

Witold Krasuski und Manfred Regitz*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße,
D-6750 Kaiserslautern, Federal Republic of Germany

Eingegangen am 31. Januar 1985

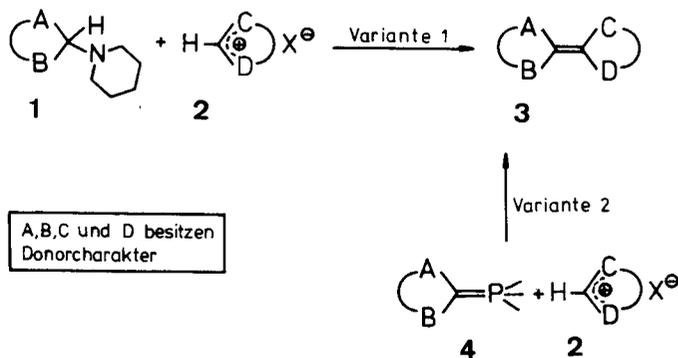
Für die Synthese der bisher unbekanntenen elektronenreichen Olefine mit einer Pyran-4-yliden-Einheit werden zwei Wege beschrrieben:

1) Pyryliumsalze (**6a-c**) werden mit 2-Piperidino-1,3-dithiolen (**5a,b**) zu 2-(Pyran-4-yliden)-1,3-dithiolen (**7a-f**) in Acetonitril bei 70° kondensiert. Auf analogem Wege werden die 2-(Pyran-4-yliden)-1,3,4-thiadiazoline **13a-f** erhalten.

2) Pyryliumsalze (**6a-c**) werden über die (Pyran-4-yl)-phosphoniumsalze **8a-c** in die (Pyran-4-yliden)-phosphorane **9a-c** umgewandelt, die mit Dithioliumsalzen (**10a,b**) die Olefine **7a,c,e** und **g-i** liefern. Umsetzung von **9a,b** mit den Thiadiazoliumsalzen **14a,b** macht **13a-c** zugänglich.

J. Heterocyclic Chem., **22**, 1179 (1985).

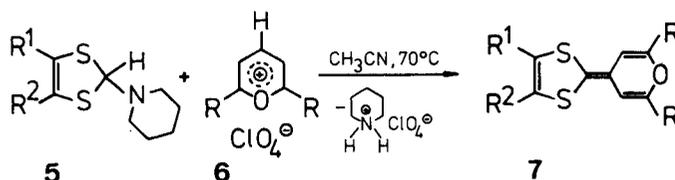
Im Gegensatz zu symmetrisch substituierten elektronenreichen Olefinen, als deren typischer Vertreter Bis(1,3-diphenylimidazolidin-2-yliden) ("Wanzlick-Olefin") gilt [2], sind Vertreter der gleichen Stoffklasse mit ungleichen Olefinhälften wie etwa **3** nur vergleichsweise selten untersucht worden. Bei ihrer Synthese geht man vorzugsweise von donorstsubstituierten Carbeniumsalzen (**2**) aus, die man mit einem geeigneten Kondensationspartner umsetzt.



Formel 1

Hierfür kommen 2-Piperidinoheterocyclen (**1**, Variante 1) ebenso in Frage [3] wie Methylene phosphorane mit heterocyclischem Rest (**4**, Variante 2) [4]. Nach beiden Möglichkeiten synthetisieren wir elektronenreiche Olefine mit einer Pyran-4-yliden-Einheit, die bisher unbekannt sind; sie wird mit 1,3-Dithiol-2-yliden- und 1,3,4-Thiadiazolin-2-yliden-Resten kombiniert.

Ausgehend von den 2-Piperidino-1,3-dithiolen **5a** und **b** und den Pyryliumsalzen **6a-c** gelangt man in siedendem Acetonitril glatt zu den 2-(Pyran-4-yliden)-1,3-dithiolen **7a-f** (90-94%). Sie stellen rote bzw. braune Kristallpulver mit korrekter elementarer Zusammensetzung dar und zeigen in den ¹H-NMR-Spektren die für beide Olefinhälften typischen Signale (s. Tabelle 1).

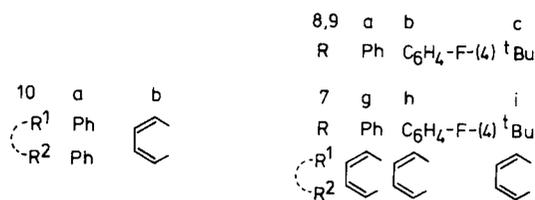
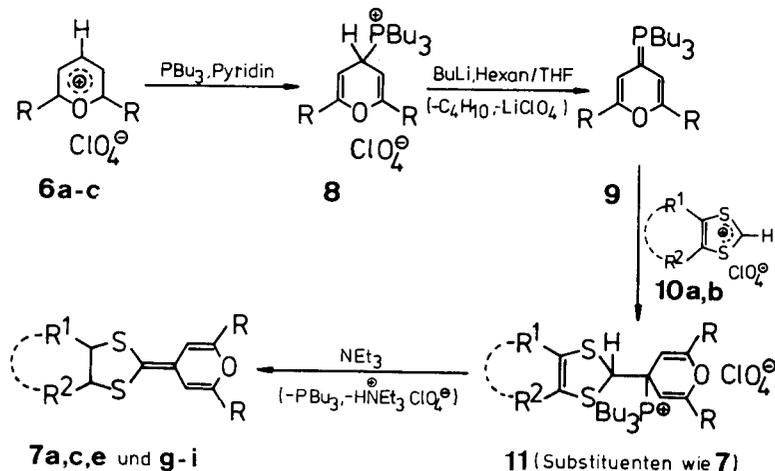


5	a	b	7	a	b	c	d	e	f
R ¹	Ph	Ph	R	Ph	Ph	C ₆ H ₄ -F-(4)	C ₆ H ₄ -F-(4)	^t Bu	^t Bu
R ²	Ph	H	R ¹	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph
			R ²	Ph	H	Ph	H	Ph	H
6	a	b	c						
R	Ph	C ₆ H ₄ -F-(4)	^t Bu						

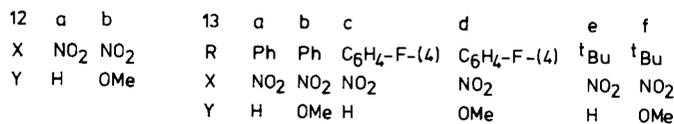
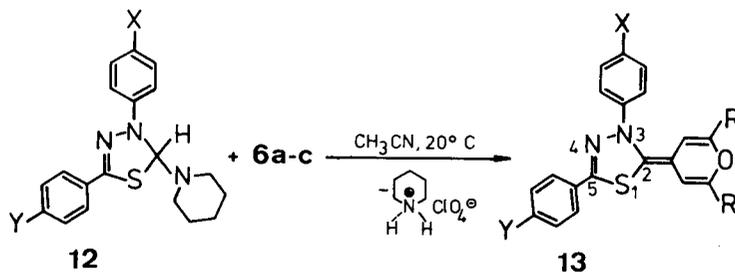
Formel 2

Die C_s-Symmetrie von **7a,c** und **e** gibt sich an einem einzigen Zweiprotonensignal für die 3,5-Wasserstoffe des Pyran-ylidenrestes bei δ = 6.00, 5.90 bzw. 5.13 ppm zu erkennen; die relative Hochfeldverschiebung im Falle von **7e** beruht auf dem Austausch der beiden Arylgruppen in 2,6-Position von **7a** und **c** gegen ^tBu-Reste. Im Gegensatz hierzu erscheinen die entsprechenden Wasserstoffe von **7b,d** und **f** als Multipletts bei ansonsten vergleichbarem Feld (s. Tabelle 1). Auf die Absorption der 3,5-^tButylgruppen wirkt sich das Fehlen der Symmetrieebene nicht mehr aus. Die chemischen Verschiebungen der olefinischen Dithiolwasserstoffe von **7b,d** und **f** sind vom Substituentenmuster des Pyran-4-yliden-Restes praktisch unabhängig (δ = 6.32-6.37 ppm).

Ausgangspunkt für die Herstellung von 2-(Pyran-4-yliden)-1,3-dithiolen nach der phosphororganischen Methode (Variante 2) sind die (4H-Pyran-4-yl)-phosphonium-perchlorate **8a-c**; sie entstehen bei der Umsetzung der Pyryliumsalze **6a-c** mit Tributylphosphin [5] in Pyridin. Ihre ¹H-NMR-Spektren (s. auch experimenteller Teil) weisen erneut (wie auch bei der Umsetzung **5** + **6** → **7**) die 4-Position der Pyryliumsalze als Reaktionszentrum aus [6]. Die beiden 3,5-Wasserstoffe im Pyranrest (δ =



Formel 3



Formel 4

4.65-5.60 ppm) liefern nur ein Zweiprotonensignal mit den Kopplungen $^3J_{H,H} = 5.0-5.5$ Hz sowie $^3J_{P,H} = 2.0-2.5$ Hz; der 4-Wasserstoff tritt naturgemäß als doppeltes Triplett in Resonanz ($\delta = 4.17-4.65$, $^3J_{H,H} = 5.0-5.5$ Hz, $^2J_{P,H} = 11-13$ Hz).

Deprotoniert man die Phosphoniumsalze **8a-c** mit Butyllithium in Hexan/Tetrahydrofuran bei -78° , so entstehen die (Pyran-4-yliden)-phosphorane **9a-c**, die allerdings nicht isoliert werden. Deren unmittelbare Umsetzung mit den Dithioliumsalzen **10a** und **b** gefolgt von Triethylamin-Zugabe führt zur Bildung der Olefine **7a,c,e** (rot bzw. braun) und **g-i** (orangerot). Der eigentlichen Verknüpfung der beiden Olefinhälften zu den Phospho-

niumsalzen **11** folgt dann noch der basenkatalysierte Eliminierungsschritt. Die Abtrennung von mitentstandenen Tributylphosphin und von Triethylammoniumperchlorat erfolgt durch Behandeln der Rohprodukte mit Methanol, in dem die Olefine **7** schwer löslich sind. Mit 45-56% liegen die Ausbeuten erheblich unter denen der Umsetzung **5** + **6** → **7** (Variante 1). Die ¹H-NMR-Spektren der nach der 2. Variante neu hergestellten Verbindungen **7g-i** ähneln naturgemäß denen von **7a,c** und **e** und bedürfen keiner weiteren Kommentierung (s. Tabelle 1).

2-(Pyran-4-yliden)-1,3,4-thiadiazoline (**13**) sind grundsätzlich auf gleichem Wege zugänglich wie 2-(Pyran-4-yl-

iden)-1,3-dithiole (**7**). Die Umsetzung der 2-Piperidino-1,3,4-thiadiazoline **12a** und **b** mit den Pyryliumsalzen **6a-c** erfolgt aber bereits bei Raumtemperatur und liefert die unsymmetrisch substituierten elektronenreichen Olefine **13a-f** (78-92%). Sie sind braun, in ihrer Zusammensetzung durch Elementaranalyse ausgewiesen und zeigen die ihrer Konstitution entsprechenden ¹H-NMR-Spektren, soweit die Löslichkeit deren Aufnahme gestattet.

So findet man die Resonanzen der 3,5-Wasserstoffe von **13b,e** und **f** erwartungsgemäß bei verschiedenem chemischem Feld (δ 5.42-5.66 bzw. 5.94-6.11 ppm); dies gilt auch für die ^tBu-Gruppen von **13e** und **f** (s. Tabelle 1).

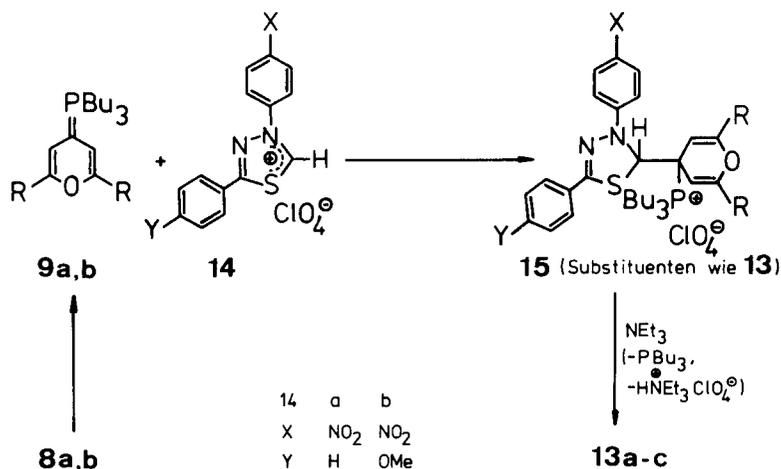
Abschließend sei noch die Herstellung von 2-(Pyran-4-yliden)-1,3,4-thiadiazolinen (**13a,c**) aus (Pyran-4-yliden)-phosphoranen (**9a,b**) und 1,3,4-Thiadiazoliumsalzen (**14a,b**) erwähnt; sie verläuft wie die Reaktion der gleichen

Tabelle 1

¹H-NMR-spektroskopische und analytische Daten der 2-(Pyran-4-yliden)-1,3-dithiole **7a-i** sowie der 2-(Pyran-4-yliden)-1,3,4-thiadiazoline **13a-f**

Verbindung Nr.	Farbe	Schmp., °C	Ausbeute, %	Summenformel (Molmasse)	Analyse			¹ H-NMR (CS ₂ , δ in ppm)
					C	H	N	
7a	rot	235	92 (55) [a]	C ₂₂ H ₂₂ OS ₂ (486.65)	Ber.	78.97	4.56	6.00 (s, 2H, 3,5-H-Pyran) 7.1-7.8 (m, 20 H, Aromaten-H)
					Gef.	78.5	4.67	
7b	rot	200	92 (410.56)	C ₂₆ H ₁₈ OS ₂ (410.56)	Ber.	76.06	4.42	5.94-6.06 (m, 2H, 3,5-H-Pyran) 6.37 (s, 1H, 5-H-Dithiol) 7.2-7.8 (m, 15 H, Aromaten-H)
					Gef.	75.8	4.54	
7c	braun	201	92 (52) [a]	C ₂₂ H ₂₀ F ₂ OS ₂ (522.63)	Ber.	73.54	3.85	5.90 (s, 2H, 3,5-H-Pyran) 7.0-7.7 (m, 18 H, Aromaten-H)
					Gef.	73.7	3.99	
7d	braun	215	90 (446.54)	C ₂₆ H ₁₆ F ₂ OS ₂ (446.54)	Ber.	69.93	3.61	5.84-5.96 (m, 2H, 3,5-H-Pyran) 6.35 (s, 1H, 5-H-Dithiol) 7.0-7.7 (m, 13 H, Aromaten-H)
					Gef.	69.8	3.74	
7e	rot	189	94 (56) [a]	C ₂₈ H ₃₀ OS ₂ (446.33)	Ber.	75.34	6.77	1.13 (s, 18 H, 2,6- <i>t</i> -Bu-Pyran) 5.13 (s, 2H, 3,5-H-Pyran) 7.13 (s, 10 H, Aromaten-H)
					Gef.	75.1	6.76	
7f	rot	167	94 (370.58)	C ₂₂ H ₂₆ OS ₂ (370.58)	Ber.	71.30	7.07	1.17 (s, 18 H, 2,6- <i>t</i> -Bu-Pyran) 5.07-5.19 (m, 2H, 3,5-H-Pyran) 6.32 (s, 1H, 5-H-Dithiol) 7.10, 7.13 (jeweils s, 5H, Aromaten-H)
					Gef.	71.0	6.99	
7g	orangerot	181	(45)	C ₂₄ H ₁₆ OS ₂ (384.52)	Ber.	74.96	4.19	6.03 (s, 2H, 3,5-H-Pyran) 7.0-7.8 (m, 14 H, Aromaten-H)
					Gef.	74.5	4.20	
7h	orangerot	217	(47)	C ₂₄ H ₁₄ F ₂ OS ₂ (420.50)	Ber.	68.55	3.35	5.94 (s, 2H, 3,5-H-Pyran) 6.9-7.8 (m, 12 H, Aromaten-H)
					Gef.	68.4	3.30	
7i	orangerot	151	(45)	C ₂₀ H ₂₄ OS ₂ (344.54)	Ber.	69.72	7.02	1.13 (s, 18 H, 2,6- <i>t</i> -Bu-Pyran) 5.11 (s, 2H, 3,5-H-Pyran) 6.9-7.6 (m, 4H, Aromaten-H)
					Gef.	69.5	6.91	
13a	braun	175	92 (54) [a]	C ₃₁ H ₂₁ N ₃ O ₃ S (515.59)	Ber.	72.21	4.10	8.15 8.5
					Gef.	71.9	4.25	
13b	braun	164	89 (39) [a]	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₄ S (545.62)	Ber.	70.44	4.25	3.82 (s, 3H, OMe) 5.60-5.66, 6.10-6.16 (jeweils m, jeweils 1H, 3,5-H-Pyran) 6.70-8.30 (m, 18 H, Aromaten-H)
					Gef.	70.1	4.11	
13c	braun	197	78 (43) [a]	C ₃₁ H ₁₉ F ₂ N ₃ O ₃ S (551.57)	Ber.	67.50	3.47	7.61 7.7
					Gef.	67.1	3.38	
13d	braun	187	84	C ₃₂ H ₂₁ F ₂ N ₃ O ₄ S (581.59)	Ber.	66.08	3.64	7.22 7.1
					Gef.	65.7	3.58	
13e	braun	163	84	C ₂₇ H ₂₉ N ₃ O ₃ S (475.61)	Ber.	68.18	6.15	8.83 9.0
					Gef.	67.9	6.08	
13f	braun	125	89	C ₂₈ H ₃₁ N ₃ O ₄ S (505.64)	Ber.	66.51	6.17	8.31 8.2
					Gef.	66.3	6.02	
								1.03, 1.22 (jeweils s, jeweils 9H, 2,6- <i>t</i> -Bu-Pyran) 5.42-5.48, 5.95-6.01 (jeweils m, jeweils 1H, 3,5-H-Pyran) 7.0-8.20 (m, 9H, Aromaten-H) 1.03, 1.22 (jeweils s, jeweils 9H, 2,5- <i>t</i> -Bu-Pyran) 3.80 (s, 3H, OMe) 5.42-5.48, 5.94-6.00 (jeweils m, jeweils 1H, 3,5-H-Pyran) 6.80-8.20 (m, 8H, Aromaten-H)

[a] In Klammern stehen die Ausbeuten aus der Reaktion **9** + **10** → **7** bzw. **9** + **14** → **13**. [b] Unlöslich in den für die ¹H-NMR-Spektroskopie üblichen Solventien.



Formel 5

Phosphorane mit **10a,b** in Tetrahydrofuran/Hexan bei -78° . Man darf annehmen, daß die Bildung der Phosphoniumsalze **15** den ersten Schritt der Kondensationsreaktion darstellt, die mit der Triethylamin-katalysierten Eliminierung von Perchlorsäure und Tributylphosphin abgeschlossen wird. Mit 39-54% sind die Olefinausbeuten geringer als die der Reaktion **12** + **6** \rightarrow **13**.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die nachstehend aufgeführten Daten wurden folgendermaßen erhalten: Schmelzpunkte: Mettler FP 61 (Aufheizrate $3^\circ/\text{Minute}$, unkorrigiert); Elementaranalyse: Perkin-Elmer-Analyser 240; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360 (Tetramethylsilan als innerer Standard). Alle Lösungsmittel waren wasserfrei und destilliert.

Herstellung der Ausgangsverbindungen.

2-Piperidino-1,3-dithiole **5a** [7], **5b** [7], **5c** [7]; Pyrylium-perchlorate **6a** [8], **6b** [6], **6c** [6]; 2-Piperidino-1,3,4-thiadiazoline **12a** [9], **12b** [9]; 1,3-Dithioliumperchlorate **10a** [3], **10b** [3]; 1,3,4-Thiadiazolium-perchlorate **14a** [10], **14b** [10].

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 2-(Pyran-4-yliden)-1,3-dithiole **7a-f** und der 2-(Pyran-4-yliden)-1,3,4-thiadiazoline **13e-f** mit Hilfe von Pyryliumsalzen (**6a-c**).

Ein mmol 2-Piperidino-1,3-dithiol **5a,b** bzw. 2-Piperidino-1,3,4-thiadiazolin **12a,b** und 1.0 mmol Pyrylium-perchlorat **6a-c** in 25 ml Acetonitril werden 2 Stunden gerührt (**5**: unter Rückfluß, **12**: bei Raumtemperatur). Eindampfen bei $25^\circ/15$ Torr, Aufnehmen des Rückstandes in 10 ml Methanol, Absaugen und Waschen mit dem gleichen Solvens liefert die analysenreinen Olefine **7a-f** und **13a-f**. Farbe der Produkte, Schmelzpunkte, Ausbeuten, Analysen und $^1\text{H-NMR}$ -Daten s. Tabelle 1.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der (4H-Pyran-4-yl)-phosphonium-perchlorate **8a-c**.

Zehn mmol Pyrylium-perchlorat **6a-c** und 10 mmol Tributylphosphin in 25 ml Pyridin werden 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mehrere Stunden gekühlt. Die Niederschläge werden abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Acetonitril/Ether umkristallisiert.

Tributyl-(2,6-diphenyl-4H-pyran-4-yl)-phosphonium-perchlorat (**8a**).

Verbindung **8a** wurde in einer Ausbeute von 87% (4.65 g) als farblose Kristalle vom Schmp. 199° erhalten; $^1\text{H-NMR}$ (Deuteriochloroform): δ 0.8-1.1 (m, 9H, CH_3 -Butyl), 1.3-1.9 (m, 12 H, CH_2CH_2 -Butyl), 2.0-2.6 (m, 6H, CH_2 -P), 4.65 (dt, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 12.5$ Hz, 4-H-Pyran-yl), 5.60 (dd, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$, $^3J_{\text{P,H}} = 2.5$ Hz, 3,5-H-Pyran), 7.3-7.9 (m, 10 H, Aromaten-H).

Anal. Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{ClO}_3\text{P}$ (535.06): C, 65.04; H, 7.53. Gef: C, 65.0; H, 7.49.

Tributyl-[2,6-di(4-fluorphenyl)-4H-pyran-4-yl]-phosphonium-perchlorat (**8b**).

Verbindung **8b** wurde in einer Ausbeute von 72% (4.10 g) als farbloses Kristallpulver vom Schmp. 196° erhalten; $^1\text{H-NMR}$ (Deuteriochloroform): δ 0.75-1.05 (m, 9H, CH_3 -Butyl), 1.3-1.9 (m, 12 H, CH_2CH_2 -Butyl), 2.1-2.6 (m, 6H, CH_2 -P), 4.50 (dt, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 13.0$ Hz, 4-H-Pyran-yl), 5.53 (dd, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$ Hz, $^3J_{\text{P,H}} = 2.5$ Hz, 3,5-H-Pyran-yl), 7.1-7.8 (m, 8H, Aromaten-H).

Anal. Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{ClF}_2\text{O}_3\text{P}$ (571.05): C, 60.09; H, 6.71. Gef: C, 60.4; H, 6.53.

Tributyl-(2,6-di-*t*-butyl-4H-pyran-4-yl)-phosphonium-perchlorat (**8c**).

Verbindung **8c** wurde in einer Ausbeute von 90% (4.50 g) als farblose Kristalle vom Schmp. 135° erhalten; $^1\text{H-NMR}$ (Deuteriochloroform): δ 0.8-1.1 (m, 9H, CH_3 -Butyl), 1.10 (s, 18 H, 2,6-*t*-Bu-Pyran), 1.3-1.8 (m, 12 H, CH_2CH_2 -Butyl), 2.0-2.5 (m, 6H, CH_2 -P), 4.17 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 11.0$ Hz, 4-H-Pyran), 4.65 (dd, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Hz, $^3J_{\text{P,H}} = 2.0$ Hz, 3,5-H-Pyran).

Anal. Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{ClO}_3\text{P}$ (495.08): C, 60.65; H, 9.77. Gef: C, 61.0; H, 9.73.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 2-(Pyran-4-yliden)-1,3-dithiole **7a,c,e** und **g-i** sowie der 2-(Pyran-4-yliden)-1,3,4-thiadiazoline **13a-c** mit Hilfe von (4H-Pyran-4-yl)-phosphoniumsalzen (**8a-c**).

Zu der Suspension von 3.0 mmol Phosphonium-perchlorat **8a-c** in 50 ml Tetrahydrofuran gibt man unter Rühren bei -78° eine Lösung von 3.0 mmol Butyllithium in Hexan (N_2 -Schutzgas). Nach 2 Stunden fügt man bei gleicher Temperatur 3.0 mmol 1,3-Dithioliumsalz **10a,b** bzw. 1,3,4-Thiadiazoliumsalz **14a,b** hinzu und rührt weitere 3 Stunden bei -78° . Anschließend versetzt man mit 6.5 mmol Triethylamin und läßt das Reaktionsgemisch nach weiteren 2 Stunden Raumtemperatur annehmen. Eindampfen bei $30^\circ/15$ Torr, Aufnehmen des Rückstandes in Methanol, Absaugen, Waschen mit dem gleichen Solvens und Umkristallisieren aus

Benzol/Heptan liefert die analysenreine Olefine. Die Verbindungen **7a,c,e** und **13a-c** sind identisch mit den aus Pyryliumsalzen erhaltenen Produkten (Misch.-Schmp. und ¹H-NMR-Vergleich). Farbe, Schmelzpunkte, Ausbeuten, Analysen und ¹H-NMR-Daten von **7g-i** s. Tabelle 1).

Wir danken der Alexander von Humboldt-Stiftung/Bonn für ein Stipendium (W.K.) und dem Fonds der Chemischen Industrie/Frankfurt-Main für finanzielle Unterstützung.

REFERENZEN UND FUSSNOTEN

[1] 9. Mitteilung über elektronreiche Olefine. 8. Mitteilung: W. Krasuski und M. Regitz, *Z. Naturforsch.*, **39b** (1984), im Druck.

[2] Zusammenfassungen: H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.*, **74**, 129 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1**, 75 (1962); R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **80**, 823 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 754 (1968); J. Hocker und R. Merten, *Angew. Chem.*, **84**, 1022 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 964 (1972).

[3] D. Busa und W. Krasuski, *Rocz. Chem.*, **46**, 2377 (1972); *Chem. Abstr.*, **79**, 18621u (1973) sowie D. Busa und W. Krasuski, *Rocz. Chem.*, **49**, 2007 (1975); *Chem. Abstr.*, **85**, 21185j (1976); s. auch Lit [1].

[4] M. C. Conella und M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **43**, 370 (1978); W. Krasuski und M. Regitz, *J. Heterocyclic Chem.*, **21**, 705 (1984); s. auch Lit [1].

[5] Setzt man Triphenylphosphin für die Reaktionsfolge ein, so ist mit Problemen bei der abschließenden Trennung von **7**, Triethylammonium-perchlorat und dem Phosphin zu rechnen: s. die unter [4] zitier-

te Literatur.

[6] Ist die 2- und 6-Stellung von Pyryliumsalzen substituiert, so greifen Nukleophile bevorzugt die 4-Position an, wie dies auch bei elektrophilen Diazoalkansubstitutionen an den gleichen Substraten beobachtet wird: M. Regitz und S. G. Khbeis, *Chem. Ber.*, **117**, 2233 (1984).

[7] A. Takamizawa und K. Hirai, *Chem. Pharm. Bull.*, **17**, 1931 (1969); *Chem. Abstr.*, **72**, 12624f (1970).

[8] V. V. Mezheritskii und G. N. Dorofeenko, *Zh. Org. Khim.*, **3**, 1533 (1967); *Chem. Abstr.*, **68**, 68821 (1968).

[9] G. Scherovski und H. Matloubi, *Ann. Chem.*, **98** (1978).

[10] G. Scherovski, *Chem. Ber.*, **107**, 1092 (1974); die dort beschriebenen 1,3,4-Thiadiazolium-chloride werden mit Perchlorsäure in die entsprechenden Perchlorate umgewandelt: W. Krasuski und M. Regitz, *J. Heterocyclic Chem.*, **21**, 705 (1984).

English Summary.

Two methods have been applied for the synthesis of the hitherto unknown electron-rich olefines with a pyrane-4-yliden unit. 1) Pyrylium salts **6a-c** were condensed in acetonitrile at 70° with 2-piperidino-1,3-dithioles **5a,b** to form 2-(pyrane-4-ylidene)-1,3-dithioles **7a-f**. In an analogous manner the 2-(pyrane-4-ylidene)-1,3,4-thiadiazolines **13a-f** were obtained. 2) Pyrylium salts **6a-c** were transformed via the (pyran-4-yl)phosphonium salts **8a-c** into the (pyrane-4-ylidene)phosphoranes **9a-c**, which yielded the olefins **7a,c,e** and **g-i** by reaction with dithiolium salts **10a,b**. Reaction of **9a,b** with the thiadiazolium salts **14a,b** made **13a-c** accessible.