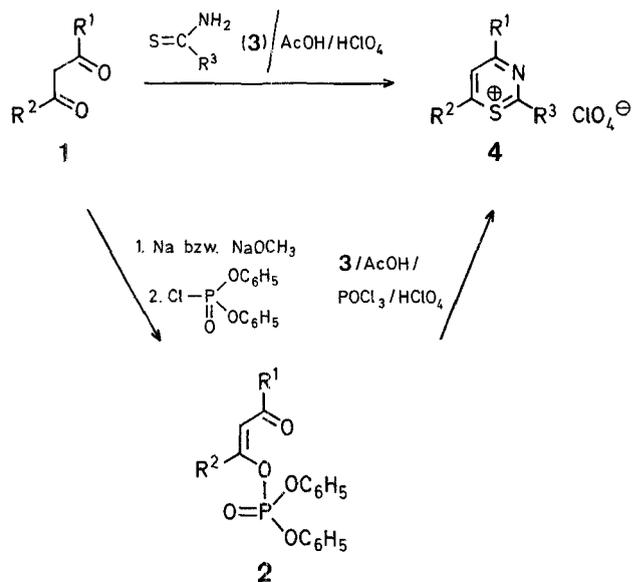


gere Reaktionszeiten und in der Regel höhere Temperaturen erforderlich sowie deutlich geringere Ausbeuten zu verzeichnen. Man kann die aus den Natrium-Enolaten der Verbindungen **1** und Phosphorsäure-diphenylester-chlorid einfach zugänglichen Enol-phosphate **2**⁴ auch als Rohprodukte einsetzen. Dahingestellt bleibt vorerst, ob die Phosphoryloxy-Gruppe der Enol-diphenylphosphate **2** unmittelbar vom Thioamid-S verdrängt wird oder ob im angewandten Reaktionsmedium erst ein anderer nucleophiler Austausch, etwa durch $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{O}$ oder Cl , stattfindet^{5,6}. Der letztere Weg würde in schon beschriebene 1,3-Thiazin-Synthesen aus acyl-aktivierten Vinylchloriden^{1,7,8} einmünden.



1, 2	R ¹ = R ²	3	R ³	3	R ³
a		a		h	
b		b	CH ₃	i	
c	CH ₃	c	<i>t</i> -C ₄ H ₉	j	
		d	SCH ₃	k	
		e	SC ₂ H ₅	l	
		f	NH ₂	m	
		g			

1,3-Thiazin-Synthesen mit β -Diketonen via Enol-phosphate

Werner SCHROTH*, Roland SPITZNER, Jörg FREITAG

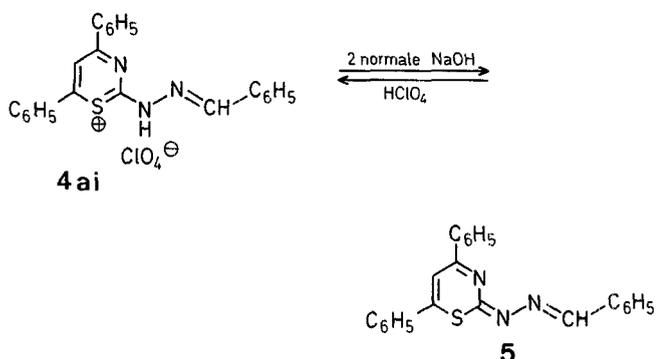
Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, DDR-4020 Halle (Saale), Deutsche Demokratische Republik

Im Zuge unserer Arbeiten in der 1,3-Thiazin-Reihe¹ interessierte die Ringschlußkondensation von β -Dicarbonyl-Verbindungen **1** mit Thioamiden **3** zu 1,3-Thiazinium-Salzen **4**. Sie ist in ursprünglicher Version nach Hartmann² auf den Umsatz von aliphatischen β -Dicarbonyl-Verbindungen **1** ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3$) mit Thioharnstoffen **3** ($\text{R}^3 = \text{NR}_2$) unter Bildung von 2-amino-substituierten 1,3-Thiazinium-Salzen **4** ($\text{R}^3 = \text{NR}_2$) beschränkt³. Wir konnten zeigen, daß sich die präparative Nutzung wesentlich erweitern läßt, wenn man den Umweg über aktivierte β -Diketone in Form von Enol-phosphaten, vor allem der Enol-diphenylphosphate **2**, wählt.

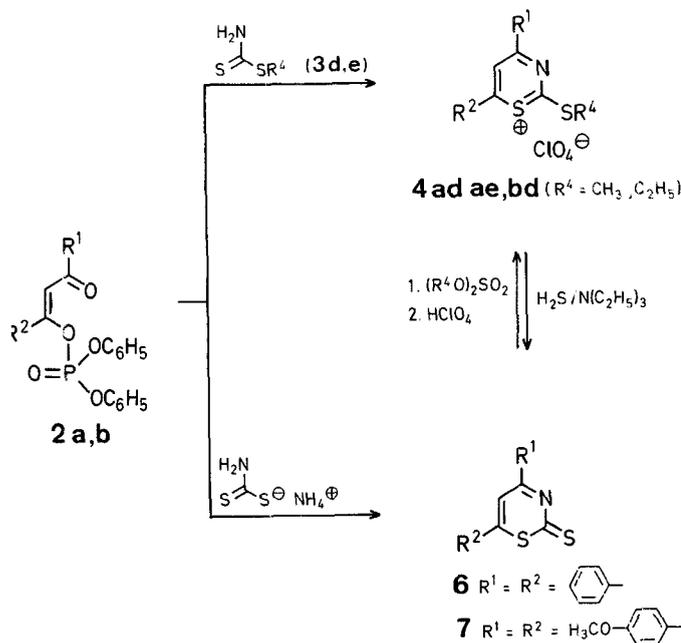
Die Umsetzung wird in Eisessig und 70%iger Perchlorsäure, zweckmäßig in Gegenwart von Phosphoryl-chlorid, vorgenommen. Bei Abwesenheit von Phosphoryl-chlorid sind län-

Als wichtiger Vorteil muß die Substituentenvariabilität in der 2-Position von **4** (R^3), d.h. die Breite an verwendbaren Thioamiden **3** verbucht werden. Bei $\text{R}^3 = \text{Aryl}$ haben wir einen einfachen Zugang zu 2,4,6-Triaryl-1,3-thiazinium-Salzen vor uns⁹. Hervorhebung verdient ferner die in guter Ausbeute mögliche Ringschlußkondensation mit Pivalinsäure-thioamid zum sterisch abgeschirmten 2-*t*-Butyl-1,3-thiazinium-Salz **4ac**. Für $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ und NH_2 (**4ab, 4f**) ist die Synthese von interessanten 1,3-Thiazin-methin-Farbstoffen gegeben¹⁰. Die aliphatisch substituierten 1,3-Thiazinium-Salze **4cg, 4h** sind zwar auch auf direktem Wege aus Acetylaceton zugänglich (vgl. Lit.²), jedoch verläuft die Enol-phosphat-Methode unter schonenderen Reaktionsbedingungen (20°C) und ergibt bessere Ausbeuten an Cyclisierungsprodukten (97 bzw. 70%). Bei unsymmetrisch disubstituierten C₃-Komponenten **2** ist die Bildung 4,6-positionsisomerer Thiazinium-Salze **4** zu erwarten. Benzoylacetone-Enol-phosphat (**2**, $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$) liefert in überwiegend guten Ausbeuten 1,3-Thiazinium-Salze mit noch nicht eindeutig geklärter Substituentenanordnung¹⁰.

1,3-Thiazinium-Salze mit NH-Funktionen in 2-Stellung (**4af**, **4ai-ak**) lassen sich leicht deprotonieren; das aus **4ai** mit Hilfe von verd. Natronlauge gewonnene Produkt wird als 1,3-Thiazin-2-on-benzylidenhydrazon (**5**) charakterisiert (Reprotonierung zu **4ai**, Spektrenaussage)¹¹.

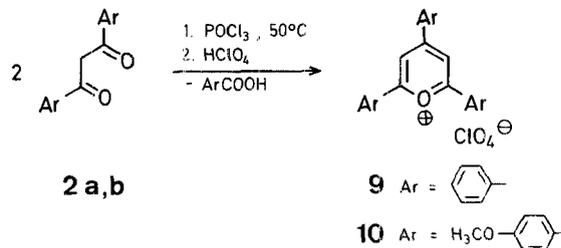


Im Falle $R^3 = SR^4$ (**4ad**, **ae**, **bd**) führt die Behandlung mit Schwefelwasserstoff/Triethylamin zu 1,3-Thiazin-2-thionen (3-Aza-thiopyran-2-thionen) **6** und **7**. Diese Verbindungen sind andererseits direkt aus **2** durch Umsetzung mit Ammonium-dithiocarbamat herstellbar. Sie können mit Dimethylsulfat erneut in die 2-Methylthio-1,3-thiazinium-Salze **4ad**, **bd** umgewandelt werden. Beweiskräftig für die Struktur von **6** bzw. **7** ist auch die Abspaltung von $N=C=S$ im Massenspektrum, möglicherweise über vorangehende Cycloreversion zum 2-Isothiocyanatovinylthioketon.



Vermerkt sei noch, daß die aus 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen mit *para*-hetero-substituierten Aryl-Resten gewonnenen Enol-phosphate **2** verstärkt die Konkurrenzreaktionen neigen und entsprechend geringere Ausbeuten an **4** geben können. Auch die mit **2b** erzielte Ausbeute an 1,3-Thiazin-2-thion **7** (30%) liegt auffallend niedriger als die mit **2a** erreichbare an **6** (70%); nebenher fällt bis zu 50% Bis[*p*-methoxybenzoyl]methan (**1b**) an. Bei der Umsetzung von **2b** mit Thioharnstoff oder Morpholinthiocarbamid entsteht außer dem jeweiligen 2-Amino-4,6-bis[*p*-methoxyphenyl]-1,3-thiazinium-perchlorat schwer abtrennbares 2,4,6-Tris[*p*-methoxyphenyl]-pyrylium-perchlorat (**10**). Letzteres erhält man ebenso, wenn man **2b** allein im gleichen Reaktionsmedium behandelt. Fer-

ner fanden wir, daß auch Bis[*p*-methoxybenzoyl]- wie auch Dibenzoylmethan unter verschärften Bedingungen zu 2,4,6-Tris[*p*-methoxyphenyl]- (**10**) bzw. 2,4,6-Triphenylpyrylium-perchlorat (**9**) reagieren; außerdem läßt sich die entsprechende Arencarbonsäure isolieren. Diese Ergebnisse dokumentieren eine $\text{C}_2 + \text{C}_3$ -Pyrylium-Synthese¹² aus β -Diketonen (C_2 -Strukturelement über „Säurespaltung“¹³).



Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch von Boetius bestimmt und sind unkorrigiert.

β -Diketon-Enol-phosphate **2**:

Die β -Diketon-Enol-phosphate **2** wurden nach Vorschriften in Lit.⁴ aus den Natrium-Enolaten der **1** und Phosphorsäure-diphenylesterchlorid in abs. Benzol oder abs. Ether hergestellt; dabei fallen **2a**, **b** annähernd schmelzpunktrein an. [3-Oxo-1,3-bis[*p*-nitrophenyl]prop-1-enyl]diphenyl-phosphat erfuhr bereits während der Aufarbeitung (Waschen der organischen Phase mit Wasser) vollständig Hydrolyse zum Ausgangs-diketon. Verbindung **2c** (Ausbeute: 75%) wurde als öliges Rohprodukt weiterverwendet.

[3-Oxo-1,3-diphenyl-prop-1-enyl]-diphenyl-phosphat (**2a**); Ausbeute: 70%; F: 115°C (Ether) (Lit.^{4a,b}; F: 113.5–115°C).

[3-Oxo-1,3-bis[*p*-methoxyphenyl]prop-1-enyl]diphenyl-phosphat (**2b**); Ausbeute: 58%; F: 68°C (Ether).

$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{O}_7\text{P}$	ber.	C 67.40	H 4.88
(516.5)	gef.	66.98	5.01

M.S. (70 eV): $m/e = \text{kein } \text{M}^+$; 284 [$\text{M}^+ - \text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$], 88%.

¹H-N.M.R. ($\text{CDCl}_3/\text{HMDS}$): $\delta = 3.69$ (s, 3H); 3.72 (s, 3H); 6.75 (s, 1H); 6.76 (d, 2H, $J = 8$ Hz); 6.77 (d, 2H, $J = 8$ Hz); 7.07 (m, 10H); 7.59 (d, 2H, $J = 8$ Hz); 7.86 ppm (d, 2H, $J = 8$ Hz).

2,4,6-Trisubstituierte 1,3-Thiazinium-perchlorate **4**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Man versetzt die Mischung von Enol-phosphat **2a-c** (1 mmol) und Thioamidkomponente **3a-m** (1 mmol) in Eisessig (3 ml) mit frisch destilliertem Phosphorylchlorid (2 g) und tropfenweise mit 70%iger Perchlorsäure (0.14 g, 1 mmol). Nach 1 h (**3a-c**, **l**, **m**) bzw. 3–4 h (**3d**, **e**, **g-j**) bei Raumtemperatur oder 15 min bei 40–50°C (**3f**, **k**); Feststoff geht in Lösung) wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck weitgehend entfernt. Zum Rückstand gibt man Eisessig (2 ml) und tropfenweise Ether, worauf sich die Produkte, evtl. nach Anreiben, kristallin abscheiden. Es wird aus Eisessig, bei **4af** und **4ak** aus Eisessig/Acetonitril 3 : 1 umkristallisiert.

4,6-Diphenyl-1,3-thiazin-2-on-benzylidenhydrazon (**5**):

Zu einer Suspension des Thiazinium-Salzes **4ai** (0.47 g, 1 mmol) in Chloroform (20 ml) tropft man bei Raumtemperatur 2 normale Natronlauge (10 ml) und rührt noch 1.5 h nach. Man trennt die rote organische Phase ab, trocknet sie mit Natriumsulfat, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert mit Benzol an Kieselgel 60; Ausbeute: 0.31 g (84%); violett-rote Mikrokristalle; F: 138°C.

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$	ber.	C 75.17	H 4.66	N 11.44
(367.5)	gef.	74.81	4.71	11.13

U.V. (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 228 (4.38), 310 (4.78), 460 nm (3.69).

¹H-N.M.R. ($\text{CDCl}_3/\text{HMDS}$): $\delta = 7.26$ (s, 1H); 7.38 (m, 9H); 7.72 (m, 4H); 8.08 (m, 2H); 8.54 ppm (s, 1H).

1,3-Thiazin-2-thione (**6** und **7**); allgemeine Arbeitsvorschriften:

Methode A: In abs. Acetonitril (20 ml) leitet man bei 0°C während 15 min trock. Schwefelwasserstoff ein. Dann gibt man dazu unter Rühren Triethylamin (0.6 g, 6 mmol) und anschließend 2-Alkylthio-1,3-thiazinium-Salz **4ad**, **ae** (3 mmol). Man rührt die rote Mischung

Tabelle. 2,4,6-Trisubstituierte 1,3-Thiazinium-perchlorate (4) aus 1,3-Diketon-Enol-phosphaten (2)

Edukte	Pro- dukt	Ausbeute [%]	F [°C]	Summenformel ^a (Molmasse)	U.V. (CH ₃ CN) λ_{max} [nm] (log ϵ)
2a + 3a	4aa	89 (80) ^b	287 ^{oc}	—	273 (4.24), 340 (4.07), 420 (3.63)
2a + 3b	4ab	91 (50) ^b	165 ^o (Zers.)	C ₁₇ H ₁₄ ClNO ₄ S ^d (363.8)	257 (4.09), 283 (3.97), 389 (4.07)
2a + 3c	4ac	66	226 ^o	C ₂₀ H ₂₀ ClNO ₄ S (405.9)	275 (4.03), 344 (3.87), 395 (4.27)
2a + 3d	4ad	76	205 ^o	C ₁₇ H ₁₄ ClNO ₄ S ₂ (395.9)	266 (4.28), 372 (4.57), 433 (4.34)
2a + 3e	4ae	66	184 ^o	C ₁₈ H ₁₆ ClNO ₄ S ₂ (409.9)	264 (4.08), 370 (4.35), 424 (4.10)
2a + 3f	4af	45	208 ^o	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂ O ₄ S ^e (364.8)	250 (Schulter, 4.23), 325 (4.48), 396 (4.32)
2a + 3g	4ag	92 (10) ^b	275 ^o	C ₁₈ H ₁₇ ClN ₂ O ₄ S (392.9)	267 (Schulter, 3.78), 340 (4.19), 380 (3.74)
2a + 3h	4ah	76	329 ^o	C ₂₀ H ₁₉ ClN ₂ O ₄ S (434.9)	270 (4.00), 336 (4.33), 410 (3.82)
2a + 3i	4ai	50	224 ^o	C ₂₃ H ₁₈ ClN ₃ O ₄ S (467.9)	312 (4.64), 364 (Schulter 4.08), 445 (3.99)
2a + 3j	4aj	47	153 ^o	C ₂₀ H ₂₀ ClN ₃ O ₄ S (433.9)	289 (4.22), 356 (Schulter, 3.41), 427 (4.07)
2a + 3k	4ak	69	191 ^o	C ₂₃ H ₂₀ ClN ₃ O ₄ S ₂ (534.0)	221 (4.54), 289 (4.46), 410 (3.79)
2b + 3a	4ba	39	236 ^o	C ₂₄ H ₂₀ ClNO ₆ S (485.9)	275 (4.24), 417 (4.33), 485 (4.56)
2b + 3l	4bl	41	309 ^o	C ₂₅ H ₂₂ ClNO ₇ S (516.0)	233 (4.11), 302 (4.26), 445 (4.57), 482 (4.59)
2b + 3m	4bm	40	295 ^o	C ₂₄ H ₁₉ ClN ₂ O ₄ S (530.9)	274 (4.05), 417 (3.85), 493 (3.98)
2b + 3d	4bd	42	216 ^o	C ₁₉ H ₁₈ ClNO ₆ S ₂ (455.9)	276 (4.04), 418 (4.32), 480 (4.47)
2c + 3g	4cg	97	92 ^o	C ₈ H ₁₃ ClN ₂ O ₄ S (268.7)	224 (4.26), 254 (3.75), 352 (3.44)
2c + 3h	4ch	77	136 ^{of}	—	225 (4.21), 255 (4.01), 360 (3.58)

^a Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten innerhalb der Fehlergrenzen überein: C \pm 0.35; H \pm 0.30; N \pm 0.25.

^b Ausbeuten mit 2b in Abwesenheit von Phosphoryl-chlorid; bei der Herstellung von 4ag zusätzliches Erhitzen (bei Raumtemperatur keine Reaktion).

^c F. Lit.²: 287°C.

^d ¹H-N.M.R. (Aceton-*d*₆/HMDS): δ = 2.36 (s, 3 H, CH₃); 7.66 (m, 6 H_{arom}); 7.76 (s, 1 H, 5-H); 8.06 ppm (m, 4 H_{arom}).

^e ¹H-N.M.R. (Aceton-*d*₆/HMDS): δ = 7.74 (m, 6 H_{arom}); 8.08 (m, 2 H_{arom}); 8.55 (m, 3 H, H_{arom} + 5-H); 10.35 ppm (s, 2 H, NH₂).

I.R. (KBr): ν = 3180, 3300 cm⁻¹ (NH₂).

^f F. Lit.²: 136°C.

noch 30 min, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab, bringt den Rückstand durch Ethanol-Zugabe (5 ml) zur Kristallisation und chromatographiert mit Benzol an Kieselgel 60.

Methode B: Enol-phosphat 2a, b (1 mmol), in abs. Eisessig (3 ml) gelöst, wird unter Eiskühlung mit Ammonium-dithiocarbamat (0.11 g, 1 mmol) und Phosphoryl-chlorid (2 g) versetzt. Man engt die dunkelrote Lösung nach 1 h i. Vak. weitgehend ein, versetzt den Rückstand mit Ether, befreit vom ausgefallenen Ammoniumchlorid und nimmt den Verdampfungsrückstand des Filtrates in Ethanol (5 ml) auf, worauf das Produkt auskristallisiert. Aufarbeitung nach Methode A.

4,6-Diphenyl-1,3-thiazin-2-thion (6): Ausbeute: 88% (aus 4ad, Vorschrift A), 69% (aus 2a, Vorschrift B); violette Nadeln; F: 151°C (Ethanol)¹⁴.

C ₁₆ H ₁₁ NS ₂	ber.	C 68.27	H 3.94	N 5.00
(281.4)	gef.	67.98	4.00	5.21

M.S. (70 eV/100°C): *m/e* = 281 (M⁺, 91%); 280 (M⁺ - H, 100%); 248 (M⁺ - SH, 21%); 237 (M⁺ - CS, 38%); 223 (M⁺ - NCS, 36%); 191 (M⁺ - NCS₂, 26%); 178 (M⁺ - C₆H₅CN, 11%); 160 (M⁺ - C₆H₅CS, 17%).

U.V. (CH₃CN): λ_{max} (log ϵ) = 240 (4.03), 316 (4.44); 475 nm (3.31).

¹H-N.M.R. (CDCl₃/HMDS): δ = 8.02 (s, 1 H); 7.59, 7.80, 8.30 ppm (m, 10 H_{arom}).

Überführung von 6 in 2-Methylthio-4,6-diphenyl-1,3-thiazinium-perchlorat (4ad):

Man hält die Lösung von 6 (0.28 g, 1 mmol) in abs. Benzol (10 ml) und Dimethylsulfat (1.89 g, 15 mmol) 2 h unter Rückfluß, nimmt das abgetrennte Öl in Eisessig (5 ml) auf, versetzt mit 70%iger Perchlorsäure (0.14 g, 1 mmol) und kristallisiert das nach Etherzugabe ausgefallene Produkt aus Eisessig um; Ausbeute: 52%; gelbe Nadeln; F: 204°C; identisch mit dem aus 2a und 3d gewonnenen 4ad.

4,6-Bis[*p*-methoxyphenyl]-1,3-thiazin-2-thion (7):

Ausbeute: 30% (aus 2b, Vorschrift B [ferner Isolierung von 1b, 50%]); violette Prismen; F: 176°C (Ethanol).

C ₁₈ H ₁₅ NO ₂ S ₂	ber.	C 63.32	H 4.43	N 4.10
(341.4)	gef.	62.99	4.49	3.92

U.V. (CH₃CN): λ_{max} (log ϵ) = 255 (3.94), 384 (4.30), 480 nm (3.56).

2,4,6-Triarylpyrylium-perchlorate (9, 10):

Die Mischung von Bis[*p*-methoxybenzoyl]methan (1b; 2 g, 7.04 mmol) bzw. Dibenzoylmethan (1a; 1.12 g, 5 mmol) und Phosphoryl-chlorid (5 ml) wird nach 14 h bei Raumtemperatur noch 3 h bei 50°C gehalten und dann i. Vak. eingedampft. Nach Lösen des öligen Rückstandes in Ethanol (20 ml) versetzt man mit 70%iger Perchlorsäure (1.5 mol), reibt unter tropfenweiser Etherzugabe zur Kristallisation an und kristallisiert aus Eisessig um.

2,4,6-Tris[*p*-methoxyphenyl]pyrylium-perchlorat (10); Ausbeute: 0.65 g (37%); orangefarbene Nadeln; F: 333°C (Zers.)¹⁵.

Nach Einengen der ethanolschen Mutterlauge, Alkalisieren mit 2 normaler Natronlauge, Extraktion aller nichtsauren Verunreinigungen mit Chloroform und Ansäuern läßt sich 4-Methoxybenzoesäure kristallin isolieren; Ausbeute: 0.1 g (9.3%); F: 184°C.

2,4,6-Triphenylpyrylium-perchlorat (9); Ausbeute: 0.36 g (35%); gelbe Nadeln; F: 291–292°C (Zers.)¹⁵.

Eingang: 3. März 1983

* Korrespondenz-Adresse.

¹ W. Schroth, R. Spitzner, B. Koch, S. Freitag, D. Mielke, *Tetrahedron* **38**, 937 (1982).

R. Spitzner, M. Menzel, W. Schroth, *Synthesis* **1982**, 206.

² H. Hartmann, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3977 (hier Herstellung von 2-Amino-1,3-thiazinium- und 2-Morpholino-4,6-dimethyl-1,3-thiazinium-perchlorat in Eisessig/Perchlorsäure bei erhöhter Temperatur).

³ Unter den üblichen Bedingungen (Eisessig/Perchlorsäure) läßt sich nach unserer Erfahrung auch Benzoylacetone mit Morpholinthiocarbonamid zu einem Gemisch aus C², C⁴-positionsisomeren Methyl-phenyl-2-morpholino-1,3-thiazinium-perchloraten umsetzen; S. Freitag, *Dissertation*, Universität Halle-Wittenberg, 1980.

⁴ Vgl. Angaben bei:

(a) K. Sasse in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., herausgegeben von E. Müller, Bd. 12/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1964, S. 332 ff.

(b) M. Nakagawa, G. Nakaminami, F. Ogura, H. Ono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **35**, 1485 (1962); *C. A.* **58**, 2384 (1963).

(c) G. W. Fischer, P. Schneider, *Chem. Ber.* **106**, 435 (1973).

- ⁵ Vgl. exemplarische Austauschreaktionen in Ref.^{4c}.
- ⁶ Eine Primäreliminierung der Phosphoryloxy-Gruppe zum Ethynylketon (dessen Reaktion mit Thioamiden vgl. Ref.^{9c}) ist unter den gewählten Bedingungen unwahrscheinlich, dazu: J. Cymerman Craig, M. D. Bergenthal, I. Fleming, J. Harley-Mason, *Angew. Chem.* **81**, 437 (1969), speziell S. 441 f; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 429 (1969).
- ⁷ W. Schroth et al., *Z. Chem.* **14**, 52 (1974).
- ⁸ Vgl. Angaben in Übersicht: J. Liebscher, H. Hartmann, *Synthesis* **1979**, 241; vgl. auch Ausführungen in Ref.².
- ⁹ Alternativen vgl.:
- (a) H₂S-Einwirkung auf 1,3-Oxazinium-Salz: R. R. Schmidt, D. Schwille, *Chem. Ber.* **102**, 269 (1969).
R. R. Schmidt, *Synthesis* **1972**, 333.
- (b) aus Chalkonen und Arylthioamiden über 6H-1,3-Thiazine und Hydridabsplaltung mittels Tritylperchlorats: Ref.².
- (c) aus Arylethynyl-aryl-ketonen und Thioamiden: I. Shibuya, *Japan Kokai* 78 56675 (1978); *C. A.* **89**, 197570 (1978).
- ⁰ W. Schroth et al., ausführliche Mitteilung an anderer Stelle.
- ¹ Über Ringtransformationen über NH-Deprotonierung soll gesondert berichtet werden.
- ² Zur Einordnung vgl. W. Schroth, G. Fischer, *Z. Chem.* **4**, 281 (1964).
A. T. Balaban, A. Dinculescu, G. N. Dorofeenko, G. W. Fischer, A. V. Koblik, V. V. Mezheritski, W. Schroth, *Pyrylium Salts: Synthesis, Reactions and Physical Properties, Advances in Heterocyclic Chemistry*, Supplement II, Academic Press, New York, 1982.
- ³ Formal vergleichbar mit Pyrylium-Synthese aus 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen und Methylen-ketonen: W. Schroth, G. W. Fischer, *Z. Chem.* **3**, 147, 277 (1963); *Chem. Ber.* **102**, 1214 (1969).
- ⁴ Soeben auch auf völlig anderem Wege erhalten: T. Nishio, Y. Omote, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1982**, 2149.
Unsere Ergebnisse zu **6** und **7** sind niedergelegt in: J. Freitag, *Diplomarbeit*, Universität Halle-Wittenberg, 1981.
- ⁵ Stärker abweichende Literaturangaben, evtl. bedingt durch unterschiedliche thermische Behandlung (Zersetzung), bei **10** F: 256 °C (Lit.¹⁶), F: 289–290 °C (Lit.¹⁷); bei **9** F: 271 °C (Lit.¹⁶), F: 248–249 °C (Lit.¹⁸). Auch bei den nach Methode von Lit.¹⁶ hergestellten Präparaten **9**, **10** fanden wir unsere Angaben bestätigt. Außerdem zeigen die Mikroanalysen innerhalb C ± 0.2%, H ± 0.1% korrekte Werte.
- ¹⁶ R. Wizinger, S. Losinger, P. Ulrich, *Helv. Chim. Acta* **39**, 5 (1956).
- ¹⁷ K. Dimroth, C. Reichardt, Th. Siepmann, F. Bohlmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **661**, 1 (1963), und zwar S. 29.
- ¹⁸ K. Dimroth, G. Arnoldy, S. v. Eicken, G. Schiffler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **604**, 221 (1957).