

Umsetzung organischer Thiocyanate, Selenocyanate und Cyanate mit Malonylchlorid

Walter Ried^{a*}, Jutta Nenninger^{a1)} und Jan W. Bats^b

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt, Laboratorium Niederrad^a,
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt/Main 70, und

Institut für Kristallographie der Universität Frankfurt^b,
Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt/Main 90

Eingegangen am 23. März 1984

Organische Thio- und Selenocyanate reagieren mit Malonylchlorid zu den Pyrano-oxazindionen **1a**, **b** und **2a**, **b**; im Falle von Phenacylthiocyanat entsteht **4**. Nucleophile Substitution des Bromatoms in **1a** ist außer zu Verbindung **6** nicht möglich, ein Überschuß an *n*-Propylamin führt zu **7**, während Umsetzung in saurem Medium **5** ergibt. Das Reaktionsprodukt von Malonylchlorid und aromatischen Cyanaten ist stark abhängig von den Reaktionsbedingungen – bei Temperaturen bis +20°C entstehen die β -Lactame **8a**–**g** bzw. die Hydrolyseprodukte **9a**–**e**, bei 30–70°C die Substanzen **11a**, **d**–**f**, bei 60–90°C die Cyclisierungsprodukte **10a**, **d**–**g** und bei Temperaturen von ca. 120°C die Decarboxylierungsprodukte **12a**, **b**, **d**. Von **9b** wird eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Reaction of Organic Thiocyanates, Selenocyanates, and Cyanates with Malonyl Chloride

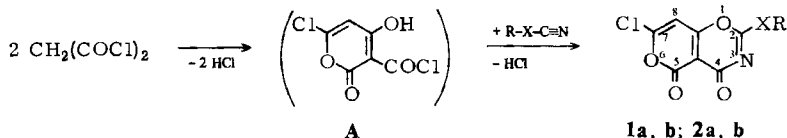
Organic thiocyanates and selenocyanates react with malonyl chloride to form the pyrano-oxazine-diones **1a**, **b** and **2a**, **b**. Compound **4** is obtained in the case of phenacyl thiocyanate. With the exception of compound **6**, nucleophilic substitution of the bromine atom in compound **1a** is not possible. Excess *n*-propylamine leads to **7**, while reaction in acidic medium gives **5**. The reaction product of malonyl chloride and aromatic cyanates is strongly dependent on the reaction conditions. At temperatures up to +20°C, β -lactams **8a**–**g** and hydrolysis products **9a**–**e**, respectively, are formed. At 30–70°C substances **11a**, **d**–**f**, at 60–90°C cyclization products **10a**, **d**–**g**, and at temperatures of approx. 120°C decarboxylation products **12a**, **b**, **d** are formed. An X-ray structural analysis is made of **9b**.

Wie bereits beschrieben^{2,3)}, reagiert Malonylchlorid in einer Selbstkondensation zum 2-Oxo-2*H*-pyran-3-carbonylchlorid **A**, das sich anschließend an –X–C $\equiv$ N-Gruppen addieren läßt.

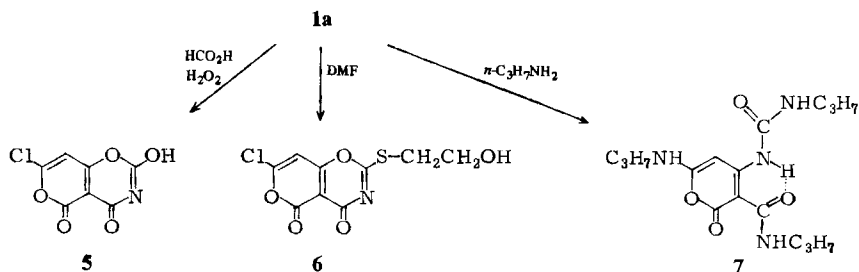
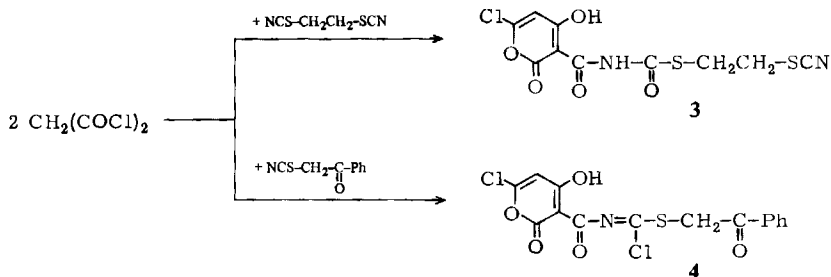
Mit 2-Brom- bzw. 2-Thiocyanatoethylthiocyanat bildet Malonylchlorid die Verbindungen **1a** und **b**, in Gegenwart geringer Mengen Feuchtigkeit bildet 2-Thiocyanatoethylthiocyanat auch **3**. Bei Phenacylthiocyanat findet der Ringschluß zum Oxazinon nicht mehr statt – es entsteht das Imidothiokohlensäureester-chlorid **4** als Endprodukt.

Eine nucleophile Substitution des Bromatoms in der Seitenkette von **1a** ist mit Ausnahme der Bildung von **6** nicht möglich, da sich die C–S-Bindung als leichter nucleo-

phil angreifbar erweist und die bereits beschriebenen^{2,3)} an Position 2 substituierten Verbindungen entstehen. Ein Überschuß an Reagenz, z. B. *n*-Propylamin, führt unter gleichzeitiger Substitution an Position 2 und 7 sowie Ringöffnung zu **7**. Eine Oxidation des Schwefels bei **1a,b** ist nicht möglich; im sauren Medium entsteht dabei **5**.



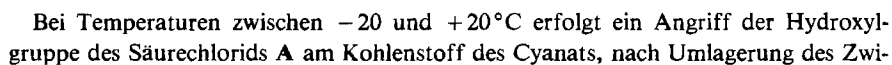
	X	R		X	R
1a	S	CH ₂ CH ₂ Br	2a	Se	CH ₂ Ph
b	S	CH ₂ CH ₂ SCN	b	Se	CH ₂ 



Im folgenden wird erstmals die Reaktion organischer Selenocyanate und Cyanate mit Malonylchlorid untersucht.

Während die Selenocyanate analog zu den Thiocyanaten mit dem 2-Oxo-2*H*-pyran-3-carbonylchlorid **A** zu **2a,b** reagieren, ist das Reaktionsprodukt der Cyanate mit Malonylchlorid stark von den Reaktionsbedingungen abhängig.

Wie bereits in der Literatur beschrieben⁴⁾, reagieren Cyanate unter sehr milden Bedingungen leicht mit Nucleophilen, während die erst später beschriebene Umsetzung von Cyanaten mit Elektrophilen recht drastische Bedingungen erfordert^{5,6)}. Diese Beobachtungen werden durch die Umsetzung mit Malonylchlorid bestätigt.



schenproduktes **B** zu 6-Chlor-4-[(aryloxycarbonyl)amino]-2-oxo-2*H*-pyran-3-carbonylchlorid (**C**)⁷ verläuft unter Abspaltung von HCl der Ringschluß^{8,9} zum β -Lactam-Ring **8a–g**. Charakteristisch für diese Verbindungen sind die C=O-Valenzschwingungen bei 1760–1790, 1680 und 1630 cm⁻¹ im IR-Spektrum sowie das ¹H-NMR-Signal des Protons am Pyran-Ring bei δ = 11.6 (60 MHz, [D₆]DMSO, TMS als innerer Standard); die starke Tieffeldverschiebung des Signals beruht auf den Wechselwirkungen des Protons mit dem β -Lactam-Ring.

Unter dem Einfluß geringer Mengen Feuchtigkeit entstehen durch Ringöffnung aus den β -Lactamen die Substanzen **9a–e**, die durch ein Signal des Pyran-Protons bei δ = 6.4–6.6 und C=O-Valenzschwingungen bei 1780, 1730 und 1640 cm⁻¹ charakterisiert werden. Die Struktur von **9b** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert (s. unten).

Bei Reaktionstemperaturen zwischen 30 und 70°C können einige der sonst nur als Zwischenprodukte auftretenden Imidokohlensäureester-chloride **11a, d–f** isoliert werden, bei Temperaturen bis 90°C werden nur noch die 2-Aryloxy-7-chlor-4*H*,5*H*-pyrano[3,4-*e*][1,3]oxazin-4,5-dione **10a, d–g** erhalten, die durch HCl-Abspaltung und intramolekulare Cyclisierung aus der Verbindungs-klasse **11** entstehen.

Bei Temperaturen bis 120°C erfolgt eine Hydrolyse der offenkettigen Verbindungen **11** mit anschließender CO₂-Abspaltung zu den Verbindungen **12a, b, d**.

Nach einem völlig anderen Mechanismus (der für die Umsetzung von Thiocyanaten mit Chlormalonylchlorid beschrieben wurde¹⁰) verläuft die Bildung des Pyrimidinons **13**.

Vielen der beschriebenen Reaktionsprodukte aus Malonylchlorid und Cyanaten gemeinsam ist die z.T. sehr schlechte Ausbeute, die darauf beruht, daß ein Teil des Cyanats in einer durch Protonensäuren katalysierten Reaktion zum 1,3,5-Triazin trimerisiert und somit der weiteren Umsetzung entzogen wird.

Röntgenstrukturanalyse von **9b***)

Ein orangefarbenes Plättchen mit den Abmessungen 0.10 × 0.28 × 0.33 mm wurde verwendet. Die Intensitäten wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gemessen (Mo-*K*_α-Strahlung, Graphit-Monochromator). Die Gitterkonstanten ergaben sich aus den Winkelpositionen von 25 Reflexen: *a* = 1037.3(3), *b* = 841.2(1), *c* = 1694.7(3) pm, β = 107.32(1)°,

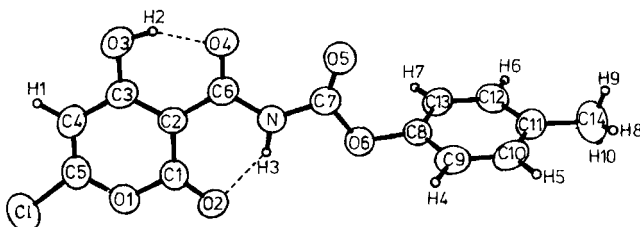


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von **9b**

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50828, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$V = 1412(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $D_{\text{ber}} = 1.523 \text{ g/cm}^3$. Die Raumgruppe ist $P2_1/n$ mit $Z = 4$. 4203 Reflexe, davon 1971 unabhängige, wurden bis zu einem Grenzwinkel von $2\Theta = 46^\circ$ gemessen. Äquivalente Reflexe wurden gemittelt, Absorption war vernachlässigbar. Die Struktur wurde bestimmt mit MULTAN 80¹¹⁾. Eine Differenz-Fourier-Synthese ergab die Positionen aller Wasserstoffatome.

 Tab. 1. Parameter der Atomlagen und Temperaturfaktoren von **9b**

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(1)	0.63253(7)	0.3657(1)	0.71539(5)	0.0627(4)	0.1204(7)	0.0700(4)	0.0064(5)	0.0035(3)	0.0125(5)
O(1)	0.4627(2)	0.3752(2)	0.57412(9)	0.0468(8)	0.062(1)	0.0555(9)	0.0021(9)	0.0143(7)	0.0009(9)
O(2)	0.3436(2)	0.3633(2)	0.44327(9)	0.0581(9)	0.062(1)	0.0509(8)	0.0091(9)	0.0202(7)	-0.0059(8)
O(3)	0.1947(2)	0.6643(2)	0.63501(9)	0.070(1)	0.069(1)	0.0513(8)	0.004(1)	0.0243(7)	-0.0070(9)
O(4)	0.0520(2)	0.6694(2)	0.48717(9)	0.0553(8)	0.055(1)	0.0587(9)	0.0086(8)	0.0224(7)	-0.0055(8)
O(5)	-0.0765(2)	0.6665(2)	0.3153(1)	0.072(1)	0.071(1)	0.0577(9)	0.027(1)	0.0123(8)	-0.0072(9)
O(6)	0.0321(2)	0.4948(2)	0.25589(9)	0.0534(9)	0.092(1)	0.0505(9)	0.017(1)	0.0093(7)	-0.0176(9)
N	0.1145(2)	0.4181(3)	0.3891(1)	0.046(1)	0.061(1)	0.047(1)	0.007(1)	0.0127(8)	-0.006(1)
C(11)	0.3477(2)	0.4181(3)	0.5100(1)	0.045(1)	0.049(1)	0.048(1)	-0.009(1)	0.0138(9)	0.003(1)
C(2)	0.2534(2)	0.5212(3)	0.5307(1)	0.041(1)	0.040(1)	0.049(1)	-0.003(1)	0.0184(9)	-0.001(1)
C(3)	0.2776(2)	0.5694(3)	0.6122(1)	0.054(1)	0.044(1)	0.053(1)	-0.006(1)	0.0249(9)	-0.002(1)
C(4)	0.3962(2)	0.5206(3)	0.6743(1)	0.064(1)	0.064(2)	0.044(1)	-0.007(1)	0.017(1)	-0.003(1)
C(5)	0.4826(2)	0.4297(3)	0.6516(1)	0.055(1)	0.062(2)	0.049(1)	-0.007(1)	0.011(1)	0.003(1)
C(6)	0.1329(2)	0.5804(3)	0.4685(1)	0.049(1)	0.040(1)	0.051(1)	-0.008(1)	0.0198(9)	-0.003(1)
C(7)	0.0118(2)	0.5763(3)	0.3195(1)	0.047(1)	0.052(2)	0.052(1)	-0.003(1)	0.018(1)	-0.006(1)
C(8)	-0.0659(2)	0.5039(3)	0.1777(1)	0.042(1)	0.059(2)	0.045(1)	0.005(1)	0.0132(9)	-0.008(1)
C(9)	-0.0349(2)	0.5872(3)	0.1166(1)	0.051(1)	0.056(2)	0.065(1)	-0.004(1)	0.026(1)	-0.006(1)
C(10)	-0.1246(3)	0.5809(3)	0.0380(1)	0.079(1)	0.056(2)	0.059(1)	0.011(1)	0.040(1)	0.007(1)
C(11)	-0.2429(3)	0.4950(3)	0.0200(1)	0.065(1)	0.053(1)	0.047(1)	0.013(1)	0.014(1)	-0.008(1)
C(12)	-0.2702(2)	0.4140(3)	0.0842(2)	0.047(1)	0.056(2)	0.064(1)	-0.004(1)	0.015(1)	-0.009(1)
C(13)	-0.1827(2)	0.4180(3)	0.1626(1)	0.054(1)	0.058(2)	0.050(1)	-0.001(1)	0.023(1)	-0.000(1)
C(14)	-0.3369(3)	0.4826(4)	-0.0664(2)	0.114(2)	0.090(2)	0.059(2)	0.042(2)	-0.001(2)	-0.010(2)
H(1)	0.413(2)	0.559(3)	0.759(1)	0.06					
H(2)	0.127(2)	0.684(3)	0.588(1)	0.06					
H(3)	0.180(2)	0.472(3)	0.384(1)	0.06					
H(4)	0.048(2)	0.646(3)	0.131(1)	0.06					
H(5)	-0.105(2)	0.635(3)	-0.003(1)	0.06					
H(6)	-0.347(2)	0.353(3)	0.073(1)	0.06					
H(7)	-0.199(2)	0.360(3)	0.203(1)	0.06					
H(8)	-0.321(2)	0.567(3)	-0.095(1)	0.09					
H(9)	-0.411(2)	0.525(3)	-0.071(1)	0.09					
H(10)	-0.336(2)	0.384(3)	-0.087(1)	0.09					

 Tab. 2. Bindungsabstände (in pm) in **9b**

O(1) - C(1)	140.1(2)	N - C(6)	136.7(3)	C(8) - C(9)	136.5(3)
O(1) - C(5)	134.7(3)	N - C(7)	138.7(3)	C(8) - C(13)	136.8(3)
O(2) - C(1)	121.0(2)	C1 - C(5)	169.6(2)	C(9) - C(10)	138.1(3)
O(3) - C(3)	131.4(3)	C(1) - C(2)	142.7(3)	C(10) - C(11)	137.7(4)
O(4) - C(6)	123.4(2)	C(2) - C(3)	138.8(3)	C(11) - C(12)	138.2(3)
O(5) - C(7)	117.5(2)	C(2) - C(6)	146.2(3)	C(11) - C(14)	150.2(4)
O(6) - C(7)	134.6(3)	C(3) - C(4)	142.1(3)	C(12) - C(13)	136.9(3)
O(6) - C(8)	141.2(2)	C(4) - C(5)	132.0(3)		

 Tab. 3. Bindungswinkel (Grad) in **9b**

C(1) - O(1) - C(5)	121.1(2)	O(4) - C(6) - N	122.1(2)
C(7) - O(6) - C(8)	118.9(2)	O(4) - C(6) - C(2)	121.5(2)
C(6) - N - C(7)	126.9(2)	N - C(6) - C(2)	116.4(2)
O(1) - C(1) - O(2)	114.3(2)	O(5) - C(7) - O(6)	125.8(2)
O(1) - C(1) - C(2)	117.0(2)	O(5) - C(7) - N	128.1(2)
O(2) - C(1) - C(2)	128.7(2)	O(6) - C(7) - N	106.1(2)
C(1) - C(2) - C(3)	119.2(2)	O(6) - C(8) - C(9)	118.2(2)
C(1) - C(2) - C(6)	122.1(2)	O(6) - C(8) - C(13)	119.8(2)
C(3) - C(2) - C(6)	118.7(2)	C(9) - C(8) - C(13)	121.7(2)
O(3) - C(3) - C(2)	122.0(2)	C(8) - C(9) - C(10)	118.0(2)
O(3) - C(3) - C(4)	117.1(2)	C(9) - C(10) - C(11)	122.2(2)
C(2) - C(3) - C(4)	120.9(2)	C(10) - C(11) - C(12)	117.5(2)
C(3) - C(4) - C(5)	117.6(2)	C(10) - C(11) - C(14)	122.0(3)
O(1) - C(5) - C1	111.0(2)	C(12) - C(11) - C(14)	120.5(3)
O(1) - C(5) - C(4)	124.2(2)	C(11) - C(12) - C(13)	121.4(2)
C1 - C(5) - C(4)	124.8(2)	C(8) - C(13) - C(12)	119.2(2)

Sie wurden in die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung einbezogen, aber ihre isotropen Temperaturparameter wurden nicht variiert. Die Strukturverfeinerung unter Verwendung von 1840 Reflexen mit $I > 0.2\sigma(I)$ führte zu $R(F) = 0.054$ und $R_w = 0.040$.

Die Parameter der Atomlagen und Temperaturfaktoren sind in Tab. 1 aufgeführt. Abb. 1 enthält eine perspektivische Darstellung der Molekülstruktur, Tab. 2 und 3 die Bindungsabstände und -winkel.

Das Ergebnis bestätigt die Formel **9b**. Der Pyranring ist nahezu coplanar mit der Ebene durch die Aminodiketon-Gruppe. Diese Anordnung wird stabilisiert durch zwei interne Wasserstoffbrücken. Der $H(2) \cdots O(4)$ -Abstand von 167(2) pm entspricht einer starken, der $H(3) \cdots O(2)$ -Abstand von 193(2) pm einer mittelstarken Brücke. Der Benzolring bildet einen Winkel von 102° mit der Carboxylgruppe. Die Bindungsabstände im Pyranring weisen auf eine teilweise Delokalisierung der Doppelbindung.

Wir danken der *Hoechst Aktiengesellschaft* für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kupferblock, unkorrigiert. – IR-Spektren (KBr): Perkin-Elmer 398. – 1H -NMR-Spektren (60 MHz, TMS interner Standard): Varian EM 360. – Massenspektren: Varian CH 7. – UV-Spektren ($CHCl_3$): Beckman DB-GT. – Elementaranalysen: Carlo Erba 1104 und Heraeus CHN-Rapid. – UV- und IR-Daten sind in Tab. 4, Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen in Tab. 5 enthalten.

Darstellung der 2-(Alkylthio)- bzw. 2-(Arylseleno)-7-chlor-4H,5H-pyran[3,4-e][1,3]oxazin-4,5-dione 1a,b bzw. 2a,b: 2.4 ml (25 mmol) Malonylchlorid und 12.5 mmol des Rhodanids $RSCN$ bzw. Selenocyanats $RSeCN$ werden in der Kälte gemischt und anschließend unter Feuchtigkeitsausschluß im Ölbad auf $110^\circ C$ erhitzt, bis die Mischung unter brauner Verfärbung fest geworden ist. Die Substanzen **1a,b** und **2a,b** werden dann mehrmals aus Tetrachlormethan umkristallisiert.

1a: 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 3.66 (CH_2)$, $6.30 (8-H)$.

1b: 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.36 (CH_2)$, $6.33 (8-H)$.

2a: 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 4.36 (CH_2)$, $6.20 (8-H)$, $7.20 (Aromat)$.

2b: 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 4.33 (CH_2)$, $6.33 (8-H)$, $7.30 - 8.16 (Aromat)$.

Thiocarbamat 3: Die Lösung von 0.90 g (6.25 mmol) 1,2-Dithiocyanatoethan in 25 ml trockenem Dichlormethan wird mit 1.2 ml (12.5 mmol) Malonylchlorid versetzt und 19 h unter Rückfluß erhitzt. Das braune Reaktionsgemisch wird filtriert, das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Dioxan aufgenommen, die Lösung mit Aktivkohle gekocht und mit Petrolether bis zur Trübung versetzt. Das Produkt wird aus Tetrachlormethan umkristallisiert. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.26 (CH_2)$, $6.26 (5-H)$, $10.23 (NH)$, $13.8 (OH)$.

Chlorthioformimidat 4: Die Lösung von 0.95 g (6.0 mmol) Phenacylthiocyanat in 15 ml absol. Chloroform wird mit 1.2 ml (12.5 mmol) Malonylchlorid versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der klebrige Rückstand mit Tetrachlormethan ausgekocht. Das Produkt wird mehrmals aus CCl_4 /Aktivkohle umkristallisiert. – 1H -NMR ($[D_6]DMSO/CDCl_3$): $\delta = 4.41 - 4.46 (CH_2)$, $4.94 (5-H)$, $7.28 - 7.71 (Aromat)$, $7.94 - 8.07 (OH)$. – MS: $m/e = 384 (M^+)$; $348 (M^+ - HCl)$; $306 (M^+ - C_6H_6)$.

Pyrano-oxazin-4,5-dion 5: 0.42 g (1.25 mmol) **1a** in 25 ml Ameisensäure werden mit 0.42 ml (3.75 mmol) 30% H_2O_2 versetzt und 5 Tage bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird

Tab. 4. UV- und IR-Absorptionen

	$\lambda_{\max}$ nm ($\epsilon \times 10^3$) in CHCl_3		CH	$\nu_{\max}$ (KBr) in cm^{-1} CO			CN
1a	343 (13.9)	280 (11.4)	3070	1790	1725		1580
	265 (12.1)						
1b	344 (13.5)	280 (16.6)	3090	1780	1735		1580
	264 (11.2)		2980				
2a	362 (6.6)	242 (4.1)	3090	1770	1745		1590
2b		246 (13.2)	3070	1770	1745		1580
3	312 (16.4)	244 (5.6)	3070	1710	1660	1620	
4	319 (21.8)	280 (13.5)	3090	1730	1715	1675	1615
	245 (10.8)						
5	324 (6.6)	273 (7.5)		1810	1765	1720	1610
6	354 (19.8)	350 (20.0)	3060	1680	1660		1560
	262 (7.2)	244 (7.7)					
7	311 (27.7)	250 (24.1)	3040	1690	1650	1620	
8a	309 (18.9)		3090	1790	1680	1625	
8b	312 (13.5)	246 (13.3)	3090	1790	1685	1635	
8c	306 (27.8)		3090	1765	1685	1645	
8d	307 (9.7)	244 (5.3)	3090	1780	1690	1645	
8e	310 (16.0)	245 (7.6)	3060	1770	1680	1630	
8f	309 (17.7)	244 (12.0)	3040	1760	1680	1630	
8g	—	—	3060	1770	1680	1630	
9a	308 (19.1)	243 (5.4)	3070	1780	1730	1650	
9b	310 (24.6)	243 (6.2)	3090	1785	1705	1645	
9c	305 (19.2)		3090	1790	1720	1610	
9d	309 (23.1)	245 (5.2)	3090	1800	1735	1620	
9e	331 (24.3)		3090	1760	1670	1620	
10a	331 (21.4)	278 (24.8)	3070	1800	1740		1600
10d	329 (19.0)	278 (23.3)	3070	1800	1750		1590
10e	328 (17.6)	285 (21.9)	3090	1780	1740		1605
	276 (22.7)						
10f	328 (9.8)	285 (11.1)	3070	1785	1745		1590
	277 (11.7)						
10g	324 (16.5)	284 (19.1)	3090	1780	1745		1610
	277 (20.3)						
11a	320 (12.2)		3090	1770	1730	1700	1600
11d	320 (14.2)		3080	1770	1720	1690	1600
11e	320 (12.8)		3090	1765	1740	1710	1600
11f	318 (15.8)		3090	1765	1725	1685	1600
12a	332 (15.0)	276 (16.9)	3090	1740	1670		
12b	332 (12.5)	278 (14.3)	3090	1730	1670		
12d	330 (18.4)	279 (21.4)	3090	1780	1670		
13	276 (7.9)		3090	1785	1700		1590

über Al_2O_3 filtriert (Toluol/Essigester 1 : 1); aus dem eingeeengten Eluat fällt das Produkt aus. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CDCl}_3$): δ = 6.00 (8-H), 6.10–6.33 (OH). — MS: m/e = 216/218 (M^+), 171/173 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{H}$).

Pyrano-oxazin-4,5-dion 6: Die Lösung von 0.33 g (1.0 mmol) **1a** in 7 ml DMF wird auf 100°C erwärmt. Nach 3 h wird das nun braune Reaktionsgemisch mit Aktivkohle versetzt, aufgeköcht, abfiltriert und eingeeengt. In der Kälte fällt ein Feststoff aus, der mit CHCl_3 ausgeköcht wird. — MS: m/e = 274/276 (M^+), 230/232, 172/174.

Tab. 5. Namen, Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Schmp. (°C) (Ausb. in %)	Eigenschaften, umkrist. aus	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N		
1a	2-(2-Bromethylthio)-7-chlor-4 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -pyranol[3,4- <i>e</i>][1,3]oxazin-4,5-dion	146 – 148 (57)	hellgelbe Nadeln, CCl ₄	C ₉ H ₄ BrClNO ₄ S (338.6)	Ber. 31.93 Gef. 32.18	1.49 1.22	4.14 3.89
1b	7-Chlor-2-(2-thiocyanatoethylthio)-4 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -pyranol[3,4- <i>e</i>]-[1,3]oxazin-4,5-dion	136 – 138 (10)	farblose Nadeln, CCl ₄	C ₁₀ H ₄ ClN ₂ O ₄ S ₂ (436.8)	Ber. 37.92 Gef. 37.73	1.59 1.53	8.84 9.13
2a	2-(Benzylseleno)-7-chlor-4 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -pyranol[3,4- <i>e</i>][1,3]oxazin-4,5-dion	152.5 – 154.5 (19)	gelbe Kristalle, CCl ₄	C ₁₄ H ₈ ClNO ₄ Se (368.6)	Ber. 45.62 Gef. 45.43	2.19 2.15	3.80 4.03
2b	7-Chlor-2-(2-nitrobenzylseleno)-4 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -pyranol[3,4- <i>e</i>][1,3]oxazin-4,5-dion	93 – 95 (35)	gelbe Kristalle, CCl ₄	C ₁₄ H ₈ ClN ₂ O ₆ Se (413.6)	Ber. 40.65 Gef. 40.61	1.71 2.00	6.77 6.57
3	(6-Chlor-4-hydroxy-2-oxo-2 <i>H</i> -pyran-3-carbonyl)thiocarbaminsäure- <i>S</i> -(2-thiocyanatoethyl)ester	150 – 152 (7)	farblose Nadeln, CCl ₄	C ₁₀ H ₄ ClN ₂ O ₅ S ₂ (334.7)	Ber. 35.88 Gef. 35.61	2.10 1.98	8.37 8.13
4	<i>N</i> -(6-Chlor-4-hydroxy-2-oxo-2 <i>H</i> -pyran-3-carbonyl)chlorthioformimidsäure-phenacyl ester	166 – 169 (10)	gelb, mikrokristallin, CCl ₄	C ₁₁ H ₄ Cl ₂ NO ₅ S (386.2)	Ber. 46.65 Gef. 46.82	2.35 2.32	3.63 3.86
5	7-Chlor-2-hydroxy-4 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -pyranol[3,4- <i>e</i>][1,3]oxazin-4,5-dion	> 300 (30)	farblos, kristallin, –	C ₇ H ₂ ClNO ₃ (215.6)	Ber. 39.01 Gef. 39.05	0.94 1.10	6.50 6.27
6	7-Chlor-2-(2-hydroxyethylthio)-4 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -pyranol[3,4- <i>e</i>][1,3]oxazin-4,5-dion	> 300 (12)	gelb, mikrokristallin, –	C ₉ H ₆ ClNO ₃ S (275.7)	Ber. 39.21 Gef. 39.10	2.19 2.38	5.08 5.32
7	2-Oxo- <i>N</i> -propyl-6-(propylamino)-4-(3-propyleureido)-2 <i>H</i> -pyran-3-carboxamid	182 – 184 (21)	farblose Nadeln, Toluol	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₄ (338.4)	Ber. 56.78 Gef. 56.51	7.74 7.54	16.56 16.72
8a	5-Chlor-1,2-dihydro-2,3-dioxo-3 <i>H</i> -pyranol[4,3- <i>b</i>]azet-1-carbonsäure-phenylester	209.5 – 211 (11)	farblos, mikrokristallin, –	C ₁₃ H ₆ ClNO ₅ (291.6)	Ber. 53.54 Gef. 53.29	2.07 1.87	4.80 4.86
8b	5-Chlor-1,2-dihydro-2,3-dioxo-3 <i>H</i> -pyranol[4,3- <i>b</i>]azet-1-carbonsäure-(4-methylphenylester)	201 – 203 (15)	gelblich, mikrokristallin, –	C ₁₄ H ₈ ClNO ₅ (303.7)	Ber. 55.01 Gef. 54.23	2.64 2.86	4.58 4.31

Tab. 5 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. (°C) (Ausb. in %)	Eigenschaften, umkrist. aus	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
8c	5-Chlor-1,2-dihydro-2,3-dioxo-3H-pyranol(4,3-b)azet-1-carbonsäure-(4-nitrophenylester)	199,5 – 200,5 (37)	hellgelb, mikrokristallin, —	$C_{13}H_5ClN_2O_7$ (336,6)	Ber. 46,38 1,50 8,32 Gef. 46,50 1,45 8,13
8d	5-Chlor-1,2-dihydro-2,3-dioxo-3H-pyranol(4,3-b)azet-1-carbonsäure-(3-chlorphenylester)	188 – 190 (80)	hellgelb, mikrokristallin, CH_3CN	$C_{13}H_4Cl_2NO_5$ (326,1)	Ber. 47,88 1,55 4,30 Gef. 47,94 1,76 4,30
8e	5-Chlor-1,2-dihydro-2,3-dioxo-3H-pyranol(4,3-b)azet-1-carbonsäure-(2,4-dichlorphenylester)	167 – 168 (48)	hellgelb, mikrokristallin, Essigester	$C_{13}H_2Cl_3NO_5$ (360,5)	Ber. 43,31 1,12 3,88 Gef. 43,34 1,25 3,93
8f	5-Chlor-1,2-dihydro-2,3-dioxo-3H-pyranol(4,3-b)azet-1-carbonsäure-(2,6-dimethylphenylester)	185 – 187 (12)	farblos, mikrokristallin, Toluol	$C_{15}H_8ClNO_5$ (319,7)	Ber. 56,35 3,15 4,38 Gef. 56,13 3,08 4,35
8g	5-Chlor-1,2-dihydro-2,3-dioxo-3H-pyranol(4,3-b)azet-1-carbonsäure-(2,6-dimethylphenylester)	209,5 – 212 (18)	farblos, mikrokristallin, —	$C_{15}H_{10}ClNO_5$ (319,7)	Ber. 56,35 3,15 4,38 Gef. 56,58 2,98 4,23
9a	(6-Chlor-4-hydroxy-2-oxo-2H-pyran-3-carbonyl)carbamidsäurephenylester	182 – 184 (18)	farblos, mikrokristallin, $CHCl_3$	$C_{13}H_5ClNO_6$ (309,7)	Ber. 50,42 2,60 4,52 Gef. 50,28 2,70 4,68
9b	(6-Chlor-4-hydroxy-2-oxo-2H-pyran-3-carbonyl)carbamidsäure-(4-methylphenylester)	169 – 171 (31)	gelbe Nadeln, Toluol	$C_{14}H_{10}ClNO_6$ (323,7)	Ber. 53,67 3,00 4,17 Gef. 53,80 2,75 4,46
9c	(6-Chlor-4-hydroxy-2-oxo-2H-pyran-3-carbonyl)carbamidsäure-(4-nitrophenylester)	190 – 192 (33)	hellgelb, kristallin, CCl_4	$C_{13}H_2Cl_2NO_8$ (354,7)	Ber. 44,03 1,99 7,90 Gef. 44,36 2,25 7,57
9d	(6-Chlor-4-hydroxy-2-oxo-2H-pyran-3-carbonyl)carbamidsäure-(3-chlorphenylester)	151 – 153 (18)	farblos, mikrokristallin, Essigester	$C_{13}H_2Cl_3NO_6$ (344,1)	Ber. 45,38 2,05 4,07 Gef. 45,23 2,04 4,23
9e	(6-Chlor-4-hydroxy-2-oxo-2H-pyran-3-carbonyl)carbamidsäure-(2,4-dichlorphenylester)	> 260 (8)	farblos, mikrokristallin, Essigester	$C_{13}H_2Cl_4NO_6$ (378,6)	Ber. 41,25 1,59 3,70 Gef. 42,26 1,49 3,66
10a	7-Chlor-2-phenoxy-4H,5H-pyranol[3,4-e][1,3]oxazin-4,5-dion	168 – 170 (24)	hellgelbe Nadeln, CCl_4	$C_{13}H_2ClNO_5$ (291,6)	Ber. 53,54 2,07 4,80 Gef. 53,30 2,18 5,05

Tab. 5 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. (°C) (Ausb. in %)	Eigenschaften, umkrist. aus	Summenformel (Molmasse)	Analys C H N
10d	7-Chlor-2-(3-chlorphenoxy)- 4 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -pyrano[3,4- <i>e</i>][1,3]oxazin- 4,5-dion	161.5 – 163 (13)	farblose Nadeln, CCl ₄	C ₁₃ H ₅ Cl ₂ NO ₅ (326.1)	Ber. 47.88 1.55 4.30 Gef. 47.81 1.83 4.42
10e	7-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)- 4 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -pyrano[3,4- <i>e</i>][1,3]oxazin- 4,5-dion	157.5 – 159.5 (37)	farblos, mikrokristallin, —	C ₁₃ H ₂ Cl ₄ NO ₅ (360.5)	Ber. 43.31 1.12 3.89 Gef. 42.95 1.40 3.71
10f	7-Chlor-2-(2,4-dimethylphenoxy)- 4 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -pyrano[3,4- <i>e</i>][1,3]oxazin- 4,5-dion	187.5 – 189 (55)	gelblich, mikrokristallin, CCl ₄	C ₁₅ H ₁₀ ClNO ₅ (319.7)	Ber. 56.35 3.15 4.38 Gef. 56.34 2.98 4.60
10g	7-Chlor-2-(2,6-dimethylphenoxy)- 4 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -pyrano[3,4- <i>e</i>][1,3]oxazin- 4,5-dion	204 – 205 (11)	farblose Plättchen, CCl ₄	C ₁₅ H ₁₀ ClNO ₅ (319.7)	Ber. 56.35 3.15 4.38 Gef. 56.59 3.03 4.23
11a	<i>N</i> -(6-Chlor-4-hydroxy-2-oxo- 2 <i>H</i> -pyran-3-carbonyl)chlorform- imidsäure-phenylester	145 – 147 (15)	hellgelb, mikrokristallin, CCl ₄	C ₁₃ H ₂ Cl ₂ NO ₅ (328.1)	Ber. 47.59 2.15 4.27 Gef. 47.78 2.26 4.11
11d	<i>N</i> -(6-Chlor-4-hydroxy-2-oxo- 2 <i>H</i> -pyran-3-carbonyl)chlorform- imidsäure-(3-chlorphenylester)	179.5 – 181 (37)	farblose Plättchen, CCl ₄	C ₁₃ H ₂ Cl ₃ NO ₅ (362.6)	Ber. 43.07 1.67 3.86 Gef. 42.83 1.77 3.82
11e	<i>N</i> -(6-Chlor-4-hydroxy-2-oxo- 2 <i>H</i> -pyran-3-carbonyl)chlorform- imidsäure-(2,4-dichlorphenylester)	146 – 148.5 (13)	hellgelb, mikrokristallin, CCl ₄	C ₁₃ H ₂ Cl ₄ NO ₅ (397.0)	Ber. 39.33 1.30 3.53 Gef. 39.62 1.56 3.73
11f	<i>N</i> -(6-Chlor-4-hydroxy-2-oxo-2 <i>H</i> - pyran-3-carbonyl)chlorformimid- säure-(2,4-dimethylphenylester)	152 – 154 (18)	hellgelbe Plättchen, CCl ₄	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ NO ₅ (356.2)	Ber. 50.44 3.39 3.92 Gef. 50.20 3.22 3.91
12a	6-Chlor-4-hydroxy-2-oxo- <i>N</i> - phenyl-2 <i>H</i> -pyran-3-carboxamid	Subl. 210 (5)	farblose Plättchen, CCl ₄	C ₁₂ H ₆ ClNO ₄ (265.7)	Ber. 54.26 3.04 5.27 Gef. 54.25 3.18 5.19
12b	6-Chlor-4-hydroxy- <i>N</i> -(4-methyl- phenyl)-2-oxo-2 <i>H</i> -pyran-3- carboxamid	> 300 (5)	farblos, kristallin, Ether/Petrolether	C ₁₃ H ₁₀ ClNO ₄ (279.7)	Ber. 55.83 3.60 5.01 Gef. 55.61 3.56 4.84
12d	6-Chlor- <i>N</i> -(3-chlorphenyl)- 4-hydroxy-2-oxo-2 <i>H</i> -pyran- 3-carboxamid	179 – 182 (12)	farblos, mikrokristallin, CCl ₄	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ NO ₄ (300.1)	Ber. 48.03 2.35 4.67 Gef. 47.74 2.52 4.60
13	6-Chlor-2-(2,4-dimethylphenoxy)- 1,4-dihydro-4-oxo-1-pyrimidin- carbonsäure-(2,4-dimethylphenylester)	125 – 126 (3)	farblos, kristallin, Ether/Petrolether	C ₂₁ H ₁₉ ClN ₂ O ₄ (398.8)	Ber. 63.24 4.80 7.02 Gef. 63.35 4.84 6.83

N-Propylcarboxamid 7: Die Lösung von 0.33 g (1.0 mmol) **1a** in 15 ml trockenem Dioxan wird mit 0.8 ml (10.0 mmol) *n*-Propylamin versetzt und 2 d bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung mit Wasser gerührt, die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Das Produkt wird mehrmals aus Toluol umkristallisiert. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.66–1.30 (3 × CH₃), 1.30–1.80 (3 × CH₂), 2.30–3.36 (3 × NCH₂), 4.56 (6-NH), 6.41 (5-H), 8.20–8.52, 10.0, 10.3, 11.12 (jeweils NHCO).

Pyrano-azet-1-carbonsäureester 8a–g: Die Lösung von 1.0 ml (10.0 mmol) Malonylchlorid in 20 ml absol. Dioxan wird mit 5.0 mmol des entsprechenden Cyanats gemischt und bei Raumtemp. gerührt. Nach kurzer Zeit beginnt ein Feststoff auszufallen, der nach der angegebenen Reaktionszeit abgesaugt wird.

8a: Reaktionszeit 4 Tage; das Produkt wird durch Auskochen mit trockenem Chloroform gereinigt. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 270 MHz): δ = 7.17–7.47 (Aromat), 9.61–9.66 (6-H). – MS: *m/e* = 291/293 (M⁺), 256 (M⁺ – Cl), 199/201 (M⁺ – OR).

8b: Reaktionszeit 2 Tage; das Produkt wird durch Rühren mit absol. Ether gereinigt. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.4 (CH₃), 7.2–7.53 (Aromat), 11.66 (6-H). – MS: *m/e* = 305/307 (M⁺), 270 (M⁺ – Cl), 198/200 (M⁺ – OR).

8c: Reaktionszeit 4 Tage; das Produkt wird durch Rühren mit trockenem Aceton gereinigt. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 6.86–7.00 (Aromat), 8.03–8.20 (aromat. H benachbart NO₂), 11.20 (6-H).

8d: Reaktionszeit 10 h; das Produkt wird aus absol. Acetonitril umkristallisiert. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.06–7.53 (Aromat), 10.90–11.06 (6-H).

8e: Reaktionszeit 36 h; das Produkt wird durch Rühren mit absol. Ether gereinigt.

8f: Reaktionszeit 10 h; das Produkt wird aus absol. Toluol umkristallisiert. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.02 und 2.03 (CH₃), 7.00–7.10 (Aromat), 11.46 (6-H). – MS: *m/e* = 319/321 (M⁺), 284 (M⁺ – Cl), 198/200 (M⁺ – OR).

8g: Reaktionszeit 6 h; das Produkt wird durch Rühren mit trockenem Ether gereinigt. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.20 (CH₃), 7.10 (Aromat), 11.56 (6-H). – MS: *m/e* = 319/321 (M⁺), 284 (M⁺ – Cl), 199/201 (M⁺ – OR).

Arylcarbamate 9a–e: 1.0 ml (10.0 mmol) Malonylchlorid in trockenem THF wird bei Raumtemp. tropfenweise mit 5.0 mmol des Cyanats in 10 ml absol. THF versetzt. Nach ca. 30 min beginnt ein Feststoff auszufallen.

9a: Das Produkt wird nach 8 h abgesaugt und aus Chloroform umkristallisiert. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/CDCl₃): δ = 6.43 (5-H), 7.06–7.63 (Aromat), 10.80–11.20 (NH und OH).

9b: Nach 46 h wird der Feststoff abgesaugt (es handelt sich um **8b**). Das Filtrat wird eingeeengt und der Rückstand mit CCl₄ ausgekocht. Das Produkt wird aus CCl₄ umkristallisiert. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/CDCl₃/270 MHz): δ = 2.13–2.36 (CH₃), 6.64–6.68 (5-H), 6.94–7.22 (Aromat), 7.94 (NH), 12.26 (OH). – MS: *m/e* = 323/325 (M⁺), 287 (M⁺ – HCl), 217/219 (M⁺ – OR).

9c: Die Lösung von 4-Nitrophenylcyanat und Malonylchlorid in Dioxan wird 40 min auf 80 °C erwärmt, das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mit CCl₄ ausgekocht. Das Produkt wird aus CCl₄ umkristallisiert. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/CDCl₃): δ = 6.33 (5-H), 7.00–7.13 (Aromat), 8.16–8.33 (aromat. H benachbart NO₂), 11.66 (NH und OH).

9d: Das Produkt wird nach 4 h abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/CDCl₃): δ = 6.53 (5-H), 7.00–7.36 (Aromat), 7.76 (NH), 10.20 (OH).

9e: Der Feststoff wird nach 7 h abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert.

Pyrano-oxazindione 10a, d–g: 1.0 ml (10.0 mmol) Malonylchlorid in 10 ml absol. Dioxan wird bei 90 °C tropfenweise mit 5.0 mmol des Cyanats in 15 ml absol. Dioxan versetzt. Nach 2 h Rühren bei 90 °C wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit CCl₄ ausgekocht und das

Produkt aus CCl_4 umkristallisiert. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): **10a**: δ = 6.46 (8-H), 7.26–7.73 (Aromat). – **10d**: δ = 5.86 (8-H), 7.26–7.63 (Aromat). – **10e**: δ = 6.43 (8-H), 7.50–7.83 (Aromat). – **10f**: δ = 2.16–2.33 (CH_3), 6.21 (8-H), 6.86–7.20 (Aromat). – **10g**: δ = 2.23 (CH_3), 6.26 (8-H), 7.00–7.10 (Aromat).

Chlorformimidsäureester 11a,d–f: Die Lösung von 1.0 ml (10.0 mmol) Malonylchlorid in 10 ml absol. Dioxan wird bei 60–70°C tropfenweise mit 5.0 mmol des Cyanats in 15 ml absol. Dioxan versetzt und 2 h bei 70°C gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mit CCl_4 ausgekocht und das Produkt aus CCl_4 umkristallisiert. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): **11a**: δ = 6.53 (5-H), 7.03–7.53 (Aromat), 10.90 (OH). – **11d**: δ = 6.43 (5-H), 7.06–7.43 (Aromat), 11.46 (OH). – **11e**: δ = 6.53 (5-H), 7.33–7.63 (Aromat), 11.16 (OH). – **11f**: δ = 2.20 (CH_3), 6.53 (5-H), 7.10–7.20 (Aromat), 11.31 (OH).

2H-Pyran-3-carboxamide 12a,b,d: 1.0 ml (10.0 mmol) Malonylchlorid in 10 ml absol. THF wird bei 120°C tropfenweise mit 5.0 mmol Cyanat in 10 ml absol. THF versetzt.

12a: Nach 20 min wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, das ausfallende 1,3,5-Triazin (Ausb. >80%) wird abgesaugt, das Filtrat eingengt, der Rückstand mit Toluol ausgekocht und das Produkt aus CCl_4 umkristallisiert. – MS: m/e = 265/267 (M^+), 173/175 ($\text{M}^+ - \text{HNR}$).

12b: Nach 90 min wird das Reaktionsgemisch eingengt, der ölige Rückstand mit Toluol/Tetrachlormethan ausgekocht und der ausfallende Feststoff säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Ether/Petrolether 1:1). Aus der ersten Fraktion wird das 1,3,5-Triazin isoliert (Ausb. >80%), aus der 2. Fraktion fällt nach Einengen das Produkt an.

12d: Das klare Reaktionsgemisch wird nach 30 min eingengt, der Rückstand mit CCl_4 ausgekocht und das Produkt aus CCl_4 umkristallisiert.

1,4-Dihydro-1-pyrimidincarbonsäureester 13: Die Lösung von 1.98 g (12.5 mmol) 2,4-Dimethylphenylcyanat in 30 ml Dioxan wird unter Eiskühlung mit 1.5 ml (15.0 mmol) Malonylchlorid versetzt, auf Raumtemp. erwärmt und 4 d gerührt. Die klare Mischung wird eingengt und der Rückstand 3 h mit CCl_4 unter Rückfluß erhitzt. In der Kälte fallen zwei Produkte aus, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Aus Ether fällt **10f** aus, nach Zugabe von Petrolether wird **13** in farblosen Kristallen isoliert. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.10–2.50 ($4 \times \text{CH}_3$), 6.20 (5-H), 6.86–7.26 (Aromat). – MS: m/e = 398/400 (M^+), 354/356 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$), 277/279 ($\text{M}^+ - \text{OR}$, Basispeak).

¹⁾ J. Nenninger, Teil der geplanten Dissertation, Univ. Frankfurt/Main 1984.

²⁾ W. Ried, J. Nenninger und J. W. Bats, Chem. Ber. **116**, 3725 (1983).

³⁾ J. A. Elvidge und J. M. A. Al-Rawi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 2432.

⁴⁾ E. Grigat, Angew. Chem. **79**, 219 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 206 (1967).

⁵⁾ E. Grigat, Angew. Chem. **84**, 1008 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 949 (1972).

⁶⁾ E. Grigat, D.O.S. 1768678 (15. Juni 1968).

⁷⁾ J. M. A. Al-Rawi und J. A. Elvidge, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1976**, 2462.

⁸⁾ Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 11/2, S. 521, Thieme, Stuttgart 1958.

⁹⁾ H. Staudinger, H. W. Klever und P. Kober, Liebigs Ann. Chem. **374**, 1 (1910).

¹⁰⁾ J. A. Elvidge, J. M. A. Al-Rawi und R. David, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1982**, 2499.

¹¹⁾ P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M. M. Woolfson, MULTAN 80 Program System, University of York.