lösung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und wieder eingedampft. Mit Essigester kristallisierten 270 mg (43%) Methyltriphenylphosphonium-chlorid vom Schmp. 215 – 220 °C (aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigester, Lit.<sup>29</sup>) 221 – 223 °C). Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist die Substanz identisch mit der in Lit.<sup>30</sup>) beschriebenen.

Die aus der Wasserphase erhaltenen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Extrakte wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingedampft. Beim Verreiben des Rückstands mit Essigester kristallisierten 160 mg (16%) **9d**, das, wie bei **11d** angegeben, ohne weiteres mit Alkali zu TPPO und **11d** gespalten wurde.

*Triphenyl[3-(E)-2-phenylethenyl]-5-isoxazolymethyl]phosphonium-chlorid (9e)*: 12.40 g (30 mmol) **2** wurden, wie in der allgemeinen Vorschrift zur Synthese der Phosphoniumsalze **4** angegeben, nacheinander mit *n*-BuLi und Cinnamoylchlorid umgesetzt. Nach 90 min wurden 250 ml Wasser zugesetzt und viermal mit je 100 ml Benzol ausgeschüttelt (ein weder in Benzol noch in Wasser lösliches Öl, das bei dieser Prozedur anfiel, konnte nicht identifiziert werden). Die vereinigten Benzollösungen wurden i. Vak. eingedampft. Eine Suspension des Rückstands in 500 ml 2 N HCl wurde 3 h zum Sieden erhitzt und danach mehrmals mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt. Die das rohe **4d** enthaltende CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung wurde eingedampft, der Rückstand zusammen mit 350 mg (5 mmol) NH<sub>2</sub>OH · HCl in einer Mischung aus je 100 ml Ethanol und Wasser gelöst und die Lösung in einem Bombenrohr 24 h auf 140 °C erwärmt. Danach wurde auf ein Drittel des ursprüng-

lichen Vol. eingeengt, mit Benzol und Ether gewaschen und mehrmals mit Methylchlorid ausgeschüttelt. Aus den über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrockneten, i. Vak. eingeengten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen kristallisierten beim Verreiben mit Essigester 500 mg (7%, bezogen auf umgesetztes **2**) **9e**, das ohne Reinigung, wie bei **11e** angegeben, zur Alkalisplaltung eingesetzt wurde.

*Triphenyl(4,5,6,7-tetrahydro-3-methyl-7-benzisoxazolyl)phosphonium-chlorid (10a)*: Eine Lösung von 874 mg (2.0 mmol) **8a** und 155 mg (2.23 mmol)  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  in 30 ml Wasser wurde 8.5 h zum Sieden erhitzt. Dann wurde nacheinander mit 2.2 mmol  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert, mit Benzol und Ether gewaschen und mehrmals mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt. Aus den über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrockneten, i. Vak. eingedampften  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Extrakten kristallisierten beim Verreiben mit Essigester 600 mg (69%) **10a**. Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Essigester farblose, hygroskopische Kristalle vom Schmp. 182–184°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.4\text{--}2.5$  (m; 4H, 5-, 6-H), 2.09 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.76 (m; 2H, 4-H), 7.1–8.3 (m; 16H, Aromaten-H + CHP).

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{ClNOP}$  (434.0) Ber. C 71.95 H 5.82 N 3.23 Gef. C 71.12 H 5.99 N 3.17

Die nicht kristallisierenden Anteile der Mutterlauge wurden, wie bei **12a** angegeben, gesondert mit Alkali gespalten.

*Triphenyl(5,6,7,8-tetrahydro-3-methyl-4H-cyclohept[d]isoxazol-8-yl)phosphonium-chlorid (10b)*: Zu einer Suspension von 3.55 g (7.6 mmol) **6b**<sup>1)</sup> in 30 ml wasserfreiem THF wurden bei –30 bis –25°C unter Argon und kräftigem Rühren 1.15 Äquiv. einer Lösung von *n*-BuLi in Hexan und nach 90 min bei gleicher Temp. eine Lösung von 360 mg (4.5 mmol) Acetylchlorid in 10 ml THF getropft und 2 h weitergerührt. Dann wurde mit 50 ml Wasser versetzt, mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt und die Benzollösung i. Vak. eingedampft. Eine Lösung des rohen **7b** in 50 ml 2N HCl wurde 5 h zum Sieden erhitzt, dann mit Benzol und Ether gewaschen und mehrmals mit Methylchlorid ausgeschüttelt. Aus den über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrockneten, i. Vak. eingedampften  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Extrakten wurde **8b** als zähes Öl erhalten, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Eine Lösung des rohen **8b** in 50 ml Wasser wurde nach Zugabe von 155 mg (2.23 mmol)  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  8 h zum Sieden erhitzt. Die mit Benzol und Ether gewaschene Lösung wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, die Lösung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und wieder eingedampft. Mit Essigester kristallisierten 600 mg (35%, bezogen auf **6b**) **10b** vom Schmp. 258–260°C (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Essigester). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.0\text{--}3.2$  (m; 8H, 4- bis 7-H), 2.11 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.43–8.37 (m; 16H, Aromaten-H + CHP).

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{ClNOP}$  (448.0) Ber. C 72.38 H 6.08 N 3.12 Gef. C 71.50 H 6.07 N 3.00

Die nicht kristallisierenden Anteile der Mutterlauge wurden, wie bei **12b** angegeben, gesondert mit Alkali gespalten.

*Synthese der Isoxazolderivate 11 und 12: Allgemeine Vorschrift*: Die Lösungen der Phosphoniumsalze **9** bzw. **10** in Wasser wurden bei Raumtemp. unter Rühren mit überschüssiger 2N NaOH versetzt. Nach 30 min wurde mit Benzol überschichtet und die Bildung von TPPO mittels DC verfolgt (Laufmittel Essigester). Nach Beendigung der Reaktion wurde aufgearbeitet, wie bei den einzelnen Verbindungen angegeben.

*3-Isopropyl-5-methylisoxazol (11b)*: Dauer der Alkalisplaltung: 50 min. Danach wurde mit Benzol ausgeschüttelt, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, i. Vak. eingedampft, der Rückstand durch Filtrieren über Kieselgel (Laufmittel Petrolether/Essigester 8:2) von TPPO befreit und **11b** bei 10 Torr/80–100°C Badtemp. aus einem Kugelrohr destilliert. Ausb. 75%. Die Substanz ist laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit der in Lit.<sup>31)</sup> beschriebenen.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$  (125.2) Molmasse 125 (MS).

*5-Methyl-3-phenylisoxazol (11c)*: 456 mg (1 mmol) **9c** wurden nach der allgemeinen Vorschrift 1 h mit NaOH behandelt. Dann wurde mit Benzol ausgeschüttelt, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, i.

Vak. eingedampft und durch Filtrieren über Kieselgel (Laufmittel Petrolether/Essigester 8:2) von TPPO befreit. Nach Abdampfen des Lösungsmittels kristallisierten 120 mg (75%) **11c**. Aus Petrolether farblose Kristalle vom Schmp. 39–41 °C (Lit.<sup>32</sup>) 41–42 °C). Die Substanz wurde anhand von MS<sup>33</sup>, UV<sup>34</sup>) und <sup>1</sup>H-NMR<sup>35,36</sup>) identifiziert.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts wurden neben den Signalen von **11c** [ $\delta = 2.40$  (CH<sub>3</sub>), 6.27 (4-H)] auch die Signale von etwa 10% *3-Methyl-5-phenylisoxazol*<sup>36</sup>) [ $\delta = 2.31$  (CH<sub>3</sub>), 6.37 (4-H)] nachgewiesen.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO (159.2) Molmasse 159 (MS)

*5-Methyl-3-(4-nitrophenyl)isoxazol* (**11d**): Das aus **4d** in DME hergestellte, rohe **9d** wurde nach der allgemeinen Vorschrift 2 h mit NaOH behandelt. Dann wurde mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand durch Filtrieren über Kieselgel (Laufmittel Petrolether/Essigester 8:2) von TPPO befreit. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurden 100 mg (49%, bezogen auf **4d**) **11d** erhalten. Aus Ethanol blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 153–156 °C (Lit.<sup>36</sup>) 157–159 °C). Die Substanz ist laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum identisch mit der in Lit.<sup>36</sup>) beschriebenen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts (CDCl<sub>3</sub>) wurden neben den Signalen von **11d** [ $\delta = 2.52$  (CH<sub>3</sub>), 6.38 (4-H)] auch die Signale von etwa 10% *3-Methyl-5-(4-nitrophenyl)isoxazol*<sup>36</sup>) [ $\delta = 2.39$  (CH<sub>3</sub>), 6.57 (4-H)] nachgewiesen.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (204.2) Molmasse 204 (MS)

*5-Methyl-3-((E)-2-phenylethenyl)isoxazol* (**11e**): 482 mg (1.0 mmol) rohes **9e** wurden in je 20 ml Ethanol und Wasser gelöst und, wie in der allgemeinen Vorschrift angegeben, mit Natronlauge behandelt. Nach 1 h wurde mit Wasser verdünnt, mit Benzol ausgeschüttelt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde zur Abtrennung von TPPO über Kieselgel (Laufmittel Petrolether/Essigester 8:2) filtriert. Aus dem Rückstand kristallisierten 120 mg (65%) **11e**. Aus Petrolether farblose Kristalle vom Schmp. 94–97 °C (Lit.<sup>37</sup>) 88 °C). Die Substanz wurde anhand ihres UV-Spektrums identifiziert<sup>26</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.41$  (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 6.20 (s; 1H, 4-H), 7.13 (s; 2H, CH=CH, entartetes AB-System), 7.42 (mc; 5H, Aromaten-H).

*4,5,6,7-Tetrahydro-3-methylbenzisoxazol* (**12a**): Eine Lösung von 434 mg (1.0 mmol) **10a** in 15 ml Wasser wurde, wie in der allgemeinen Vorschrift angegeben, mit Natronlauge behandelt. Nach 2 h wurde mit Benzol ausgeschüttelt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingedampft. Zur Abtrennung von TPPO wurde über Kieselgel (Laufmittel Petrolether/Essigester 8:2) filtriert und anschließend bei 10 Torr/110–130 °C Badtemp. aus einem Kugelrohr destilliert. Ausb. 100 mg (73%). Die Substanz ist laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum identisch mit der in Lit.<sup>19</sup>) und Lit.<sup>20</sup>) beschriebenen, stimmt jedoch nicht mit der in Lit.<sup>25</sup>) angegebenen Verbindung überein.

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO (137.2) Molmasse 137 (MS)

Die bei der Herstellung von **10a** erhaltene Mutterlauge wurde unter gleichen Bedingungen mit NaOH behandelt und lieferte nach analoger Aufarbeitung weitere 30 mg **12a**.

*5,6,7,8-Tetrahydro-3-methyl-4H-cyclohept[d]isoxazol* (**12b**): 448 mg (1.0 mmol) **10b** wurden, wie in der allgemeinen Vorschrift angegeben, 4 h mit Natronlauge umgesetzt. Dann wurde mit Benzol ausgeschüttelt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand über Kieselgel (Laufmittel Petrolether/Essigester 8:2) filtriert. Durch Destillation aus einem Kugelrohr bei 0.1 Torr/80 °C Badtemp. wurden 70 mg (46%) **12b** als farbloses Öl erhalten.

Die bei der Herstellung von **10b** erhaltene Mutterlauge wurde unter gleichen Bedingungen mit Natronlauge behandelt und lieferte nach analoger Aufarbeitung weitere 50 mg **12b**. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.77$  (mc; 6H, 5-, 6-, 7-H), 2.19 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.38 (mc; 2H, 4-H), 2.84 (mc; 2H, 8-H). – MS (70 eV): *m/e* = 151 (64%, M<sup>+</sup>), 122 (14), 110 (12), 109 (17), 97 (13), 95 (15), 94 (17), 82 (20), 81 (43), 80 (13), 68 (64), 67 (100).

Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist **12b** nicht identisch mit der in Lit.<sup>25)</sup> als äußerst instabil beschriebenen Substanz [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.08$  (s; 3 H), 2.5–2.9 (br., 2 H), 2.2–2.5 (br., 2 H)], der von den Autoren die gleiche Konstitution zugeschrieben wird.

*3-Methyl-5-(2-phenylethenyl)isoxazol (E-13 + Z-13)*: Zu einer Suspension von 393 mg (1.0 mmol) trockenem und fein pulverisiertem **9a** in 10 ml wasserfreiem THF wurde unter Argon und Rühren bei  $-20^\circ\text{C}$  eine Lösung von 1.2 Äquivv. *n*-BuLi in Hexan und nach 15 min eine Lösung von 130 mg (1.2 mmol) Benzaldehyd in 2 ml THF getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde 5 h zum Sieden erhitzt, dann i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen, die Lösung zweimal mit je 2 ml Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingedampft. SC an Kieselgel (Laufmittel Petrolether/Essigester 8:2) lieferte 40 mg (22%) **Z-13** ( $R_F = 0.54$ ) als Öl und 70 mg (38%) **E-13** ( $R_F = 0.46$ ) als farblose Kristalle vom Schmp.  $87-90^\circ\text{C}$  (aus Petrolether; Lit.<sup>38)</sup>  $91.5^\circ\text{C}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): **Z-13**:  $\delta = 2.21$  (s; 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 5.85 (s; 1 H, 4-H),  $\delta_A = 6.50$ ,  $\delta_B = 6.86$  ( $J_{AB} = 12$  Hz; CH=CH), 7.38 (mc; 5 H, Aromaten-H). **E-13**:  $\delta = 2.30$  (s; 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.05 (s; 1 H, 4-H),  $\delta_A = 6.88$ ,  $\delta_B = 7.24$  ( $J_{AB} = 16$  Hz; CH=CH), 7.43 (mc; 5 H, Aromaten-H).

**E-13** ist laut UV- bzw.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit der in Lit.<sup>38)</sup> bzw. Lit.<sup>26)</sup> beschriebenen Substanz.

*(3-Methyl-5-pyrazolylmethyl)triphenylphosphonium-bromid (14a, Br $^\ominus$  statt Cl $^\ominus$ )*: Eine Lösung von 1.58 g (4.0 mmol) **4a** und 430 mg (4.1 mmol)  $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot 2\text{HCl}$  in 40 ml Wasser wurde 16 h bei Raumtemp. stengelassen, danach vorsichtig mit 8 mmol  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert, mit überschüssigem 2 N KBr versetzt und mehrmals mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde zweimal mit je 5 ml 2 N KBr geschüttelt, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingedampft. Mit Essigester kristallisierten 1.40 g (80%) **14a**. Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Essigester und nach Trocknen bei  $125-130^\circ\text{C}$  farblose, hygroskopische Kristalle vom Schmp.  $201-204^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.14$  (s; 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 5.02 (d;  $^2J_{\text{PH}} = 14$  Hz; 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 5.61 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 2$  Hz; 1 H, 4-H), 7.68 (mc; 16 H, Aromaten-H + NH).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{BrN}_2\text{P}$  (437.4) Ber. C 63.16 H 5.08 N 6.41 Gef. C 62.35 H 5.18 N 6.40

*(1,3-Diphenyl-5-pyrazolylmethyl)triphenylphosphonium-chlorid (14c)*: Eine Lösung von 459 mg (1.0 mmol) **4c** und 160 mg (1.1 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2 \cdot \text{HCl}$  in 50 ml Wasser und 5 ml Ethanol wurde in einem Bombenrohr 24 h bei  $140^\circ\text{C}$  gehalten, dann mit 1.1 mmol  $\text{NaHCO}_3$  versetzt, mit Benzol gewaschen und mehrmals mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt. Aus den über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrockneten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Extrakten kristallisierten mit Essigester 300 mg (57%) **14c**. Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Essigester farblose Kristalle vom Schmp.  $180-186^\circ\text{C}$ . Die nicht kristallisierenden Anteile der Mutterlauge wurden, wie bei **16c** angegeben, gesondert zur Spaltung mit NaOH eingesetzt. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.75$  (d,  $^2J_{\text{PH}} = 14$  Hz; 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.56 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 3.4$  Hz; 1 H, 4-H), 6.90–8.00 (m; 25 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{P}$  (531.1) Ber. C 76.89 H 5.32 N 5.28 Gef. C 76.10 H 5.46 N 5.25

*Triphenyl(4,5,6,7-tetrahydro-3-methyl-1H-indazol-7-yl)phosphonium-bromid (15a, Br $^\ominus$  statt Cl $^\ominus$ )*: Eine Lösung von 436 mg (1.0 mmol) **8a** und 125 mg (1.2 mmol)  $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot 2\text{HCl}$  in 30 ml Wasser wurde 5 h zum Sieden erhitzt und danach 16 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Dann wurde nacheinander mit 2 mmol  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert, mit überschüssigem 2 N KBr versetzt, mit Benzol gewaschen und dann mehrmals mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt. Die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Extrakte wurden zweimal mit je 2 ml 2 N KBr geschüttelt, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingedampft. Mit Essigester kristallisierten 380 mg (81%) **15a**, Schmp.  $166-168^\circ\text{C}$  (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Essigester). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.54-2.78$  (m; 6 H, 4- bis 6-H), 2.23 (s; 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 5.42 (m; 1 H), 6.97 (m; 1 H), 7.73 (mc; 15 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{BrN}_2\text{P}$  (474.4) Ber. C 65.41 H 5.49 N 5.87 Gef. C 65.08 H 5.48 N 5.83

*Triphenyl(4,5,6,7-tetrahydro-3-methyl-1H-indazol-7-yl)phosphonium-chlorid (15b):*

Eine Lösung von 436 mg (1.0 mmol) **8a** und 174 mg (1.2 mmol)  $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$  in 20 ml Wasser wurde 6 h zum Sieden erhitzt, dann nacheinander mit Benzol und Ether gewaschen und mit  $CH_2Cl_2$  ausgeschüttelt. Aus den über  $Na_2SO_4$  getrockneten, i. Vak. eingedampften  $CH_2Cl_2$ -Extrakten kristallisierten mit Essigester 400 mg (79%) **15b**. Aus  $CH_2Cl_2$ /Essigester farblose, hygroskopische Kristalle vom Schmp. 143–146 °C. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.1$ – $3.1$  (m; 6H, 4-bis 6-H), 2.15 (s; 3H,  $CH_3$ ), 6.93–7.96 (m; 21H, Aromaten-H + PCH (?)).

$C_{32}H_{30}ClN_2P$  (509.1) Ber. C 75.49 H 5.95 N 5.50 P 6.08

Gef. C 74.50 H 6.01 N 5.35 P 5.73

*3,5-Dimethylpyrazol (16a):* Zu einer Lösung von 437 mg (1.0 mmol) **14a** in 15 ml Wasser wurden bei Raumtemp. unter Rühren 2 ml 25proz. Natronlauge getropft. Nach 30 min wurde von TPPO (240 mg, 86%) abgesaugt. Der Niederschlag wurde mit Ether gewaschen und das Filtrat mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Lösungen lieferten nach Trocknen über  $Na_2SO_4$ , Eindampfen i. Vak. und Sublimieren des Rückstands an der Ölpumpe 70 mg (73%) **16a** vom Schmp. 106–107 °C (Lit.<sup>39</sup>) 107 °C).

$C_5H_8N_2$  (96.2) Molmasse 96 (MS)

*3-Isopropyl-5-methyl-1-phenylpyrazol (16b):* Eine Lösung von 425 mg (1.0 mmol) **4b** und 175 mg (1.2 mmol)  $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$  in 40 ml Wasser wurde in einem Bombenrohr 24 h bei 140 °C gehalten. Dann wurde nacheinander mit Benzol und Ether gewaschen und mehrmals mit  $CH_2Cl_2$  ausgeschüttelt. Die über  $Na_2SO_4$  getrockneten  $CH_2Cl_2$ -Lösungen wurden i. Vak. eingedampft, das rohe **14b** in 40 ml Wasser gelöst und nach Zugabe von 2 ml 25proz. Natronlauge 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt und die über  $Na_2SO_4$  getrocknete Benzollösung i. Vak. eingedampft. Durch SC an Kieselgel (Laufmittel Petrolether/Essigester 8:2) wurden 105 mg (53%, bezogen auf **4b**) **16b** vom  $R_F = 0.58$  und 10 mg (5%) *5-Isopropyl-3-methyl-1-phenylpyrazol* vom  $R_F = 0.39$  erhalten. Die beiden Substanzen sind laut  $^1H$ -NMR-Spektrum und DC identisch mit den in Lit.<sup>22</sup>) beschriebenen.

*5-Methyl-1,3-diphenylpyrazol (16c):* Zu einer Suspension von 230 mg (0.43 mmol) **14c** in 10 ml Wasser wurden bei Raumtemp. unter Rühren 2 ml 25proz. Natronlauge getropft. Nach 3 h wurde mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung über  $Na_2SO_4$  getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde durch Filtrieren über Kieselgel (Laufmittel Petrolether/Essigester 8:2) von TPPO befreit und lieferte 75 mg (75%) **16c**. Aus Petrolether farblose Kristalle vom Schmp. 76 °C (Lit.<sup>40</sup>) 76–77 °C). Die Substanz ist laut  $^1H$ -NMR-Spektrum identisch mit der in Lit.<sup>21</sup>) beschriebenen.

Die bei der Synthese von **14c**, wie dort angegeben, erhaltene Mutterlauge wurde analog mit NaOH gespalten und aufgearbeitet. Nach SC an Kieselgel (Laufmittel Petrolether/Essigester 8:2) wurden 25 mg **16c** ( $R_F = 0.52$ ) und 25 mg *3-Methyl-1,5-diphenylpyrazol* ( $R_F = 0.42$ ) erhalten. Letzteres ist laut  $^1H$ -NMR-Spektrum identisch mit der in Lit.<sup>41</sup>) beschriebenen Verbindung. Die  $R_F$ -Werte der beiden Substanzen (Kieselgel, Laufmittel Petrolether/Ether 1:1) stimmen mit den in Lit.<sup>21</sup>) angegebenen Werten überein.

*4,5,6,7-Tetrahydro-3-methyl-1H-indazol (17a):* Zu einer Lösung von 280 mg (0.64 mmol) **15a** in 20 ml Wasser wurden bei Raumtemp. unter Rühren 2 ml 25proz. Natronlauge getropft. Nach 90 min wurde mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt, über  $Na_2SO_4$  getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand bei 120–125 °C Badtemp./0.01 Torr aus einem Kugelrohr destilliert. Ausb. 70 mg (80%); aus Petrolether farblose Kristalle vom Schmp. 62 °C (Lit.<sup>42</sup>) 60 °C). Die Substanz ist laut UV-Spektrum und Lage des  $CH_3$ -Signals im  $^1H$ -NMR-Spektrum identisch mit der in Lit.<sup>42</sup>) beschriebenen.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.73$  (mc; 4H, 5-, 6-H), 2.18 (s; 3H,  $CH_3$ ), 2.18–2.80 (m; 4H, 4-, 7-H), 9.80 (br. s; 1H, NH).

*4,5,6,7-Tetrahydro-3-methyl-1-phenyl-1H-indazol (17b)*

a) **Aus 15b**: Eine Lösung von 270 mg (0.53 mmol) **15b** in 25 ml Wasser wurde bei Raumtemp. unter Rühren mit 2 ml 25proz. Natronlauge versetzt. Nach 90 min wurde mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt. Aus den über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten, i. Vak. eingedampften und durch Filtrieren über Kieselgel (Laufmittel Essigester) von TPPO befreiten Extrakten wurden 80 mg (71%) **17b** gewonnen. Aus Petrolether farblose Kristalle vom Schmp. 45–47°C<sup>43</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.77 (mc; 4H, 5-, 6-H), 2.25 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.25–2.90 (m; 4H, 4-, 7-H), 7.43 (mc; 5H, Aromaten-H).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (212.3) Ber. C 79.19 H 7.61 N 13.20

Gef. C 79.13 H 7.72 N 13.10 Molmasse 212 (MS)

b) **Aus 7a**: Eine Lösung von 207 mg (0.5 mmol) **7a** in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde zweimal mit je 1 ml 1 N HCl geschüttelt und nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i. Vak. eingedampft. Der an der Ölpumpe getrocknete Rückstand wurde zusammen mit 110 mg (1 mmol) Phenylhydrazin in 20 ml wasserfreiem DME suspendiert und die Suspension unter Argon und Rühren 2 h zum Sieden erhitzt. Danach wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen, die Lösung mit wenig Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingengt. Durch SC an Kieselgel (Laufmittel Petrolether/Essigester 8:2) wurden 85 mg (80%) **17b** erhalten.

*3-Methyl-5-(2-methyl-1-propenyl)pyrazol (18a)*: Zu einer Suspension von 437 mg (1.0 mmol) i. Vak. bei 80°C getrocknetem, feinst pulverisiertem **14a** in 15 ml wasserfreiem THF wurden unter Argon und Rühren bei –20°C 2.2 Äquiv. einer Lösung von n-BuLi in Hexan und nach 30 min bei gleicher Temp. eine Lösung von 75 mg (1.2 mmol) Aceton in 2 ml THF getropft. Dann wurde 2 h bei Raumtemp. weitergerührt, 1 h zum Sieden erhitzt und i. Vak. eingedampft. Die Lösung des in 40 ml Benzol aufgenommenen Rückstands wurde zweimal mit je 3 ml Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Nach SC an Kieselgel (Laufmittel Petrolether/Essigester 8:2) und Destillation aus einem Kugelrohr (Badtemp. 90–110°C/0.1 Torr) wurden 75 mg (55%) **18a** erhalten. Aus Petrolether farblose Kristalle vom Schmp. 47–48°C (Lit.<sup>45</sup>) 35–37°C). Die Substanz ist laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum identisch mit der in Lit.<sup>45</sup>) beschriebenen.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (136.2) Ber. C 70.53 H 8.90 N 20.57

Gef. C 70.21 H 8.98 N 20.04 Molmasse 136 (MS)

*3-Methyl-5-((E)-2-phenylethenyl)pyrazol (18b)*: Zu einer Suspension von 437 mg (1.0 mmol) i. Vak. bei 80°C getrocknetem, pulverisiertem **14a** in 25 ml wasserfreiem THF wurden unter Argon und kräftigem Rühren bei –30°C 2.2 Äquiv. einer Lösung von n-BuLi in Hexan und nach 30 min bei gleicher Temp. eine Lösung von 130 mg (1.2 mmol) Benzaldehyd in 5 ml THF getropft. Danach wurde 1 h bei Raumtemp. weitergerührt, dann 4 h zum Sieden erhitzt und nach Zugabe von 50 ml Wasser mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt. Die über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknete, i. Vak. eingedampfte Benzollösung wurde durch Filtrieren über Kieselgel (Laufmittel Petrolether/Essigester 8:2) von TPPO befreit und lieferte 100 mg (55%) **18b**. Aus Essigester/Ether farblose Kristalle vom Schmp. 151–152°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.32 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 6.21 (s; 1H, 4-H), 7.03 (s, entartetes AB-System<sup>46</sup>); 2H, CH=CH), 7.30 (mc; 5H, Aromaten-H), 9.19 (br. s; 1H, NH).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (184.2) Ber. C 78.23 H 6.57 N 15.21

Gef. C 78.24 H 6.73 N 15.25 Molmasse 184 (MS)

## Literatur

- 1) XLV. Mitteil.: E. Öhler und E. Zbiral, Chem. Ber. **113**, 2326 (1980).
- 2) M. Rasberger und E. Zbiral, Monatsh. Chem. **100**, 64 (1969).
- 3) A. Nesmeyanov und M. Rybinskaya, Dokl. Akad. Nauk SSSR **115**, 15 (1957) [Chem. Abstr. **52**, 7158 h (1958)].
- 4) E. Zbiral und E. Hugl, Phosphorus **2**, 29 (1972).
- 5) A. E. Pohland und W. R. Benson, Chem. Rev. **66**, 161 (1966).
- 6) C. Price und J. Zomlefer, J. Org. Chem. **14**, 210 (1949).
- 7) H. J. Bestmann und R. W. Saalfrank, Angew. Chem. **82**, 359 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 367 (1970).
- 8) H. J. Bestmann und R. W. Saalfrank, Chem. Ber. **109**, 403 (1976).
- 9) P. Bravo, A. Ricca und O. V. de Pava, Chim. Ind. (Milan) **56**, 25 (1974).
- 10) P. Bravo, A. Ricca, C. Ticozzi und O. V. de Pava, Gazz. Chim. Ital. **106**, 743 (1976).
- 11) P. Bravo und C. Ticozzi, Chem. Ind. (London) **1975**, 1018.
- 12) F. Ramirez und S. Dershowitz, J. Org. Chem. **22**, 41 (1957).
- 13) St. F. Martin und S. R. Desai, J. Org. Chem. **42**, 1665 (1977).
- 14) Auf die  $\gamma$ -Acylierung unsubstituierter Allylidenphosphorane ist schon früher hingewiesen worden [E. Zbiral und L. Berner-Fenz, Tetrahedron **24**, 1363 (1968)]. Zur Umsetzung von (2-Ethoxyallyliden)triphenylphosphoran mit ungesättigten Ketonen vgl. Lit.<sup>13</sup>.
- 15) H. J. Bestmann in: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie (W. Foerst), Bd. V, S. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- 16) Bei der Alkalisplaltung roher Cyclisierungsprodukte isolierten wir in einigen Fällen maximal 10–15% der jeweiligen Isomeren. (Näheres dazu im experimentellen Teil.) Zur Zeit kann jedoch nicht entschieden werden, ob diese tatsächlich auf eine Alkalisplaltung isomerer Phosphoniumsalze zurückgeführt werden müssen oder etwa auf einer unter den Cyclisierungsbedingungen teilweise ablaufenden Spaltung der (Dioxoalkyl)phosphoniumsalze zu Triphenylphosphanoxid und freien 1,3-Dicarbonylverbindungen mit nachfolgender Heterocyclisierung beruhen.  
Zum Vergleich seien die Ergebnisse der Isoxazolbildung aus Benzoylacetone<sup>17</sup>), 1-Phenyl-1-hexen-3,5-dione<sup>18</sup>) und 2-Acetylcyclohexanon<sup>19,20</sup>) sowie der Bildung von *N*-Phenylpyrazolen aus Benzoyl<sup>21</sup>) und Isobutyrylacetone<sup>22</sup>) angeführt. Bei diesen Heterocyclisierungen entstehen entweder Isomerengemische<sup>19,20,22</sup>) oder es werden nur die zu **11c**<sup>17</sup>) und **e**<sup>18</sup>) bzw. **16c**<sup>21</sup>) isomeren Derivate gebildet.
- 17) L. Claisen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 1149 (1888).
- 18) V. Lampe und J. Mitobezka, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 2235 (1913).
- 19) R. Jacquier, C. Petrus, F. Petrus und J. Verducci, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 2678.
- 20) J. P. Ferris und R. W. Trimmer, J. Org. Chem. **41**, 13 (1976).
- 21) G. Coispeau, J. Elguero und R. Jacquier, Bull. Chem. Soc. Fr. **1970**, 689.
- 22) I. Tämnefors, A. Claesson und M. Karlsson, Acta Pharm. Suec. **12**, 435 (1975).
- 23) Über eine analoge Ethanolyse von Phosphoniumsalzen mit teilweise maskierten Tricarbonyl-einheiten wird in Lit.<sup>11</sup>) berichtet.
- 24) Die in Lit.<sup>25</sup>) für **12b** beschriebenen <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmen nicht mit unseren Ergebnissen überein. Auch wird **12b** an dieser Stelle, ebenso wie das entsprechende Tetrahydrobenzisoxazol **12a**, als sehr instabil beschrieben; wir konnten jedoch beide Verbindungen ohne jede Veränderung destillieren.
- 25) K. P. Park, Ch.-Y. Shiu und L. B. Clapp, J. Org. Chem. **35**, 2065 (1970).
- 26) E. Belgodere und V. Dal. Piaz, Gazz. Chim. Ital. **103**, 309 (1973).
- 27) E. E. Schweizer, S. De Voe Goff und W. P. Murray, J. Org. Chem. **42**, 200 (1977).
- 28) Th. Posner, Liebigs Ann. Chem. **389**, 42 (1912).
- 29) P. A. Chopard, J. Org. Chem. **31**, 107 (1966).
- 30) C. E. Griffin und M. Gordon, J. Organomet. Chem. **3**, 414 (1965).
- 31) N. Thoaï, N. Chieu und J. Wiemann, Ann. Chim. (Paris) **1971**, 235.
- 32) L. Claisen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 3909 (1907).
- 33) J. H. Bowie, R. K. Kallury und R. G. Cooks, Aust. J. Chem. **22**, 563 (1969).
- 34) B. Eistert und E. Merkel, Chem. Ber. **86**, 895 (1953).
- 35) R. G. Micetich, Can. J. Chem. **48**, 2006 (1970).
- 36) A. R. Katritzky, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1975**, 1627.
- 37) H. Ryan und J. M. Dunlea, Proc. Roy. Irish Acad. **32** [B], 1 (1913) [Chem. Abstr. **7**, 2039 (1913)].
- 38) C. Kashima und Y. Tsuda, Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 3533 (1973).

- 39) G. D. Rosengarten, Liebigs Ann. Chem. **279**, 237 (1894).
- 40) R. Huisgen, G. Gotthardt und R. Grashey, Chem. Ber. **101**, 536 (1968).
- 41) I. L. Finar und D. M. Rackham, J. Chem. Soc. **1968** B 211.
- 42) R. Jacquier und G. Maury, Bull. Chem. Soc. Fr. **1967**, 316.
- 43) **17b** stimmt in Schmp. und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht mit der in Lit.<sup>44)</sup> beschriebenen Substanz überein, der die gleiche Konstitution zugeschrieben wird. Die dort angegebene Lage für das CH<sub>3</sub>-Singulett ( $\delta = 1.73$ ) könnte jedoch auch auf einem Druckfehler beruhen.
- 44) H. Ferres, M. S. Hamdam und W. R. Jackson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1973**, 936.
- 45) J. Elguero, R. Gelin und G. Tarrago, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 231.
- 46) In Analogie zu dem Isoxazol **11e** mit gesicherter *E*-Konfiguration am Ethenylrest, bei dem die Vinylprotonen ebenfalls als Singulett erscheinen, nehmen wir für **18b** *E*-Konfiguration an.

[432/79]