UNTERSUCHUNGEN AN DIAZOVERBINDUNGEN UND AZIDEN—XLV¹

ELEKTROPHILE DIAZOALKANSUBSTITUTION AN PHOSPHORYLDIAZOMETHANEN MIT THIAPYRYLIUMSALZEN

S. G. KHBEIS, G. MAAS und M. REGITZ^{*} Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse, D-6750 Kaiserslautern, West Germany

(Received in Germany 13 June 1983)

Zusammenfassung—Elektrophile Diazoalkansubstitution der Phosphoryldiazomethane 2a-e mit 2,6-Ditert-butylthiapyrylium-tetrafluoroborat (1) liefert die 4-(Diazomethyl)-4H-thiapyrane 3a-e; als Nebenprodukt wird in allen Fällen das Olefin 5 gebildet. μ -Allylpalladium-chlorid-katalysierte Zersetzung von 3a und c führt unter 1,2-H-Shift zu den 4-Methylen-4H-thiapyranen 6a und b; konkurrierende 1,2-C-Wanderung, die Thiepine 7 liefern sollte, wurde nicht beobachtet. Die 4-Methylen-4H-thiapyrane sind durch Addition von Perchlorsäure (6 – 8) und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (6a,b-9a,b) charakterisiert. Entsprechende Substitutionsreaktionen mit 2,4,6-Triphenylthiapyrylium-perchlorat (10) an 3a-c nehmen insofern einen ungewöhnlichen Verlauf, als die Bis(6H-pyrrolino[1,2-b]pyrazole) 11a-c anstelle von (Diazomethyl)-4(bzw.2)H-thiapyranen entstehen. Die Konstitution der Heterobicyclen ist durch die Röntgenstrukturanalyse von 11c abgesichert.

Abstract—Electrophilic diazoalkane substitution of the phosphoryl diazomethanes 2a-e with 2,6-di-*tert*-butylthiapyrylium-tetrafluoroborate (1) yields the 4-(diazomethyl)-4H-thiapyranes 3a-e; the olefin 5 is formed as by-product in all cases. The μ -allylpalladium chloride catalyzed decomposition of 3a and c leads via a 1,2-H-shift to the 4-methylen-4H-thiapyranes 6a and b; competing 1,2-C-migration, which should afford the thiepines 7, could not be observed. The 4-methylen-4H-thiapyranes are characterized by addition of perchloric acid (6a-8) and 4-phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dione (6a,b-9a,b). Corresponding substitution reactions with 2,4,6-triphenylthiapyrylium-perchlorate (10) at 3a-c in so far take an unusual way as the bis(6H-pyrrolino[1,2-b]pyrazoles) 11a-c are formed instead of (diazomethyl)-4(or 2)H-thiapyranes. The constitution of the heterobicycles is established by X-ray structure analysis of 11c.

Unter elektrophiler Diazoalkansubstitution versteht man den Ersatz von Diazomethyl-Wasserstoff durch ein Elektrophil E⁺ gemäss Gleichung (1).² Man erkennt unschwer, dass der Substitutionsprozess aufgrund der Säureempfindlichkeit von Diazoverbindungen nur im Beisein einer Base erfolgreich verlaufen kann, es sei denn, man führt diesen mit metallierten Edukten aus.² Bisher sind Substitutionsreaktionen u.a. mit Cyclopropenylium-,^{3,4} Tropylium-³ und donorstabilisierten Kationen wie dem Imidazolinium-Ion³ bekannt geworden.

$$\begin{array}{c} \mathbf{R} - \mathbf{C}\mathbf{H} + \mathbf{E}^{\textcircled{\Theta}} - \underbrace{\mathsf{Base}}_{\mathbf{N}_2} & \mathbf{R} - \mathbf{C}\mathbf{E} + \mathbf{H}^{\textcircled{\Theta}} & (1) \\ \\ \mathbf{E}^{\textcircled{\Theta}}_{\mathbf{E}} & \underbrace{\mathbf{W}}_{\mathbf{N}}, & \underbrace{\begin{pmatrix}\mathbf{N}\\\mathbf{N}\\\mathbf{N}\end{pmatrix}}_{\mathbf{N}}, & \underbrace{\begin{pmatrix}\mathbf{N}\\\mathbf{N}\\\mathbf{N}\end{pmatrix}}_{\mathbf{N}}, & \mathbf{X} = 0, \mathbf{S} \end{array}$$

In diese Untersuchungen wurden kürzlich auch die heteroaromatischen Pyrylium-Kationen miteinbezogen.¹ Die vorliegende Arbeit geht nun der Frage nach, in wieweit auch Thiapyryliumsalze elektrophile Diazoalkansubstitution eingehen. Erste positive Ergebnisse mit 2,6-Diisopropyl-,⁵ 2,6-Diisopropyl-4-methyl-,⁵ bzw. 2,6-Di-*tert*-butyl-4methylthiapyrylium-tetrafluoroborat⁶ und Lithiumdiazoessigsäure-ethylester in Tetrahydrofuran bei -120° liegen vor. Wir haben unser Interesse auf Phosphoryldiazomethane konzentriert, da diese stärkere C-Nukleophile als ihre Carbonylanaloga sind, was sich positiv im Sinne der Substitutionsreaktion auswirken sollte.

4-(Diazo-phosphorylmethyl)-4H-thiapyrane 3

2,6-Di-*tert*-butylthiapyrylium-tetrafluoroborat (1) reagiert mit den phosphorylierten Diazomethylverbindungen 2a-e in Chloroform/Triethylamin bereits bei - 78° unter der Bildung der 4-(Diazo-phosphoryl)-4H-thiapyrane 3a-e (50-70%). Es gibt keine Anzeichen für die gleichzeitige Bildung 2-isomerer Diazomethyl-Verbindungen, was aus allgemeinen sterischen Gründen auch verständlich ist. Nicht zu verhindern ist die mit 3 konkurrierende Bildung des Olefins 5, das säulenchromatographisch abgetrennt und spektroskopisch charakterisiert werden kann (ca. 15%, s. experimenteller Teil). Man darf annehmen, dass 1 unter Baseneinfluss teilweise in das nukleophile Carben 4 umgewandelt wird, das dann mit dem Edukt 1 erneut unter basenkatalysierter HBF₄-Abspaltung zum "Carbendimeren" 5 abreagiert. Eine entsprechende Reaktion ist u.a. für 3-Methylbenzthiazolium-Salze beschrieben; sie führt zum Bis[3-methylbenzthiazolidinyliden-(2)].7



Die Konstitutionszuordnung der neuen Diazoverbindungen beruht auf deren elementarer Zusammensetzung sowie auf ihren spektroskopischen Eigenschaften. In den IR-Spektren treten konstitutionsbeweisende Diazovalenzschwingungen (2055–2083 cm⁻¹) und PO-Absorptionen (1210– 1270 cm⁻¹) auf sowie intensive Banden im Bereich von 1600 bis 1660 cm⁻¹, die den C-C-Doppelbindungen zugeordnet werden.

Es geht eindeutig aus den ¹H-NMR-Spektren von 3a-e hervor, dass die elektrophile Diazoalkansubstitution ausschliesslich 3 und kein 2-Isomeres liefert. Im Einklang damit sind die 2,6-tert-Butylgruppen sowie die 3- und 5-Wasserstoffe jeweils magnetisch äquivalent ($\delta = 1.08 - 1.20$ sowie 5.58-5.67 ppm); die letzteren sind durch Kopplung mit H-4 aufgespalten (${}^{3}J_{H,H} = 5.8-6.1$ Hz). Das Proton in der 4-Position tritt aus verständlichen Gründen bei höherem Feld in Resonanz (δ = 3.70-3.90 ppm); die Kopplungen mit Phosphor $({}^{3}J_{P,H} = 4.5-5.9 \text{ Hz})$ sowie den beiden äquivalenten olefinischen Wasserstoffen (${}^{3}J_{H,H} = 6.0-6.1$ Hz) entsprechen den Erwartungen. Signalverdoppelungen im Falle von 3b (s. experimenteller Teil) werden durch den chiralen Phosphor verursacht.

Aus den Resonanzen des ¹³C-NMR-Spektrums von **3a**, das exemplarisch aufgenommen wurde, sei lediglich der bei $\delta = 48.72$ ppm auftretende Diazokohlenstoff herausgegriffen.⁸ der durch den benachbarten Phosphor mit 119.6 Hz aufgespalten ist.

In den für 3a-c gemessenen Massenspektren fehlen—durchaus nicht unüblich—die Molpeaks;⁹ an ihre Stelle tritt das Fragment M⁺-28, das im Falle von 3a und c auch den Basispeak darstellt.

4-(Phosphorylmethylen)-4H-thiapyrane 6

Behandelt man die 4-(Diazomethyl)-4H-thiapyrane 3a und c mit μ -Allylpalladium-chlorid (dimer) in Benzol, so entstehen die 4-(Phosphoryl-methylen)-4H-thiapyrane 6a und b (70 bzw. 76%);¹⁰ die Reaktion kann auch rein thermisch ausgeführt werden (3a \rightarrow 6a).

Gegen die zu 6 führende 1,2-Wasserstoffverschiebung hat der durchaus denkbare 1,2-Kohlenstoff-Shift zu den phosphorylierten Thiepnen 7 keine Chance; auch intermolekulare Reaktionen mit dem Solvens konnten nicht beobachtet werden.

Naturgemäss zeigen die ¹H-NMR-Spektren von 6a



und b die Nichtäquivalenz der beiden *tert*-Butylgruppen an. Der H-Shift in der Nachbarschaft des Phosphors lässt sich aus der Grösse der Kopplung (²J = 21.0 bzw. 14.7 Hz) ablesen; die relative Hochfeldlage des *exo*-Methylenwasserstoffs ($\delta = 5.34$ bzw. 4.71 ppm) mag darauf beruhen, dass die Ylidgrenzformel **6(B)** die Elektronenverteilung in den 4-Methylen-4H-thiapyranen am besten beschreibt. Dies spiegelt sich auch im ¹³C-NMR-Spektrum von **6a** wider, dessen *exo*-Methylenkohlenstoff bei $\delta = 102.89$ ppm erscheint und mit 113.1 Hz durch den unmittelbar benachbarten Phosphor aufgespalten ist.

Zwei chemische Reaktionen unterstützen die für 6 getroffene Konstitutionszuordnung: Das 4-(Phosphorymethlyen)-4H-thiapyran 6a addiert glatt Perchlorsäure in Aceton zu dem 4-(Phosphorylmethyl)-thiapyrylium-perchlorat 8; mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion, einem hochelektrophilen Reagenz,¹¹ reagiert die *exo*-Methylengruppe von 6a und b unter formaler C/H-Insertion zu den Urazolen 9a und b.¹² Beide Reaktionen lassen erneut die hohe Elektronendichte am *exo*-Methylenkohlenstoff erkennen.

In den IR-Spektren von **9a** und **b** begegnet man intensiven NH-Banden bei 3050 cm⁻¹. Das ¹H-NMR-Spektrum von **9b** (**9a** ist schwerlöslich) lässt die geforderte Nichtäquivalenz von H-3 und H-5 sowie der 2,6-ständigen *tert*-Butylgruppen erkennen (s. experimenteller Teil).



5,5'-Bis(5H-pyrrolino[1,2-b]pyrazole) 11

Im Gegensatz zur glatten Einführung von (Diazophosphorylmethyl)-Gruppen in die 4-Stellung von 1, reagiert 2,4,6-Triphenylthiapyrylium-perchlorat (10) mit 3a-c bei 0° unter sonst gleichen Bedingungen vorzugsweise zu den 5,5'-Bis(5H-pyrrolino[1,2-b]pyrazolen 11a-c (25-30%). Hydrolyse von nicht umgesetztem 10, z.B. bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung an nicht "entwässertem" Kieselgel, liefert zusätzlich das α,β -ungesättigte 1,5-Diketon 13. Man muss deshalb annehmen, dass der Wasserangriff am Thiapyrylium-perchlorat 10 in der 2-Position erfolgt und 12 als Zwischenstufe durchlaufen wird.



Obwohl weder 2- noch 4-(Diazo-phosphorylmethyl)-2,4,6-triphenyl-2(bzw. 4)H-thiapyrane isoliert werden konnten, ist deren Bildung doch wahrscheinlich: In den IR-Spektren der nicht weiter auftrennbaren Fraktionen der chromatographischen Aufarbeitung treten neue Diazovalenzschwingungsbanden (2060-2080 cm⁻¹) auf.

Die Konstitution von 11a-c konnte nicht auf spektroskopischem Wege geklärt werden. Weder IR- noch ¹H-NMR-Spektren (¹³C-NMR-Spektren konnten aus Löslichkeitsgründen nicht aufgenommen werden) gaben problemlösende Antworten (s. experimenteller Teil). Die Massenspektren lassen das gleiche Zerfallsmuster erkennen und zeigen somit das gleiche Grundgerüst aller drei Heterobicyclen an. Die Molmassenermittlung auf diesem Wege gelang nicht, da sich—wie erst später erkannt wurde—alle Fragmente von M/2 ableiten. Erst die beispielhaft für 11c ausgeführte Strukturanalyse lieferte die Problemlösung (s. folgendes Kapitel).

Wir gehen davon aus, dass Radikalschritte an der



Bildung der Heterobicyclen 11a-c beteiligt sind und nehmen deshalb an, dass die von 10 ausgehende Umsetzung über das 2H-Thiapyranylradikal 14 verläuft.¹³ Ringöffnung zu 15 und [1,5]-Cyclisierung im Vinyldiazoalkanteil gefolgt von [1,5]-sigmatroper Wasserstoffverschiebung sollten für den Aufbau des Pyrazolringes von 17 verantwortlich sein. "Ankondensation" des zweiten Ringes durch Schwefelwasserstoffabspaltung erzeugt dann vermutlich das tertiäre Radikal 16, das zu 11 dimerisiert.

Strukturanalyse von 11c

Kristalle von 11e waren nach dem Trocknen nicht mehr zur Sammlung von Intensitätsdaten geeignet. Es wurde darum ein Kristall einer ungetrockneten Probe verwendet, der, wie sich später herausstellte, Kristallwasser und Chloroform enthielt. Probleme mit den Messdaten (starke Intensitätsabnahme von Referenzreflexen im Laufe der Daten-Sammlung) sowie Fehlordnung der im Kristall vorhandenen Chloroformmoleküle führten zu einer nicht optimalen Verfeinerungsqualität und damit zu relativ hohen Standardabweichungen der Bindungsdaten. Die Lage-

Tabelle 1. Lagekoordination der Nicht-Wasserstoff-Atome von 11c (× 10⁴). Standardabweichungen stehen in Klammern

	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
P	3870(2)	4284(2)	1372(1)	C(13)	- 892(5)	2759(7)	1532(4)
0(1)	4270(4)	2933(6)	1445(4)	C(14)	-1829(6)	2198(8)	1278(5)
0(2)	4106(4)	4754(6)	2097(3)	C(15)	-2346(8)	1419(10)	1667(6)
0(3)	4347(4)	5009(6)	885(3)	C(16)	-1917(8)	1203(9)	2316(5)
N(1)	937(4)	4743(5)	775(3)	C(17)	-1012(7)	1757(9)	2581(5)
N(2)	1963(4)	4996(6)	770(3)	C(18)	- 513(6)	2528(8)	2192(4)
C(1)	2484(5)	4200(7)	1213(4)	C(19)	- 219(5)	6528(7)	462(4)
C(2)	1759(5)	3431(6)	1496(4)	C(20)	-1254(6)	6969(7)	474(4)
C(3)	775(5)	3809(6)	1196(4)	C(21)	-1439(7)	8212(8)	540(5)
C(4)	-376(5)	3608(6)	1131(3)	C(22)	- 598(8)	9020(8)	628(5)
C(5)	-822(5)	4361(7)	663(3)	C(23)	406(7)	8589(8)	622(5)
C(6)	- 33(5)	5163(6)	372(3)	C(24)	603(6)	7360(7)	536(4)
C(7)	1983(5)	2382(7)	1958(4)	C(25)	5055(10)	5292(18)	2362(7)
C(8)	2482(6)	2541(8)	2603(4)	C(26)	4193(13)	2167(14)	874(8)
C(9)	2582(6)	1563(8)	3030(5)	C(27)	5947(9)	2962(11)	4238(8)
C(10)	2231(7)	431(8)	2832(4)	c1(1) ^{*)}	4622(3)	3472(5)	4001(2)
C(11)	1755(7)	236(8)	2189(5)	C1(2) ^{*)}	6544(4)	3988(4)	4808(2)
C(12)	1640(7)	1211(7)	1747(4)	C1(3) ^{*)}	6612(3)	2993(5)	3551(2)
				0(H ₂ 0)	6431(5)	4769(10)	458(4)

*) Besetzungsdichte 0.85.

Tabelle 2. Bindungslängen (Å) und -winkel (Grad) in 11c. Die Standardabweichungen stehen in Klammern

$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$\begin{array}{ccccc} C(2) & - C(7) & 1.487(10) \\ C(7) & - C(8) & 1.392(11) \\ C(8) & - C(9) & 1.374(11) \\ C(9) & - C(10) & 1.358(12) \\ C(10) & - C(11) & 1.386(13) \\ C(11) & - C(12) & 1.390(12) \\ C(12) & - C(7) & 1.400(11) \\ \hline \\ C(4) & - C(13) & 1.453(10) \\ C(13) & - C(14) & 1.379(10) \\ C(14) & - C(15) & 1.391(13) \\ C(15) & - C(16) & 1.382(15) \\ C(15) & - C(17) & 1.349(14) \\ C(17) & - C(18) & 1.372(12) \\ C(18) & - C(13) & 1.390(11) \\ \end{array}$	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	
$\begin{array}{cccccc} 0(1) & - P & - & 0(2) & 101.7(4) \\ 0(1) & - P & - & 0(3) & 114.5(4) \\ 0(1) & - P & - & 0(3) & 115.0(4) \\ 0(2) & - P & - & 0(3) & 115.0(4) \\ 0(2) & - P & - & 0(1) & 104.7(2) \\ 0(3) & - P & - & 0(1) & 113.7(2) \\ P & - & 0(1) & - & C(26) & 119.4(6) \\ P & - & 0(2) & - & C(25) & 123.8(7) \\ P & - & 0(1) & - & C(26) & 119.4(6) \\ P & - & 0(2) & - & C(26) & 119.4(6) \\ P & - & 0(2) & - & C(26) & 119.4(6) \\ P & - & 0(2) & - & C(26) & 119.4(6) \\ P & - & 0(2) & - & C(26) & 111.1(6) \\ C(1) & - & C(2) & - & C(3) & 104.1(6) \\ C(1) & - & C(2) & - & C(3) & 104.1(6) \\ C(2) & - & C(3) & - & C(4) & 146.0(7) \\ C(2) & - & C(3) & - & C(4) & 146.0(7) \\ C(2) & - & C(3) & - & N(1) & 107.2(6) \\ C(3) & - & C(4) & - & C(5) & 107.2(6) \\ \hline Chloroform \\ C(1) & -C(27)-C1(2) & 107.3(7) \\ C(2) & -C(27)-C1(3) & 108.9(8) \\ C(2) & -C(27)-C1(3) & 108.3(7) \\ \end{array}$) $C(3) - C(4) - C(13)$ 124.6(6) C(5) - C(4) - C(13) 128.1(6) C(5) - C(6) - C(6) 113.4(7) C(5) - C(6) - N(1) 98.9(7) N(1) - C(6) - C(19) 111.9(5) C(5) - C(6) - C(19) 111.3(7) C(5) - C(6) - C(19) 111.5(7) C(6') - C(6) - C(19) 111.5(7) C(6') - C(6) - N(1) 108.6(6) C(6) - N(1) - N(2) 133.2(5) C(6) - N(1) - C(3) 113.5(5) N(2) - N(1) - C(3) 112.9(5) N(1) - N(2) - C(1) 104.7(5) (- C(2) - C(7) - C(8) 121.8(7) C(2) - C(7) - C(8) 119.2(7) C(7) - C(8) - C(9) 119.6(8) C(8) - C(9) - C(10) 121.3(8) C(9) - C(10) - C(11) 120.4(8)) $C(10)-C(11)-C(12)$ 119.4(8) C(11)-C(12)-C(7) 119.9(8)) $C(4) -C(13)-C(14)$ 120.5(7) C(4) -C(13)-C(18) 122.5(6) C(13)-C(14)-C(15) 120.7(8) C(14)-C(15)-C(16) 119.7(8) C(15)-C(16)-C(17) 120.8(8) C(15)-C(16)-C(17) 120.8(8) C(16)-C(17)-C(18) 118.8(9) C(18)-C(13)-C(14) 116.9(7)) $C(6) -C(19)-C(20)$ 119.9(6) C(6) -C(19)-C(24) 121.8(6) C(20)-C(19)-C(24) 121.8(6) C(20)-C(19)-C(24) 118.3(7) C(19)-C(20)-C(21) 120.6(7) C(20)-C(21)-C(22) 119.7(8) C(22)-C(23)-C(24) 121.7(8) C(23)-C(24)-C(19) 120.3(7)	<u>Chloroform</u> Cl(1)-C(27)-Cl(2)



Abb. 1. ORTEP-Plot von 11c. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 30 proz. Wahrscheinlichkeit

koordinaten der Nichtwasserstoffatome stehen in Tabelle 1, die Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2. Die Struktur von 11c ist in Abbildung 1 dargestellt.

Das Molekül weist ein kristallographisches Symmetriezentrum auf, welches in der Mitte der C(6)-C(6')-Bindung liegt. Die Gruppenhäufung an dieser Bindung erklärt die gegenüber normalen Verhältnissen leicht vergrösserte Bindungslänge von 157.4 ± 1.4 pm. Die im Heterobicyclus anzutreffende Verkleinerung der endocyclischen Valenzwinkel, die mit einer Aufweitung der exocyclischen Bindungswinkel einhergeht, stellt keine ungewöhnliche Situation dar. Man begegnet ähnlichen Verhältnissen in Cyclopentadienen und Pentalenderivaten.¹⁴

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines. Schmelzpunkte (unkorrigiert): Schmelzpunktgerät Mettler FP 5 (Aufheizgeschwindigkeit 3°/min).— Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyzer 240.—IR-Spektren: Perkin-Elmer 397.—¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360, Varian EM 390, Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard.)—¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard.)—Massenspektren: Varian MAT 311.—Säulenchromatographie: Kieselgel Macherey und Nagel (0.06–0.2 mm; Säule: 120×3 cm); die Trennungen wurden an DC-Fertigplatten ALU-GRAM SIL G/UV₂₅₄ mit den für die Säulenchromatographie verwendeten Fliessmitteln dünnschichtchromatographisch verfolgt. Alle Lösungsmittel waren wasserfrei und distilliert.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 2,6-Ditert-butyl-4-(diazo-phosphorylmethyl)-4H-thiapyrane 3a-e. Die Suspension von 1¹⁵ (2.80 g, 10.0 mmol) in Chloroform (50 ml) wird auf -78° gekühlt und tropfenweise (2h) unter Rühren mit der Lösung von $2a-e^{16}$ (10 mmol) und Triethylamin (1.01 g, 10.0 mmol) in Chloroform (30 ml) versetzt. Man lässt auf Raumtemp. auftauen (3-4 h), wäscht dreimal mit Wasser (je 50 ml), trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat, filtriert und dampft ein (25°/12 Torr). Chromatographie des öligen Rückstandes an Kieselgel (280 g) mit Essigsäure-ethylester (1.5 l) liefert nacheinander 5 sowie 3a-e.

Bis[2,6-di-tert-butyl-4H-thiapyranyliden-(4)] (5). Ausb. 0.34 g (15%) gelbe Kristalle vom Schmp. 266° (Lit.,¹⁵ 267-270°).--IR(KBr): 1630 (C=C).--IH-NMR(CDCl₃): 1.22 [s, 36 H, C(CH₃)₃], 6.35 (s, 4H, =CH).--MS(70 eV): 417 (100%, M⁺), 402 (23%, M-CH₃), 401 (97%, M-CH₃-H), 386 (13%, M - 2CH₃-H), 371 (9%, M-3CH₃-H), 208 (11%, 4), 193 (13%, 4-CH₃).-C₂₆H₄₀OS₂ (416.70) Ber. C, 74.93; H, 9.67. Gef. C, 74.90; H, 9.49%.

2,6 - Di - tert - butyl - 4 - (diazo - diphenylphosphorylmethyl)-4H-thiapyran (3a). Ausb, 3.15 g (70%) blassgrüne Kristalle vom Schmp. 130° (aus Hexan).-IR(KBr): 2057 (C=N₂), 1600 (C=C), 1437 (P-Ph), 1190, 1215 1660, (PO).-'H-NMR(CDCl₃): 1.15 [s, 18 H, C(CH₃)₃], 3.86 (dt, ${}^{3}J_{P,H} = 5.9$ Hz, ${}^{3}J_{P,H} = 6.1$ Hz, 1H, H-4), 5.58 (d, ${}^{3}J_{H,H} = 6.1$ Hz, 2H, H-3/H-5), 7.43–7.86 (m, 10H, Aromaten-(d. H).---¹³C-NMR(CD₂Cl₂): 29.31 (d, ${}^{2}J_{P,C} = 31.0$ Hz, C-4), 29.34 $[C(CH_3)_3]$, 36.58 $[C(CH_3)_3]$, 48.72 (d, $^{1}J_{P,C} = 119.6$ Hz, C=N₂), 111.05 (C-3), 127.93-132.36 (Aromaten-C), 148.07 (C-2).—MS(19 eV): 423 (100%, $M - N_2$), 422 (20%, M - N_2 -H), 366 [39%, M - N_2 -C(CH₃)₃], 299 (100%, M - N_2 -PhPO), 201 (73%, Ph2PO), 199 (12%, Ph2PO-2H), 183 (22%, Ph2PO-H2O).-C26H31N2OPS (450.58) Ber. C, 69.31; H, 6.93; N, 6.21. Gef. C, 69.20; H, 6.96; N, 6.30%.

2,6-Di - tert - butyl - 4-(diazo - methoxyphenylphosphorylmethyl)-4H-thiapyran (**3b**). Ausb. 2.00 g (50%) blassgrüne Kristalle vom Schmp. 98° (aus Hexan).—IR(KBr): 2060 (C=N₂), 1640, 1600 (C=C), 1442 (PPh), 1226 (PO), 1022 (POC).—¹H-NMR(CDCl₃): 1.08, 1.13 [jeweils s, 18H, C(CH₃)₃], 3.80 (d, ³J_{P,H} = 11.5 Hz, 3H, POCH₃), 3.62-3.90 (m, 1H, H-4), 5.50, 5.54 (jeweils d, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, H-3/H-5).—MS(19 eV): 376 (75%, M - N₂).—C₂₁H₂₉N₂O₂PS (404.51) Ber. C, 62.35; H, 7.23; N, 6.93. Gef. C, 62.4; H, 7.17; N, 7.00%.

2,6-Di-teri-butyl-4-(diazo-dimethoxyphosphorylmethyl)-4-H-thiapyran (3c). Ausb. 2,15 g(60%) blassgrüne Kristalle vom Schmp. 49° (aus Hexan).—IR(KBr): 2078 (C=N₂), 1640 (C=C), 1260 (PO), 1055, 1035 (POC).—'H-NMR(CDCl₃): 1.20 [s, 18H, C(CH₃)₃], 3.75 (d, ${}^{3}J_{P,H} = 12.0$ Hz, 6H, POCH₃), 3.55–3.85 (m, 1H, H-4), 5.60 (d, ${}^{3}J_{H,H} = 6.0$ Hz, 2H, H-3/H-5).—MS(18 eV): 330 (100%, M – N₂).— Cl₆H₂,N₂O₃PS (358.44) Ber. C, 53.61; H, 7.59; N, 7.81. Gef. C, 53.60; H, 7.51; N, 7.90%.

2,6-Di-tert-butyl-4-(diazo-diethoxyphosphorylmethyl)-4H-thiapyran (3d). Ausb. 2.51 g (65%) dunkelrotes Ö1, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. --IR(Film): 2083 (C=N₂), 1650 (C=C), 1270 (PO), 1065, 1035 (POC).--¹H-NMR(CDCl₃): 1.20 [s, 18H, C(CH₃)₃], 1.36 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, POCH₂CH₃), 3.70 (dt, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, ³J_{P,H} = 4.5 Hz, 1H, H-4), 4.10-4.40 (m, 4H, POCH₂CH₃), 5.65 (d, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 2H, H-3/H-5).---C_{1x}H₃₁N₂O₂PS (366.49) Ber. C, 55.94; H, 8.08; N, 7.24 Gef. C, 55.60%, H, 7.91; N, 6.90%.

2,6-Di-tert-butyl-4-(diazo-di-tert-butylphosphorymethyl)-4H-thiapyran (3e): Ausb. 2.50 g (61%) gelbes 01, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.---IR(Film): 2055 (C=N₂), 1650, 1625 (C=C), 1170, 1225 (PO).---¹H-NMR(CDCl₃): 1.20 [s, 18H, C(CH₃)₃], 1.30 [d, ³J_{P,H} = 15.0 Hz, 18H, PC(CH₃)₃], 3.90 (dt, ³J_{P,H} = 5.0 Hz, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 1H, H-4), 5.67 (d, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2H, H-3/H-5).--C₂₂H₃₉N₂OPS (410.61) Ber. C, 64.35; H, 9.57; N, 6.82. Gef. C, 65.10; H, 9.30; N, 6.20%.

2,6-Di-tert-butyl-4-diphenylphosphorylmethylen-4H-thiapyran (6a). Zu der Lösung von 3a (3.25 g, 5.0 mmol) in Benzol (50 ml) gibt man unter Rühren bei Raumtemp, μ -Allylpalladium-chlorid dimer¹⁷ (ca. 50 mg, 0.14 mmol), wobei heftige Stickstoffentwicklung einsetzt. Nach 30 min wird filtriert, eingedampft (30°/12 Torr) und der Rückstand mit Ether (30 ml) gut verrieben. Absaugen und Waschen mit Ether liefert analysenreines 6a. Ausb. 1.48 g (70%) blassgelbe Kristalle vom Schmp. 168°.—IR(KBr): 1620, 1520 (C=C), 1435 (P-Ph), 1170 (PO).—'H-NMR(CD₂Cl₂): 1.09, 1.25 [jeweils s, jeweils 9H, C(CH₃)₃], 5.34 (d, ¹²P_{PH} = 21.0 Hz, 1H, exo-Methylen-H), 6.54, 7.28 (jeweils s, ¹⁸ jeweils 1H, H-3/H-5), 7.41-7.48 (m, 10H, Aromaten-H).— ¹³C-NMR(CD₂Cl₂): 28.89, 29.01 [jeweils C(CH₃)₃], 36.36, 36.62 [C(CH₃)₃], 102.89 (d, ¹J_{P,C} = 113.1 Hz, exo-Methylen-C), 116.21, 119.76 (jeweils d, ³J_{P,C} = 8.9 und 20.8 Hz, C-3 bzw. C-5), 148.72, 148.78 (C-2 bzw. C-6), 151.72 (d, ${}^{2}J_{P,C} = 43.2$ Hz, C-4).—MS (70 eV): 423 (49% M⁺), 422 (15%, M – H), 408 (8%, M – CH₂), 366 [41%, M – C(CH₃)₃], 299 (100%, M – PhPO), 223 (17%, M – Ph₂PO + H), 201 (34%, Ph₂PO), 199 (7%, Ph₂PO–2H), 183 (11%, Ph₂PO-H₂O), 77 (13%, Ph), 57 [44%, C(CH₃)₃].—C₂₈H₃₁OPS (422.57) Ber. C, 73.9; H, 7.39. Gef. C, 74.10; H, 7.37%.

Erhitzt man 3a (2.25 g, 5.0 mmol) in Xylol (50 ml) unter Rückfluss (3h) und arbeitet nach Eindampfen säulenchromatographisch auf (120 g Kieselgel, 1 l Essigsäureethylester), so erhält man 1.80 g (80%) 6a vom Schmp. 168° (Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem bei der Metallkatalysierten Zersetzung von 3a erhaltenen Produkt).

2,6-Di-tert-butyl-4-dimethoxyphosphorylmethylen-4Hthiapyran (6b). Analog 6a (vorstehend) erhält man aus 3c (1.79 g, 5.0 mmol) 1.26 g (76%) farblose Kristalle vom Schmp. 99°.--IR(KBr): 1625, 1570, 1530 (C=C), 1235 (PO), 1055, 1025 (POC).--¹H-NMR(CD₂Cl₂): 1.26, 1.28 [jeweils s, jeweils 9H, C(CH₃)₃], 3.64 (d, ³J_{P,H} = 11.1 Hz, 6H, POCH₃), 4.71 (d, ²J_{P,H} = 14.7 Hz, 1H, exo-Methylen-H, 6.46, 7.52 (jeweils s¹⁸, jeweils 1H, H-3/H-5).--MS (70 eV): 330 (61%, M⁺).--Cl₆H₂₇O₃PS (330.43) Ber. C, 58.16; H, 8.24. Gef. C, 58.10; H, 8.12%.

2,6-Di-tert-butyl-4-diphenylphosphorylmethyl-thiapyrylium-perchlorat (8). Zu der Lösung von **6a** (0.85 g, 2.0 mmol) in Aceton (20 ml) tropft man unter Rühren bei Raumtemp. 70 proz. Perchlorsäure (0.28 g, 2.0 mmol), fügt nach 1h 40 ml Ether zu und saugt nach weiteren 30 min ab. Ausb. 0.94 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp. 146° (aus Aceton/Ether, 1:2).—IR(KBr): 1600 (C=C), 1445 (P-Ph), 1100 (PO).—¹H-NMR(CDCl₃): 1.52 [s, 18 H, C(CH₃)₃], 4.30 (d, ²J_{P,H} = 15.0 Hz, 2H, CH₂-P), 7.40-8.20 (m, 12H, Aromaten-H).—C₂₆H₃₂ClO₃PS (523.00) Ber. C, 59.71; H, 6.17. Gef. C, 59.60; H, 6.07%.

2,6-Di-tert-butyl-4-{(3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)-diphenylphosphorylmethylen]-4H-thiapyran (9a). Zu der Lösung von 6a (0.85 g, 2.0 mmol) in Ether (30 ml) man unter Rühren bei Raumtemp. 4 gibt Phenyl-1,2-4-triazolin-3,5-dion¹⁹ (0.35 g, 2.0 mmol) und saugt nach 2 h das ausgeschiedene, analysenreine 9n ab. Ausb. 1.10 g (93%) hellgelbe Kristalle vom Zers.--P. 222°.-IR(KBr): 3050 (NH), 1760, 1705 (CO), 1610, 1500 (C=C), 1435 (P-Ph), 1105 (PO).-Ein ¹H-NMR-Spektrum konnte wegen der Schwerlöslichkeit von 9a in den üblichen Solventien nicht aufgenommen werden.-C₃₄H₃₆N₃O₃PS (597.72) Ber. C, 68.32; H, 6.07; N, 7.03. Gef. C, 67.90; H, 6.07; N, 7.10%.

2,6-*Di*-tert-butyl-4-[dimethoxyphosphoryl(3,5-dioxo-4phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)-methylen]-4H-thiapyran (9b). Analog 9a (vorstehend) erhält man aus 6b (0.66 g, 2.0 mmol) 0.80 g (80%) hellgelbe Kristalle vom Zers.—P. 200°.—IR(KBr): 3050 (NH), 1770, 1710 (CO), 1620, 1500 (C=C), 1260 (PO), 1030, 1050 (POC).—¹H-NMR(CDCl₃): 1.30, 1.34 [jeweils s, jeweils 9H, C(CH₃)₃], 3.75, 3.78 (jeweils d, ³H_{P,H} = 12.0 Hz, jeweils 3H, POCH₃), 6.87, 6.89 (jeweils s, jeweils 1H, H-3/H-5), 7.30–7.75 (m, 6H, NH/Aromaten-H).—MS(70 eV): 506 (13%, M⁺).—C₂₄H₃₂N₃O₅PS (505.57) Ber. C, 57.02; H, 6.38; N, 8.31. Gef. C, 56.80; H, 6.33; N, 8.40%.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Bis (6H-pyrrolino[1,2-b]-pyrazole) 11a-c: Zu der Suspension von 10²⁰ (4.25 g, 10.0 mmol) in Chloroform (50 ml) tropft man unter Rühren bei 0° ein Gemisch aus 3a-c (10.0 mmol) und Triethylamin (1.01 g, 10.0 mmol) in Chloroform (30 ml) und rührt bei Raumtemp. (24 h). Man wäscht dreimal mit Wasser (je 100 ml), trocknet über Magnesiumsulfat, dampft ein (25°/12 Torr) und nimmt den Rückstand in Essigsäureethylester (40 ml) auf. Beim Kühlen (5°) erhält man 11a-c; Chromatographie des Filtrates an Kieselgel (280 g) mit Essigsäure-ethylester (1.51) liefert nacheinander 13 sowie weitere, geringe Mengen an 11a-c. Nachfolgende Fraktionen stellen komplexe Produktgemische dar; sie zeigen u.a. neue Absorptionen im Bereich der Diazovalenzschwingung $(2060-2080 \text{ cm}^{-1}).$

1,3,5-Triphenyl-2-penten-1,5-dion (13). Ausb. 0.50 g 11**9**° (15%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. (aus Chloroform/Ether) (Lit.²¹: 119°).—IR(KBr): 1680, 1650 (CO), 1600, 1590 (C=C).-1H-NMR(CDCl₃): 4.90 (s, 2H, CH_2), 7.30-8.20 (m, 16H, =CH/Aromaten-H).- $C_{23}H_{18}O_2$ (326.40) Ber. C, 84.64; H, 5.56. Gef. C, 84.60; H, 5.66%. Bis(2-diphenylphosphoryl-3,4,6-triphenyl-6H-pyrro-6.6' lino[1,2-b]pyrazol) (11a): Ausb. 1.56 g (30%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 291° (aus Chloroform/Ether).-IR(KBr): 1600, 1590, 1500 (C=C), 1435 (P-Ph), 1195 (PO).-+¹H-NMR(CDCl₃): 6.80-8.00 (m, 52H, =CH/Aromaten-H).-MS(70 eV): 534 (38%, M/2), 533 (34%, M/2 - 1), 333 (41%, $M/2 - Ph_2PO$), 306 (11%, $M/2 + H - Ph_2PO - N_2$), 255 (25%, M/2 - Ph₂PO-Ph), 201 (100%, Ph₂PO), 77 (40%, Ph).-C₇₂H₅₂N₄O₂P₂ (1067.19) Ber. C, 81.03; H, 4.91; N, 5.23; P, 5.80. Gef. C, 80.80; H, 5.04; N, 5.20; P, 5.90%.

6,6'-Bis (2-methoxyphenylphosphoryl-3,4,6-triphenyl-6Hpyrrolino[1,2-b]pyrazol) (11b). Ausb. 1.22 g (25%) farblose Kristalle vom Zers.—P. 245° (aus Chloroform/ Ether).—IR(KBr); 1605, 1590 (C=C), 1435 (P-Ph), 1220, 1235 (PO), 1120 (POC).— 'H-NMR(CDCl_1): 3.63, 3.66, 3.85, 3.88 (jeweils d, ${}^{3}J_{P,H} = 12.0$ Hz, 6H, POCH₃), 6.80-8.00 (m, 42 H, =CH/Aromaten-H.—MS(70 eV): 488 (62%, M/2), 487 (48%, M/2 - 1), 333 [66%, M/2 - Ph(CH₃O)PO], 306 [15%, M/2 + H-Ph(CH₃O)PO-N₂], 255 [20%, M/2 -Ph(CH₃O) PO-Ph], 155 [100%, Ph(CH₃O)PO], 77 (58%, Ph).—C₆₂H₄₈N₄O₄P₂ (975.05) Ber. C, 76.37; H, 4.96; N, 5.74. Gef. C, 76.10; H, 5.09; N, 5.80%.

6,6'-Bis(2-dimethoxyphosphoryl-3,4,6-triphenyl-6H-pyrrolino[1,2-b]pyrazol) (11c): 1.32 g (30%) farblose Kristalle vom Zers.—P. 269° (aus Chloroform/Ether).—IR(KBr): 1600 (C=C), 1260 (PO), 1020 (POC).—'H-NMR(CDCl₃): 3.75, 3.79 (jeweils d, ³J_{P,H} = 12.0 Hz, 12H, POCH₃), 6.75–7.90 (m, 32H, =CH/Aromaten-H).—MS(70 eV): 442 (70%, M/2), 441 (56%, M/2 - H), 333 [100%, M/2 -PO(OCH₃)₂], 306 [24%, M/2 + H-PO(OCH₃)₂-N₂], 255 [32%, M/2 - PO(OCH₃)₂-Ph], 109 [39%, PO(OCH₃)₂], 77 (24%, Ph).—C₃₂H₄₄N₄O₆P₂ (882.90) Ber. C, 70.74; H, 5.02; N, 6.34. Gef. C, 70.40; H, 5.11; N, 6.30%.

Röntgenstrukturanalyse von 11c

Da die Substanz nach dem Trocknen keine brauchbaren Kristalle mehr lieferte, war man darauf angewiesen, die Kristalle zu verwenden, die nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung erhalten wurden; sie enthielten sowohl Chloroform als auch Wasser.

Kristalldaten, C₃₂H₄₄N₄O₆P₂ × CHCl₃ × H₂O; a = 12.754(3), b = 10.917(3), c = 20.413(5) Å; $\alpha = 90.0$, $\beta = 97.86(12)$, $\gamma = 90.0^{\circ}$. Raumgruppe P2₁/c; Z = 2. D_{calk} = 1.20 g cm⁻³.

Zur Datensammlung diente ein Kristall mit den maximalen Abmessungen $0.23 \times 0.13 \times 0.25$ mm. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 25 Reflexen bestimmt. Auf einem Philips PW 1100-Vierkreisdiffraktometer wurden 2626 symmetrieunabhängige Reflexe im Bereich $0.05 < \theta < 20.0^{\circ}$ bestimmt (MoK α -Strahlung, β -Filter, $\theta/2\theta$ -scan). Die Intensitäten von drei Referenzreflexen (500, 131 und 104), die alle 60 min angefahren wurden, nahmen bis zum Ende der Messung auf $80 \pm 4\%$ ab; die Intensitätsdaten wurden entsprechend linear reskaliert. Das Phasenproblem wurde mit MULTAN²² gelöst. Die Verfeinerung erfolgte mit Block-diagonal-Least-squares-Methoden. In einer Differenzfourier-Synthese wurde der Wasser-Sauerstoff lokalisiert. Ein ΔF-Schnitt durch die Ebene der drei Chloratome des CHCl₃-Moleküls zeigte, dass dieses fehlgeordnet war (Rotation um die C3-Achse); die bevorzugte Position wurde mit einer Besetzungsdichte von 0.85 für die Chloratome versehen, ein weiteres Energieminimum konnte jedoch nicht lokalisiert werden. Die Wasserstoffatome wurden teils berechnet, teils in einer Δ F-Synthese lokalisiert; zwei Wasserstoffatome konnten jedoch nicht festgelegt werden (H(27) und ein H-Atom des Kristallwassers). Sie wurden mit den isotropen Temperaturfaktoren ihrer Bindungspartner versehen und nur in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. Das Gewichts-System der letzten Verfeinerungszyklen war w = $1/(\sigma^2 + (0.022 F_0)^2)$. Mit 1730 Reflexen, für die $F_0 > 3\sigma$ (F_0) war, und 335 variierten Parametern konvergierte die Verfeinerung bei R = 0.078, $R_w = [\Sigma w \cdot \Delta^2 F / \Sigma w F_0^2]^{1/2} = 0.074.^{23}$ Die anisotropen Schwingungsparameter der schweren Atome, die Lagekoordinaten der Wasserstoffatome sowie die Strukturfaktortabellen sind hinterlegt worden.

Danksagung — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung. S. K. ist der Landesregierung Rheinland-Pfalz für ein Stipendium zu Dank verpflichtet. Wir danken auch Professor K. Fischer (Universität Saarbrücken) für die Benutzung des Diffraktometers sowie dem Regionalen Hochschulrechenzentrum der Universität Kaiserslautern für die Rechenzeit.

LITERATUR

- ¹XLIV. Mitteilung: M. Regitz und S. Khbeis, *Chem. Ber.* 117 (1984), im Druck.
- ²Zusammenfassung: M. Regitz and G. Maas, *Diazo Compounds*, HAufl. Academic Press, New York, im Druck.
- ³M. Regitz, A. Heydt und B. Weber, Angew. Chem. **91**, 566 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 531 (1979).
- ⁴A. Heydt, H. Heydt, B. Weber und M. Regitz, *Chem. Ber.* 115, 2695 (1982).
- ⁵S. Yano, K. Nishino, K. Nakasuji und I. Murata, *Chem. Letters* 1978, 723.
- ⁶K. Nishino, S. Yani, J. Kohashi, K. Jamamoto und I. Murata, J. Am. Chem. Soc. 101, 5059 (1979).
- ⁷H. Quast und S. Hünig, *Chem. Ber.* **99**, 2017 (1966); dort weitere Literatur.
- ⁸Vergleichswerte: Diazomethan, $\delta = 23.1$ ppm, J. Firl, W. Runge und W. Hartmann, Angew. Chem. **86**, 274 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 270 (1974). Diazoessigsäureester, $\delta = 46.2-46.3$ ppm, vorhergehendes Zitat sowie T. A. Albright und W. J. Freeman, Org. Magn. Reson. **9**, 75 (1977).
- ⁹S. Hierzu: M. Regitz, *Diazoalkane*, 1.Aufl., S.25, Thieme, Stuttgart (1977).
- ¹⁰Zur Umwandlung von 4-Diazomethyl-4H-thiapyranen in 4-Methylen-4H-thiapyrane bzw. Thiepine s. I. Murata und K. Nakasuji, *Top. Curr. Chem.* 97, 33 (1981).
- ¹¹W. Bethäuser, M. Regitz und W. Theis, *Tetrahedron Letters* 2535 (1981).
- ¹²[2 + 2]-Cycloaddition kann von vorneherein nicht ausgeschlossen werden; man beobachtet sie in anderen Fällen:
 W. Adam und O. DeLucchi, *Ibid.* 929 (1981).
- ¹¹Elektronentransfer unter Radikalbildung wurde z.B. zwischen Pyridin und arylsubstituierten Pyryliumsalzen beobachtet: M. Farkasiu und D. Farkasiu, *Chem. Ber.* 102, 2294 (1969). Natürlich ist Radikalbildung auf einer späteren Reaktionsstufe nicht ausgeschlossen.
- ¹⁴G. Maas, M. Regitz, K. Urgast, M. Hufnagel und H. Eckes, *Chem. Ber.* 115, 669 (1982).
- ¹⁵K. Dormann, Dissertation, Universität Marburg (1978).
- ¹⁶2a: M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin und W. Anschütz, *Liebigs Ann. Chem.* 748, 207 (1971); 2b: U. Felcht und M. Regitz, *Chem. Ber.* 108, 204 (1975); 2c: D. Seyferth, R. S. Marmor und P. Hilbert, *J. Org. Chem.* 36, 1384 (1971); 3d: s. Lit. für 3a; 3e: P. Eisenbarth and M. Regitz, *Chem. Ber.* 116, 445 (1983).
- ¹⁷Käuflich EGA-Chemie, D-7924 Steinheim.
- ¹⁸Leicht aufgespalten durch Fernkopplungen von ca. 1 Hz.
- ¹⁹R. C. Cookson, S. Gilani und J. D. R. Stevens, J. Chem. Soc. C 1967, 1906.
- ²⁰R. Wizinger und P. Ulrich, *Helv. Chim. Acta* **39**, 207 (1956); R. Wizinger und J. Angliker, *Ibid.* **49**, 2046 (1966).
- ²¹J.-P. Griot, J. Royer und J. Dreux, Tetrahedron Letters 2195 (1969).

²⁵Die folgenden Rechenprogramme wurden verwendet: Multan 77, P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain und J. P. Declerq, Universität York (England) und Louvain (Belgien).—BLKLS-A Crystallographic Block-Diagonal Least-Squares Program, M. W. Bartlett, ETH Zürich (Schweiz) 1972.—BLFLS-A modified version of the ORFLS program, J. Spilker und K. Eichhorn, Universität Saarbrücken (Deutschland) sowie Johnson's ORTEP program und einige kleinere Programme aus Stewart's X-RAY 76 System.—Alle Rechenarbeiten wurden auf einem TR 440-Rechner im Rechenzentrum der Universität Kaiserslautern ausgeführt.