

Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, XLIV<sup>1)</sup>

## 4-Diazomethyl-4*H*-pyrane durch elektrophile Diazoalkan-substitution

Manfred Regitz\* und Saad G. Khbeis

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 12. August 1983

Elektrophile Diazoalkansubstitution der (Diazomethyl)phosphorylverbindungen **3a–e** mit dem Pyrylium-tetrafluoroborat **2** liefert die 4-[Diazo(phosphoryl)methyl]-4*H*-pyrane **4a–e**. Entsprechende Reaktionen der Pyrylium-perchlorate **1a–j** mit **3a** führen je nach Substitutionsmuster zu Gemischen aus 4-(Diazomethyl)- und 4-Methylen-4*H*-pyranen (**6f, i, j/7f, i, j**) oder aber zur Bildung nur eines der beiden Produkte (**6a, c, d, g, h** bzw. **7b, e**). Mit  $\mu$ -Allylpalladium-chlorid werden die 4-(Diazomethyl)-4*H*-pyrane **6a, d** und **f–j** bei völliger Unterdrückung der Ringverweiterung zum Valenztautomerensystem **13**  $\rightleftharpoons$  **14** in die Methylen-4*H*-pyrane **7a, d** und **f–j** umgewandelt. Die Methylenverbindungen **7** sind durch Protonierung mit Perchlorsäure zu den Pyrylium-salzen **15a–e** sowie durch Insertionsreaktion mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion zu den Urazolen **17a–e** charakterisiert.

### Investigations on Diazo Compounds and Azides, XLIV<sup>1)</sup>

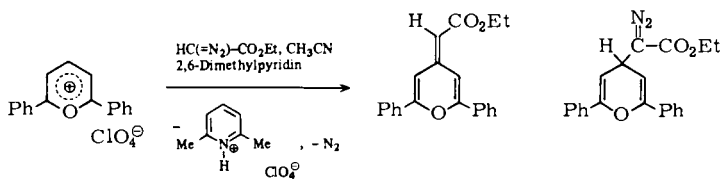
#### 4-Diazomethyl-4*H*-pyrans by Electrophilic Diazoalkane Substitution

Electrophilic diazoalkane substitution of the (diazomethyl)phosphoryl compounds **3a–e** with the pyrylium tetrafluoroborate **2** yields the 4-[diazo(phosphoryl)methyl]-4*H*-pyrans **4a–e**. Corresponding reactions of the pyrylium perchlorates **1a–j** with **3a** lead – according to the substitution pattern – to mixtures of 4-(diazomethyl)- and 4-methylene-4*H*-pyrans (**6f, i, j/7f, i, j**) or to the formation of only one of these products (**6a, c, d, g, h** or **7b, e**). With  $\mu$ -allylpalladium chloride the 4-(diazomethyl)-4*H*-pyrans **6a, d** and **f–j** are transformed into the methylene-4*H*-pyrans **7a, d** and **f–j** with total suppression of the ring enlargement to the valence tautomer system **13**  $\rightleftharpoons$  **14**. The methylene compounds **7** are characterized by protonation with perchloric acid to the pyrylium salts **15a–e** as well as by insertion reactions with 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione leading to the urazoles **17a–e**.

Diazomethylverbindungen lassen sich mit Hückel-aromatischen Kationen wie Cyclopropenylium<sup>-1,2)</sup> oder Tropylium-Ionen<sup>2)</sup> glatt elektrophil substituieren. Dies gilt auch für die aromatischen Thiapyryliumsalze, die in der 4-Stellung mit Lithiodiazoessigsäure-ethylester reagieren, wenn die 2- und 6-Position mit voluminösen Substituenten besetzt sind<sup>3,4)</sup>.

Das einzige, bisher in der Literatur beschriebene Experiment, elektrophile Diazoalkansubstitutionen mit Pyryliumsalzen auszuführen, blieb erfolglos: 2,6-Diphenylpyrylium-perchlorat reagiert mit Diazoessigsäure-ethylester in Acetonitril im Beisein

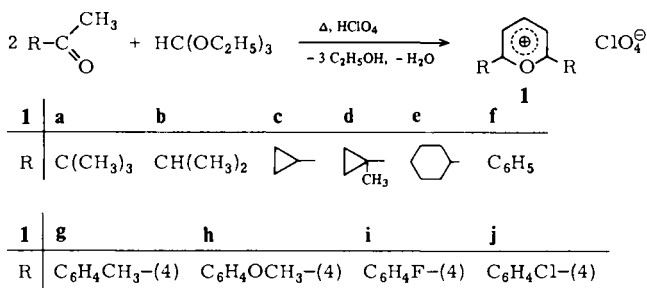
von 2,6-Dimethylpyridin als Base zu einem 11 Komponenten enthaltenden Gemisch, aus dem durch Säulenchromatographie nur 4-(Ethoxycarbonylmethylen)-2,6-diphenyl-4*H*-pyran (18%) isoliert werden konnte<sup>5)</sup>.



Man darf annehmen, daß das Olefin durch nachträgliche Zersetzung von zunächst gebildetem 4-[Diazo(ethoxycarbonyl)methyl]-2,6-diphenyl-4*H*-pyran entstanden ist. Vor diesem Hintergrund wurde die Umsetzung einer Reihe 2,6-disubstituierter Pyryliumsalze mit phosphorylierten Diazomethylverbindungen untersucht. Letztere sind bekanntlich stärkere C-Nucleophile als ihre CO-Analoga und somit geeigneter im Sinne der Substitutionsreaktion.

### 2,6-Disubstituierte Pyryliumsalze (1)

2,6-Disubstituierte Pyrylium-perchlorate werden in präparativ einstufiger Reaktion durch Kondensation von Methylketonen mit Orthoameisensäure-triethylester in Gegenwart von Perchlorsäure erhalten<sup>6)</sup>. Auf dem gleichen Wege wurden auch **1a** – **e**, **i** und **j** synthetisiert; die übrigen Pyryliumsalze sind literaturbekannt (s. experimenteller Teil).

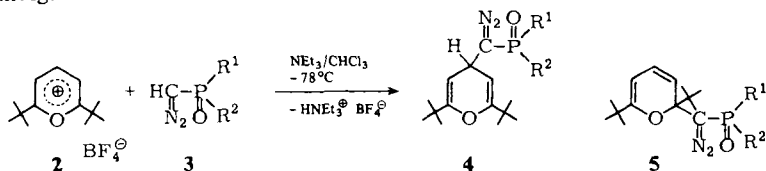


Analytische Daten und vor allem die <sup>1</sup>H-NMR-Daten belegen die Konstitution der neuen 2,6-disubstituierten Pyrylium-perchlorate **1**. Im Falle von **1a** – **e** beobachtet man für die Protonen in 3- und 5-Position ein Dublett ( $\delta = 7.67 - 8.05$ ,  $^3J_{H,H} = 8.3$  Hz) während der 4-ständige Wasserstoff tieffeldverschoben als Triplett ( $\delta = 8.60 - 8.91$ ,  $^3J_{H,H} = 8.3$  Hz) erscheint. Im Gegensatz dazu ist die Differenz in den chemischen Verschiebungen der entsprechenden Wasserstoffe der 2,6-diarylierten Pyryliumsalze **1j**, **i** und **g** weniger markant ( $\delta = 8.27 - 8.50$  bzw.  $8.73 - 9.06$ ); dies bedeutet einen Übergang vom AX<sub>2</sub>- in das AB<sub>2</sub>-Spinsystem, auf dessen exakte Analyse allerdings verzichtet wurde (s. auch Tab. 2). Die für **1b**, **e** und **j** als Beispiel aufgenommenen Massenspektren zeigen insofern eine Besonderheit, als – wie auch für andere Pyrylium- und Thia-pyrylium-perchlorate gefunden wurde – ein Peak bei „M<sup>+</sup> – HClO<sub>4</sub> + O“ auftritt<sup>7)</sup>.

Die Substituenten in 2,6-Position geben sich an R- sowie R-CO-Fragmenten hoher relativer Intensität zu erkennen.

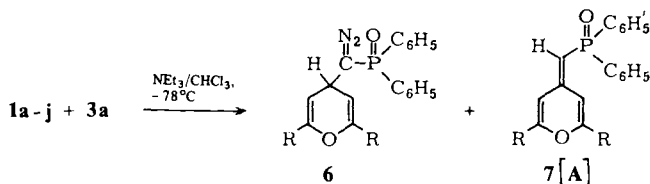
#### 4-[Diaz(phosphoryl)methyl]-4H-pyran (4,6)

Die phosphorylierten Diazomethylverbindungen **3a-e** lassen sich mit 2,6-Di-*tert*-butylpyrylium-tetrafluorborat (**2**) in Chloroform bei  $-78^{\circ}\text{C}$  und im Beisein von Triethylamin in 36–70proz. Ausbeute in die 4-(Diazomethyl)-4H-pyran **4a-e** umwandeln. Der Angriff des Pyryliumkations mit dem sonst hochelektrophilen C-2-Atom, der zu **5** führen müßte, unterbleibt aus allgemeinen sterischen Gründen vollständig.



3-5	a	b	c	d	e
R <sup>1</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
R <sup>2</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

Unter den gleichen Bedingungen lassen sich die 2,6-disubstituierten Pyryliumperchlorate **1a-j** mit **3a** umsetzen; das Ergebnis ist allerdings nicht homogen. Hauptsächlich entstehen entweder Gemische aus 4-(Diazomethyl)- und 4-Methylen-4H-pyranen (**6f,i,j/7f,i,j**), die säulenchromatographisch auftrennbar sind oder aber nur eines der beiden Produkte, wobei die elektrophile Diazoalkansubstitution deutlich bevorzugt wird (**6a,c,d,g** und **h** gegenüber **7b** und **e**) (Ausbeuten s. Tab. 3 und 4).



6, 7	a	b	c	d	e	f
R	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
6, 7	g	h	i	j		
R	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -(4)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(4)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-(4)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)		

Konstitutionell sind die neuen Diazoverbindungen **4** und **6** analytisch (s. Tab. 3) sowie spektroskopisch abgesichert (s. Tab. 1). In den IR-Spektren treten intensive Absorptionen für die CN<sub>2</sub>- ( $2040-2100\text{ cm}^{-1}$ ), C=C- ( $1650-1750\text{ cm}^{-1}$ ), P-Ph ( $1435-1445\text{ cm}^{-1}$ , ausgenommen **4c-e**) und PO-Gruppierung ( $1160-1270\text{ cm}^{-1}$ )

Tab. 1. Spektroskopische Daten der 4-(Diazomethyl)-4H-pyrane **4a** – **e** sowie **6a**, **c**, **d** und **f** – **j**

C=N <sub>2</sub>	IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]		P=O	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ in ppm, J in Hz)		Sonstige Signale	
	C=C	P-Ph		3-H (≡ 5-H) ( <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> )	4-H ( <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> , <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> )		
<b>4a</b> (= <b>6a</b> )	2063	1690	1438	1185	4.60 (4.4)	3.60 (4.4, 5.4)	1.09 [s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 7.45 – 8.00 (m, Aromaten-H)
<b>4b</b>	2058	1690	1440 <sup>a)</sup>	1225	4.45 (5.0)	3.55 (5.1, 4.8)	1.05 [s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 3.80 (d, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 11.5, P – OCH <sub>3</sub> ), 7.40 – 8.00 (m, Aromaten-H)
<b>4c</b>	2100 <sup>b)</sup>	1750	– a)	1220	4.60 (5.3)	3.50 (5.3, 4.5)	1.10 [s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 3.75 (d, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 11.5, P – OCH <sub>3</sub> )
<b>4d</b>	2100 <sup>b)</sup>	1700	– a)	1270	4.63 (6.0)	3.50 (6.0, 4.5)	1.15 [s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 1.34 (t, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 7.0, P – OCH <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ), 3.90 – 4.40 (m, P – OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
<b>4e</b>	2040	1685	–	1160 1215	4.68 (4.1)	3.79 (4.1, 5.4)	1.10 [s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 1.29 [d, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 15.0, P – C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]
<b>6c</b>	2083 <sup>b)</sup>	1700	1445	1200 1250	4.65 (4.5)	3.55 (4.5, 5.5)	0.60 – 1.35 (m, Cyclopropyl-H), 7.30 – 8.00 (m, Aromaten-H)
<b>6d</b>	2070	1690	1439	1185	4.64 (4.1)	3.63 (4.15, 5.6)	0.42 – 0.82 (m, Cyclopropyl-H), 1.15 (s, CH <sub>3</sub> ), 7.44 – 7.89 (m, Aromaten-H)
<b>6f</b>	2090	1700	1445	1190 1225	5.52 (4.5)	4.00 (4.5, 5.4)	7.30 – 8.00 (m, Aromaten-H)
<b>6g</b>	2062	1678	1439	1190	5.42 (4.2)	3.95 (4.2, 5.6)	2.37 (s, CH <sub>3</sub> ), 7.10 – 8.00 (m, Aromaten-H)
<b>6h</b>	2062	1680	1438	1180	5.35 (4.1)	3.90 (4.1, 5.6)	3.82 (s, OCH <sub>3</sub> ), 6.80 – 8.00 (m, Aromaten-H)
<b>6i</b>	2068	1680	1435	1185 1230	5.55 (4.5)	4.00 (4.5, 5.4)	7.00 – 7.85 (m, Aromaten-H)
<b>6j</b>	2065	1650	1435	1180	5.58 (4.5)	4.05 (4.5, 5.5)	7.35 – 7.80 (m, Aromaten-H)

a) POC; Jewells 1050 cm<sup>-1</sup>. – b) Film.

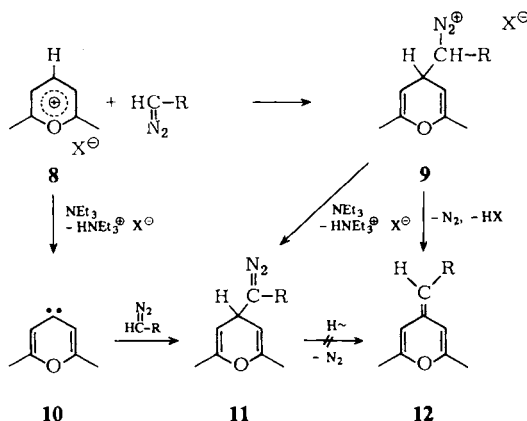
auf. Die Wasserstoffe in den Positionen 3 und 5 sind magnetisch äquivalent ( $\delta = 4.45 - 5.58$ ) und koppeln mit 4-H ( $^3J_{H,H} = 4.1 - 6.0$  Hz). Letzterer Wasserstoff erscheint verständlicherweise bei höherem Feld als doppeltes Triplet ( $\delta = 3.50 - 4.05$ ), in dem sich die Phosphorkopplung widerspiegelt ( $^3J_{P,H} = 4.5 - 5.6$  Hz).

In dem modellhaft für **4a** ( $\equiv$  **6a**) aufgenommenen Massenspektrum (18 eV) tritt – durchaus verständlich – kein Molekülpeak auf; an seine Stelle tritt  $m/e = 406$  (100%,  $M - N_2$ )<sup>8)</sup>. Wie bei vielen anderen diphenylphosphorylierten Verbindungen wird auch hier die Phosphorylgruppe abgespalten ( $m/e = 201$ , 13%).

Auf die Konstitution der 4-Methylen-4*H*-pyrane **7** wird später im Zusammenhang mit der Metall-katalysierten Zersetzung der 4-Diazomethyl-4*H*-pyrane eingegangen.

### Mechanistische Betrachtung

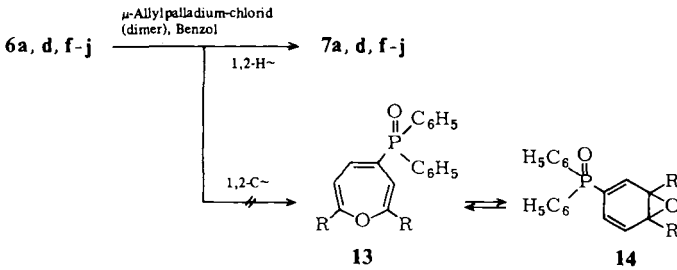
Das vergleichsweise komplexe Produktbild bei der elektrophilen Diazoalkansubstitution mit Pyryliumsalzen läßt sich folgendermaßen deuten: Zunächst sollte eine Diazonium-Zwischenstufe entstehen (**8**  $\rightarrow$  **9**), die den sterischen und elektronischen Gegebenheiten des Pyryliumsalzes gerecht wird. Deprotonierung durch das zugefügte Triethylamin führt zur gewünschten Produktbildung (**9**  $\rightarrow$  **11**).



Mit diesem Reaktionsschritt konkurriert die Zersetzung des Diazoniumsalzes zum 4-Methylen-4*H*-pyran (**9**  $\rightarrow$  **12**). Die Umwandlung von **11** in **12** unter den Bedingungen der Substitutionsreaktion kann ausgeschlossen werden. Es bleibt offen, ob **11** nicht teilweise auch auf dem Carbenweg aus **10**<sup>9)</sup> durch C/H-Insertion mit den Diazomethylverbindungen gebildet werden kann<sup>10)</sup>.

### Katalysierte Zersetzung von **6**

Metallkatalysierte Zersetzungen von Diazoalkanen führen im allgemeinen zu größerer Selektivität bei der Produktbildung<sup>11)</sup>. Dies zeigt sich auch bei der Behandlung von **6a, d** und **f-j** mit dimerem  $\mu$ -Allylpalladium-chlorid in Benzol bei 20°C, die ausschließlich (DC-Kontrolle) 4-Methylen-4*H*-pyrane (**7a, d** und **f-j**) liefert (60–83% an analysenreinen Produkten).



Gegen die zu **7** führende 1,2-H-Verschiebung hat die in das Oxepin/Benzoloxid-System **13**  $\rightleftharpoons$  **14** führende 1,2-C-Wanderung überhaupt keine Chance. Auch intermolekulare Reaktionen wie z. B. die Norcaradienbildung bleibt völlig aus.

Alle 4-Methylen-4*H*-pyrane (**7a, b** und **d-j**) zeichnen sich in den IR-Spektren durch C/C-Doppelbindungsabsorptionen in den Bereichen 1600–1670 und 1535–1580  $\text{cm}^{-1}$  aus. Die P-Phenylabsorption ist sehr lagekonstant (1435–1438  $\text{cm}^{-1}$ ); die PO-Banden treten zwischen 1160 und 1250  $\text{cm}^{-1}$  auf. Als Charakteristikum in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren darf das *exo*-Methylenproton gelten, das eine Dublettaufspaltung durch den Phosphor erfährt ( $\delta = 4.89 - 5.32$ ,  $^2J_{\text{P,H}} = 21.0 - 22.2$  Hz, s. auch Tab. 4). Ferner treten 5- und 3-H im olefinischen Bereich auf, wobei das bei tieferem Feld erscheinende Signal teilweise durch die Resonanzen von aromatischen Wasserstoffen überlagert ist (s. Tab. 4)<sup>12</sup>.

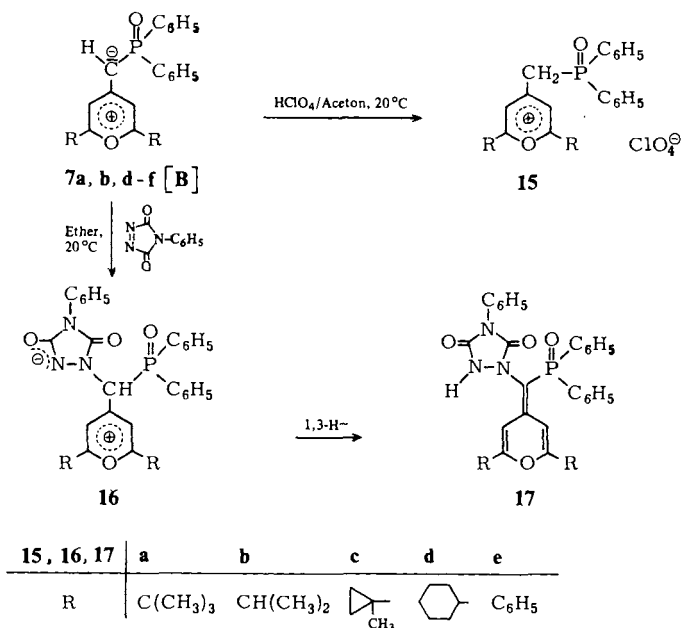
Schließlich läßt auch das für **7a** als Beispiel aufgenommene  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) keine Zweifel an der Konstitution der 4-Methylen-4*H*-pyrane aufkommen, wenn auch die eigentliche Zuordnung der olefinischen Kohlenstoffe in den Positionen 2 bzw. 6 und 3 bzw. 5 nicht sicher ist (C-2 bzw. 6: 147.23/147.29 ppm; C-3 bzw. C-5: 104.53/100.37 ppm,  $^3J_{\text{P,C}} = 19.3/8.9$  Hz; C-5: 164.81 ppm,  $^2J_{\text{P,C}} = 19.3$  Hz; C-*exo*-Methylen: 94.21 ppm,  $^1J_{\text{P,C}} = 116.1$  Hz).

## Reaktionen der 4-Methylen-4*H*-pyrane **7**

4-Methylen-4*H*-pyrane (**7**, gemäß **A**) haben zweifellos aus energetischen Gründen einen gewissen Pyryliummethanid-Charakter (**7**, gemäß **B**). Spektroskopisch gibt sich dies z. B. an der relativen Hochfeldlage des *exo*-Methylenwasserstoffs (s. Tab. 4) sowie des entsprechenden Kohlenstoffs (s. vorhergehendes Kapitel) in den NMR-Spektren zu erkennen. Elektrophile Reaktionspartner sollten demnach bevorzugt am *exo*-Methylenkohlenstoff angreifen.

In diesem Sinne werden die Verbindungen **7a, b** und **d-f** glatt mit Perchlorsäure in die 4-[(Diphenylphosphoryl)methyl]pyrylium-perchlorate **15a-e** umgewandelt. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind sie durch die Methylen dubletts ( $\delta = 4.20 - 4.34$ ,  $^2J_{\text{P,H}} = 14.0 - 15.0$  Hz; s. auch Tab. 5) charakterisiert. Mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion, einem hochelektrophilen Reagenz<sup>13</sup>, findet Insertion in die *exo*-C/H-Bindung zu den Urazolen **17a-e** statt<sup>14</sup>. Im Sinne der eingangs getroffenen Feststellung muß man den Dipol **16** als Zwischenstufe annehmen, der nach 1,3-H-Verschiebung die Urazole **17** (83–95%) liefert. Intensive NH-Banden in den IR-Spektren (3050  $\text{cm}^{-1}$ ) sowie das

Auftreten der nicht äquivalenten 3- und 5-Wasserstoffe in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (s. Tab. 6) harmonieren mit der Konstitution der Reaktionsprodukte.



Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Förderung. S. K. ist der *Landesregierung von Rheinland-Pfalz* für ein Stipendium zu Dank verpflichtet. Frau *M. Alester* schulden wir Dank für die Durchführung der Elementaranalyse, Herrn *G. Haage* für die Aufnahme der Massenspektren.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Schmelzpunktgerät Mettler FP 5 (Aufheizgeschwindigkeit  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ). – Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 397. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360, Varian EM 390, Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). –  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – Massenspektren: Varian MAT 311. – Säulenchromatographie: Kieselgel Macherey & Nagel (0.06–0.2 mm; Säule:  $120 \times 3$  cm); die Trennungen wurden an DC-Fertigplatten ALUGRAM SIL G/UV<sub>254</sub> mit den für die Säulenchromatographie verwendeten Fließmitteln dünn-schichtchromatographisch verfolgt. – Alle Lösungsmittel waren wasserfrei und destilliert.

### 2,6-Disubstituierte Pyryliumsalze **1f**<sup>6</sup>, **1h**<sup>15</sup>, **2**<sup>16</sup>.

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Pyryliumsalze 1a–e, g, i und j:* Zu der unter Rückfluß erhitzten Mischung aus 0.25 mol Methylketon und 250.0 g (1.68 mol) Orthoameisensäuretriethylester tropft man 18.0 g (0.13 mol) 70proz. Perchlorsäure und dampft nach Abkühlen bei  $30^\circ\text{C}/12$  Torr auf ca. 50 ml ein. Nach Maßgabe der Kristallisation fügt man 500 ml Ether zu, saugt die Salze ab, wäscht mit Ether und kristallisiert aus Aceton/Ether (1:4) um. Analytische und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten s. Tab. 2.

Tab. 2. Analytische und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten der Pyryliumsalze **1a–e**, **g**, **i** und **j**

-pyrylium-perchlorat	Ausb. a) [%]	Schmp. [°C] (Farbe)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ in ppm, J in Hz)
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl- <b>(1a)</b>	70	229 (farblos)	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> ClO <sub>5</sub> (292.8)	Ber. 53.33 7.23 Gef. 53.3 7.24	1.60 [s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 8.05 (d, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 8.3, 3-H/5-H), 8.98 (t, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 8.3, 4-H)
2,6-Diisopropyl- <b>(1b)</b>	15	146 (farblos)	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>5</sub> (264.7)	Ber. 49.47 6.47 Gef. 49.9 6.34	1.55 [d, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 7.0, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 3.60 [sept., <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 7.0, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 8.00 (d, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 8.3, 3-H/5-H), 8.96 (t, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 8.3, 4-H)
2,6-Dicyclopropyl- <b>(1c)</b>	12	139 (bläufros)	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>5</sub> (260.7)	Ber. 50.68 5.03 Gef. 50.8 4.94	1.40–1.60 (m, Cyclopropyl-2,3-H), 2.30–2.70 (m, Cyclo- propyl-1-H), 7.78 (d, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 8.3, 3-H/5-H), 8.62 (t, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 8.3, 4-H)
2,6-Bis(1-methylcyclo- propyl)- <b>(1d)</b>	18	220 (farblos)	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>5</sub> (288.7)	Ber. 54.08 5.93 Gef. 54.1 5.83	1.50–1.80 (m, Cyclopropyl-2,3-H), 1.65 (s, CH <sub>3</sub> ), 7.67 (d, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 8.3, 3-H/5-H), 8.60 (t, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 8.3, 4-H)
2,6-Dicyclohexyl- <b>(1e)</b>	88	168 (farblos)	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>5</sub> (344.8)	Ber. 59.21 7.30 Gef. 59.2 7.23	1.30–2.40 (m, Cyclohexyl-2,3,4,5,6-H), 3.00–3.40 (m, Cyclohexyl-1-H), 7.93 (d, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 8.3, 3-H/5-H), 8.91 (t, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 8.3, 4-H)
2,6-Di- <i>p</i> -tolyl- <b>(1g)</b>	50	243 (Zers.) (gelb)	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>5</sub> (360.8)	Ber. 63.25 4.75 Gef. 63.3 4.78	2.57 (s, TolyI-CH <sub>3</sub> ), 7.60, 8.23 (m, Aromaten-H), 8.27–8.36 (3-H/5-H), 8.73–8.93 (4-H)
2,6-Bis(4-fluorphenyl)- <b>(1i)</b>	90	176 (orange)	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> ClF <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (368.7)	Ber. 55.38 3.01 Gef. 55.0 3.24	7.45, 8.40 (m, Aromaten-H), 8.96–9.06 (4-H) <sup>b)</sup>
2,6-Bis(4-chlorphenyl)- <b>(1j)</b>	40	279 (Zers.) (rot)	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (401.6)	Ber. 50.84 2.76 Gef. 51.2 2.90	7.75, 8.25 (m, Aromaten-H), 8.40–8.50 (3-H/5-H), 8.89–9.06 (4-H)

a) Die Ausbeuten sind nicht optimiert. – b) Die Signale für 3-H/5-H sind durch die Aromatensignale verdeckt.



Tab. 3. Analytische Daten der 4-(Diazomethyl)-4H-pyrane **4a** - **e** sowie **6a**, **c**, **d** und **f** - **j**

-4H-pyran	Ausb. a) [%]	Schmp. [°C] (umkristallisiert aus)	Farbe	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-[diazodiphenylphosphoryl)methyl]- ( <b>4a</b> ≡ <b>6a</b> )	70 bzw. 75 <sup>b)</sup>	120 (Hexan)	gelb	C <sub>26</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P (434.5)	Ber. 71.86 7.19 6.44 Gef. 71.9 7.22 6.4
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-[diazomethoxyphenylphosphoryl)methyl]- ( <b>4b</b> )	30	75 (Hexan)	gelb	C <sub>21</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P (388.5)	Ber. 64.93 7.52 7.21 Gef. 65.0 7.54 7.3
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-[diazodimethoxyphosphoryl)methyl]- ( <b>4c</b> )	40	Öl	tiefgelb	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P (342.4)	Ber. 56.13 7.95 8.18 Gef. 56.3 7.85 8.0
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-[diazodimethoxyphosphoryl)methyl]- ( <b>4d</b> )	36	Öl	tiefgelb	C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P (370.4)	Ber. 58.36 8.43 7.56 Gef. 58.5 8.36 7.1
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-[diazodimethoxybutylphosphoryl)methyl]- ( <b>4e</b> )	50	101 <sup>c)</sup>	gelb	C <sub>22</sub> H <sub>39</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P (394.5)	Ber. 66.97 9.96 7.10 Gef. 67.2 9.99 7.1
2,6-Dicyclopropyl-4-[diazodiphenylphosphoryl)methyl]- ( <b>6c</b> )	50	Öl	rot	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P (402.4)	Ber. 71.63 5.76 6.96 Gef. 71.5 5.93 6.4
4-[Diazodiphenylphosphoryl)methyl]-2,6-bis(1-methylcyclopropyl)- ( <b>6d</b> )	60	113 (Hexan)	gelb	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P (430.5)	Ber. 72.54 6.32 6.51 Gef. 72.6 6.32 6.6
4-[Diazodiphenylphosphoryl)methyl]-2,6-diphenyl- ( <b>6f</b> )	35	133 (Zers.) <sup>c)</sup>	gelb	C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P (474.5)	Ber. 75.94 4.88 5.90 Gef. 75.6 4.99 5.9
4-[Diazodiphenylphosphoryl)methyl]-2,6-di- <i>p</i> -tolyl- ( <b>6g</b> )	60	197 (Zers.) (Essigester)	gelb	C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P (502.6)	Ber. 76.48 5.41 5.57 Gef. 76.3 5.52 5.5
4-[Diazodiphenylphosphoryl)methyl]-2,6-bis(4-methoxyphenyl)- ( <b>6h</b> )	70	134 (Zers.) (Essigester)	gelb	C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P (534.6)	Ber. 71.90 5.09 5.24 Gef. 71.8 5.17 5.2
4-[Diazodiphenylphosphoryl)methyl]-2,6-bis(4-fluorphenyl)- ( <b>6i</b> )	15	155 (Zers.) (CHCl <sub>3</sub> /Ether)	gelb	C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P (510.5)	Ber. 70.58 4.14 5.49 Gef. 70.8 4.31 5.0
2,6-Bis(4-chlorophenyl)-4-[diazodiphenylphosphoryl)methyl]- ( <b>6j</b> )	20	145 (Zers.) (CHCl <sub>3</sub> /Ether)	gelb	C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P (543.4)	Ber. 66.31 3.89 5.15 Gef. 66.1 3.71 4.9

a) Die Ausbeuten sind nicht optimiert. - b) Aus **2** bzw. **1a**. - c) Analysenrein ohne weitere Reinigung.

Tab. 4. Analytische und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten der 4-Methylen-4*H*-pyrane **7a**, **b** und **d** – **j**

-4 <i>H</i> -pyran	Ausb. a) [%] aus <b>1</b> aus <b>6</b>	Schmp. [°C] (Farbe)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ in ppm, J in Hz)		
					H-Methylen ( <sup>2</sup> J <sub>P,H</sub> )	5-H <sup>b)</sup>	3-H <sup>b)</sup>
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-[(diphenylphosphoryl)methylen]- (7a)	–	141 (hellgelb)	C <sub>26</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> P (406.5)	Ber. 76.82 7.68 Gef. 77.0 7.69	4.98 (21.5)	5.85	6.53
4-[(Diphenylphosphoryl)methylen]-2,6-diisopropyl- (7b)	66	128 <sup>c)</sup> (farblos)	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> P (378.5)	Ber. 76.17 7.19 Gef. 75.8 7.16	4.93 (22.0)	5.78	6.60
4-[(Diphenylphosphoryl)methylen]-2,6-bis(1-methylcyclopropyl)- (7d)	–	114 (orange)	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> P (402.5)	Ber. 77.59 6.76 Gef. 77.3 6.82	4.90 (21.0)	5.82	6.62
2,6-Dicyclohexyl-4-[(diphenylphosphoryl)methylen]- (7e)	65	171 <sup>c)</sup> (farblos)	C <sub>30</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> P (458.6)	Ber. 78.58 7.69 Gef. 78.7 7.71	4.89 (22.2)	5.75	6.61
4-[(Diphenylphosphoryl)methylen]-2,6-diphenyl- (7f)	37	179 (Zers.) (orange)	C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> P (446.5)	Ber. 80.71 5.18 Gef. 80.8 5.32	5.29 (21.5)	6.60	d)
4-[(Diphenylphosphoryl)methylen]-2,6-di- <i>p</i> -tolyl- (7g)	–	227 (Zers.) (orange)	C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> P (474.6)	Ber. 80.99 5.74 Gef. 81.2 5.78	5.22 (21.7)	6.33	d)
4-[(Diphenylphosphoryl)methylen]-2,6-bis(4-methoxyphenyl)- (7h)	–	178 (Zers.) (orange)	C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P (506.6)	Ber. 75.88 5.37 Gef. 75.8 5.46	5.18 (21.9)	6.46	d)
4-[(Diphenylphosphoryl)methylen]-2,6-bis(4-fluorphenyl)- (7i)	55	231 (Zers.) (hellgelb)	C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P (482.5)	Ber. 74.69 4.39 Gef. 74.8 4.47	5.29 (21.6)	6.52	d)
2,6-Bis(4-chlorphenyl)-4-[(diphenylphosphoryl)methylen]- (7j)	55	209 (Zers.) (hellgelb)	C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P (515.4)	Ber. 69.92 4.11 Gef. 69.4 4.20	5.32 (21.5)	6.56	d)

a) Die Ausbeuten sind nicht optimiert. – b) Im allgemeinen leicht aufgespalten durch Fernkopplungen von ca. 1 Hz. – c) Zusätzlich umkristallisiert aus Hexan. – d) Verdeckt durch Aromaten-H.

Tab. 5. Analytische und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten der 4-((Diphenylphosphoryl)methyl)pyrylium-perchlorate **15a-e**

-pyrylium-perchlorat	Ausb. [%]	Schmp. [°C] (Farbe)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ in ppm, J in Hz)	
				C	H	CH <sub>2</sub> (2 J <sub>P,H</sub> )	Sonstige Signale
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-[(diphenylphosphoryl)methyl]- ( <b>15a</b> )	80	163 (farblos)	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> ClO <sub>6</sub> P (507.0)	Ber. 61.60 Gef. 61.6	6.36 6.37	4.34 (14.4)	1.38 [s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 7.40-8.10 (m, Aromaten-H)
4-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-2,6-disopropyl ( <b>15b</b> )	40	126 (farblos)	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> ClO <sub>6</sub> P (478.9)	Ber. 60.19 Gef. 60.2	5.89 6.09	4.20 (15.0)	1.30 [d, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 7.0, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 3.30 [sept., <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 7.0, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 7.50-8.10 (m, Aromaten-H)
4-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-2,6-bis(1-methylcyclopropyl)- ( <b>15c</b> )	95	149 (farblos)	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> ClO <sub>6</sub> P (502.9)	Ber. 62.09 Gef. 61.9	5.61 5.69	4.23 (14.0)	1.20-1.65 (m, Cyclopropyl-H), 1.43 (s, CH <sub>3</sub> ), 7.40-8.15 (m, Aromaten-H)
2,6-Dicyclohexyl-4-[(diphenylphosphoryl)methyl]- ( <b>15d</b> )	88	88 (farblos)	C <sub>30</sub> H <sub>36</sub> ClO <sub>6</sub> P (559.0)	Ber. 64.46 Gef. 64.3	6.49 6.76	4.28 (14.8)	1.30-3.30 (m, Cyclohexyl-H), 7.40-8.10 (m, Aromaten-H)
4-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-2,6-diphenyl- ( <b>15e</b> )	95	246 (Zers.) (gelb)	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> ClO <sub>6</sub> P (546.9)	Ber. 65.88 Gef. 65.8	4.42 4.59	a)	

a) Wegen Schwerlöslichkeit in den üblichen Solventien konnte kein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

Tab. 6. Analytische und spektroskopische Daten der 4-(1,2,4-Triazolidin-1-ylmethyl)-4H-pyran-17a-e

-4H-pyran	Ausb. [%]	Zers.-P. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analysc C	H	N	IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]	PO	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ in ppm, J in Hz) 3-H/5-H <sup>a</sup> )
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-[(3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)(diphenylphosphoryl)methyl]- (17a)	86	240	C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P (581.7)	Ber. 70.21 Gef. 69.9	6.24 6.22	7.22 7.2	3050 1765 1705	1155	6.27, 6.61
4-[(3,5-Dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)(diphenylphosphoryl)methyl]-2,6-diisopropyl- (17b)	83	243	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P (553.6)	Ber. 69.43 Gef. 69.1	5.83 5.90	7.59 7.6	3050 1755 1705	1155	6.25, 6.55
4-[(3,5-Dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)(diphenylphosphoryl)methyl]-2,6-bis-(1-methylcyclopropyl)- (17c)	80	229	C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P (577.6)	Ber. 70.67 Gef. 69.9	5.58 5.58	7.27 7.4	3050 1760 1700	1155	6.30, 6.52
2,6-Dicyclohexyl-4-[(3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)(diphenylphosphoryl)methyl]- (17d)	95	244	C <sub>38</sub> H <sub>40</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P (633.7)	Ber. 72.02 Gef. 71.1	6.36 6.33	6.63 6.6	3050 1760 1705	1165	b)
4-[(3,5-Dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)(diphenylphosphoryl)methyl]-2,6-diphenyl- (17e)	95	255	C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P (621.4)	Ber. 73.42 Gef. 73.4	4.54 4.68	6.76 6.8	3050 1760 1705	1250	b)

a) Beide Resonanzen sind durch Fernkopplungen leicht aufgespalten ( $\leq 1$  Hz); eine exakte Zuordnung ist nicht möglich. — b) Wegen Schwerlöslichkeit in den üblichen Solventien konnte kein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 2,6-Di-tert-butyl-4-[diazophosphoryl)methyl]-4H-pyrane 4a–e:* Die Suspension von 2.80 g (10.0 mmol) **2** in 50 ml Chloroform wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und tropfenweise (2 h) unter Rühren mit der Lösung von 10.0 mmol **3**<sup>17)</sup> und 1.01 g (10.0 mmol) Triethylamin in 30 ml Chloroform versetzt. Man läßt auf Raumtemp. auftauen (3–4 h), wäscht dreimal mit je 50 ml Wasser, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat, filtriert und dampft bei  $25^{\circ}\text{C}/12$  Torr ein. Chromatographie des öligen Rückstandes an 280 g Kieselgel mit 1.5 l Essigsäure-ethylester liefert die 4-Diazomethyl-4H-pyran **4a–e**. Spektroskopische Daten s. Tab. 1; analytische Daten s. Tab. 3.

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 2,6-disubstituierten 4-[Diazodiphenylphosphoryl)methyl]-4H-pyran **6a,c,d** und **f–j** sowie der 2,6-disubstituierten 4-[(Diphenylphosphoryl)methylen]-4H-pyran **7b,e,f,i** und **j**:* Die Suspension von 10.0 mmol **1a–j** wird mit 2.42 g (10.0 mmol) **3a**<sup>17)</sup> und 1.01 g (10.0 mmol) Triethylamin in 50 ml Chloroform bei  $-78^{\circ}\text{C}$  umgesetzt und chromatographisch aufgearbeitet (s. die vorstehende allgemeine Vorschrift), wobei im Falle der Reaktionsverzweigung zunächst **6** (spektroskopische Daten s. Tab. 1, analytische Daten s. Tab. 3) dann **7** erhalten wird (analytische und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten s. Tab. 4).

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 4-[(Diphenylphosphoryl)methylen]-4H-pyran **7a,d** und **f–j** durch katalytische Zersetzung der 4-[Diazodiphenylphosphoryl)methyl]-4H-pyran **6a,d** und **f–j**:* Zu der Lösung von 5.0 mmol **6** in 50 ml Benzol oder Diethylether gibt man unter Rühren bei Raumtemp. ca. 50 mg (0.14 mmol) dimeres  $\mu$ -Allylpalladium-chlorid<sup>18)</sup>, wobei heftige Stickstoffentwicklung einsetzt. Nach 30 min wird filtriert, bei  $30^{\circ}\text{C}/12$  Torr eingedampft und der Rückstand mit 30 ml Diethylether gut verrieben. Absaugen und Waschen mit Diethylether liefert die analysenreinen Methylenpyran **7**. Analytische und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten s. Tab. 4.

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 4-[(Diphenylphosphoryl)methyl]pyrylium-perchlorate **15a–e**:* Zu der Lösung von 2 mmol **7** in 20 ml Aceton tropft man unter Rühren bei Raumtemp. 0.28 g (2 mmol) 70proz. Perchlorsäure, fügt nach 1 h 40 ml Ether zu, saugt nach weiteren 30 min ab und kristallisiert aus Aceton/Ether (1:2) um. Analytische und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten der Salze s. Tab. 5.

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 4-(1,2,4-Triazolidin-1-ylmethylene)-4H-pyran **17a–e**:* Zu der Lösung von 2.0 mmol **7** in 30 ml Ether gibt man unter Rühren bei Raumtemp. 0.35 g (2.0 mmol) 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion<sup>19)</sup>. Nach insgesamt 2 h werden die hellgelben, analysenreinen Kristalle abgesaugt und mit Ether gewaschen. Analytische und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten s. Tab. 6.

<sup>1)</sup> XLIII. Mitteil.: Ph. Eisenbarth und M. Regitz, Chem. Ber. **117**, 445 (1984).

<sup>2)</sup> M. Regitz, A. Heydt und B. Weber, Angew. Chem. **91**, 566 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 531 (1979).

<sup>3)</sup> S. Yano, K. Nishino, K. Nakasuji und I. Murata, Chem. Lett. **1978**, 723.

<sup>4)</sup> K. Nishino, S. Yano, Y. Kohashi, K. Jamamoto und I. Murata, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5059 (1979).

<sup>5)</sup> H. W. Whitlock und N. A. Carlson, Tetrahedron **20**, 2101 (1964).

<sup>6)</sup> V. V. Mezheritskii und G. N. Dorofenko, Zh. Org. Khim. **3**, 1533 (1967) [Chem. Abstr. **68**, 68821c (1968)].

<sup>7)</sup> G. Hvistendahl, P. Gyorosi und K. Undheim, Org. Mass Spectrom. **9**, 80 (1974); dieses Fragment entspricht den 2,6-disubstituierten 4H-Pyran-4-onen.

<sup>8)</sup> Siehe hierzu M. Regitz, Diazoalkane, S. 25 ff., 1. Aufl., Thieme, Stuttgart 1977.

<sup>9)</sup> Zur Deprotonierung des durchaus vergleichbaren 3-Methylbenzthiazoliumkations mit Triethylamin s. H. Quast und S. Hünig, Chem. Ber. **99**, 2017 (1966).

- <sup>10</sup>) Vergleichbare Reaktionen mit 1,3-Diphenylimidazolidinyliden-(2) s. *J. Hocker, M. Regitz und A. Liedhegener*, Chem. Ber. **103**, 1486 (1970).
- <sup>11</sup>) Ausführliche Übersicht: *M. Regitz und G. Maas*, Diazoalkane Chemistry, Academic Press, New York, im Druck.
- <sup>12</sup>) Überträgt man die <sup>1</sup>H-NMR-Zuordnung am 4-Chlormethylen-4*H*-pyran auf **7**, so sollte H-3 bei tieferem Feld als H-5 erscheinen: *K. Dimroth, W. Kinzebach und M. Soyka*, Chem. Ber. **99**, 2351 (1966).
- <sup>13</sup>) *W. Bethäuser, M. Regitz und W. Theis*, Tetrahedron Lett. **22**, 2535 (1981).
- <sup>14</sup>) Durchaus denkbare [2 + 2]-Cycloaddition, die in anderen Fällen stattfindet, unterbleibt: *W. Adam und O. DeLucchi*, Tetrahedron Lett. **22**, 929 (1981).
- <sup>15</sup>) *G. A. Reynolds und C. H. Chen*, J. Heterocycl. Chem. **18**, 1235 (1981).
- <sup>16</sup>) *K. Dormann*, Dissertation, Univ. Marburg 1978.
- <sup>17</sup>) **3a**: *M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin und W. Anschütz*, Liebigs Ann. Chem. **748**, 207 (1971); **3b**: *U. Felcht und M. Regitz*, Chem. Ber. **108**, 204 (1975); **3c**: *D. Seyferth, R. S. Marmor und P. Hilbert*, J. Org. Chem. **36**, 1384 (1971); **3d**: s. Lit. für **3a**; **3e**: s. Lit.<sup>1)</sup>.
- <sup>18</sup>) Käuflich: EGA-Chemie, D-7924 Steinheim.
- <sup>19</sup>) *R. C. Cookson, S. Gilani und J. D. R. Stevens*, J. Chem. Soc. C **1967**, 1906.

[293/83]