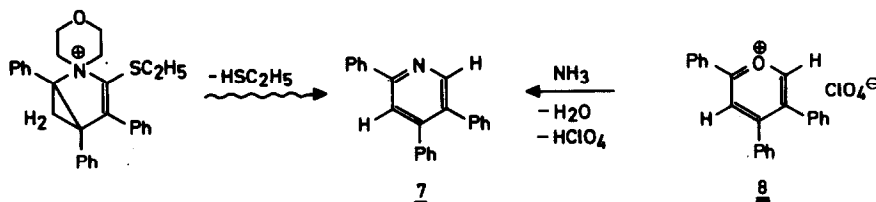
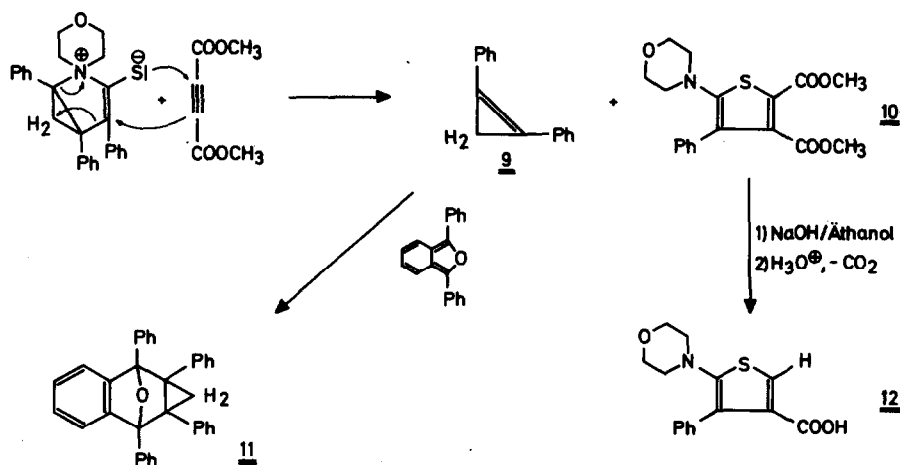


Erhitzt man 6a mit KOH/Methanol oder 6b in der Schmelze ($\sim 140^\circ$), so wird Äthylmercaptan eliminiert und in $\sim 70\%$ Ausbeute 3,4,6-Triphenyl-pyridin vom Schmp. $108-109^\circ$ gebildet. Dessen Konstitution ist durch seine Spektraldaten (siehe Tab.), sein chemisches Verhalten (Pikrat Schmp. $186-187^\circ$) und seine unabhängige Synthese aus 3,4,6-Triphenyl-pyrylium-perchlorat (8)²⁾ und Ammonium-acetat/Eisessig gesichert.



Der Mechanismus dieser offenbar unter Erhalt des C-N-Perimeters des Bicyclus 4 verlaufenden Reaktion ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Ein unerwartetes Ergebnis liefert auch die Umsetzung von 4 mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester: in exothermer Reaktion wird 1,2-Diphenyl-cyclopropen (9, identifiziert durch ein authentisches Vergleichspräparat³⁾) und sein Diels-Alder-Addukt 11 mit 1,3-Diphenyl-isobenzofuran, Schmp. $233-234^\circ$) und der Thiophen-2,3-dicarbonsäureester 10 gebildet.



Die Struktur von **10** ist aus den Spektren (siehe Tab.) und der leichten Decarboxylierbarkeit der nach Verseifung erhaltenen Dicarbonsäure zur Thiophen-3-monocarbonsäure **12**⁴⁾ abzuleiten.

Die Verallgemeinerungsfähigkeit dieser "quasi-1,3-dipolaren" Aktivität der Betaine **3b** - besonders im Hinblick auf die Synthese von Cyclopropenen mit durch die Enamin-Komponente in **3b** vorgegebener Substitution - wird z.Zt. an anderen Systemen und weiteren Dipolarophilen eingehend geprüft.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung durch Sach- und Personalmittel, FrI. E. Ottmann für ihre geschickte präparative Mitarbeit.

TabelleErhaltene Produkte und einige ihrer
spektralen Charakteristika

Nr.	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	IR (KBr, /cm)	UV CH_2CN , λ_{max}^3 (nm), ϵ	NMR (CDCl_3 , τ)
<u>4</u>	94	142-143	1020 (CH_2 -Def.)	342 (12400) 228 (21300)	AB-q zentr. 7.32 (CH_2) ^{x)} J = 5,5 Hz
<u>5a</u>	37	173-174	1020 (CH_2 -Def.)	---	AB-q zentr. 8.57 (CH_2) J = 5,5 Hz
<u>5b</u>	53	221-222	1020 (CH_2 -Def.)	---	AB-q zentr. 8.35 (CH_2) J = 5,5 Hz
<u>6a</u>	100	180-181	---	---	q 7.30, t 8.93 (SCH_2CH_3)
<u>6b</u>	100	132-133	---	---	q 7.25, t 8.97 (SCH_2CH_3)
<u>7</u>	71 ^{xx)}	108-109	1550 (Aromaten)	306 (14900) 256 (15800)	s 1.45 (α -H-Pyridin)
<u>10</u>	67	143-144	1730 (C=O)	339 (12500) 222 (15800)	s 6.30, 6.40 (COOCH_3)
<u>12</u>	81	183-184	1690 (C=O)	281 (4500)	s 2.15 (α -H-Thiophen)

x) gemessen in DMSO-d_6 xx) aus 6a

Literatur

- 1) Als 1. Mitteilung ist anzusehen: Th.Eicher und S.Böhm, Tetrahedron Letters [London] 1972, 2603.
- 2) Die bei M. Simalty-Siemiatycky, Bull.Soc.chim.France 1965, 1944 negativ verlaufene Umsetzung gelingt nach Modifikation gemäß F.Klages und H.Träger, Chem.Ber. 86, 1327 (1953).
- 3) D.T. Longone und D.M. Stehouwer, Tetrahedron Letters [London] 1970, 1017.
- 4) Siehe dazu O. Hinsberg, Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 902 (1910).