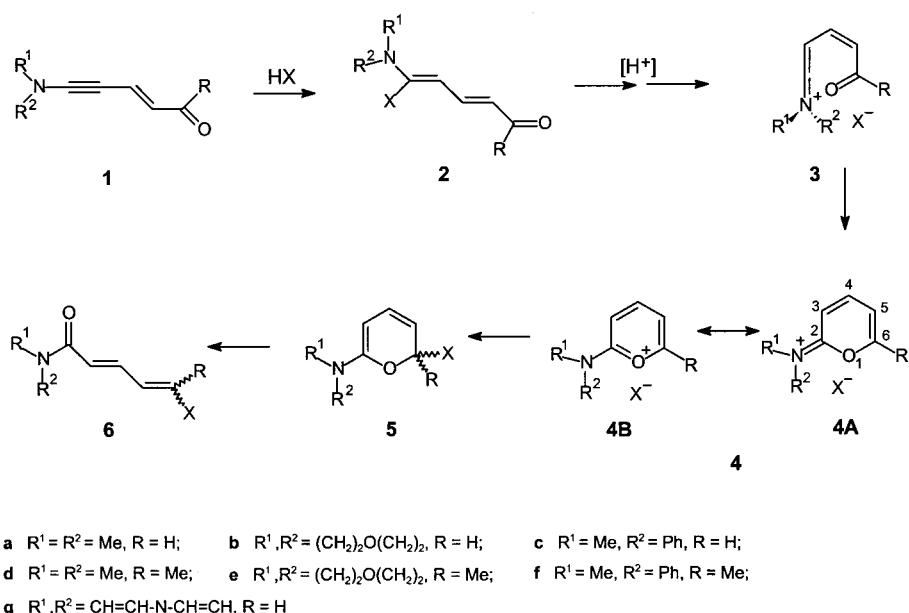


- [10] H. Schmidbaur, S. Manhart, A. Schier, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2389.
- [11] H. Schmidbaur, T. Pollok, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 348.
- [12] I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1915.
- [13] a) E. M. Kober, J. V. Caspar, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4587; b) S. R. Johnson, T. D. Westmoreland, J. V. Caspar, K. R. Barqawi, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3195.
- [14] a) R. G. Brewer, G. E. Jensen, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 124; b) M. M. Richter, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2827.
- [15] P.-W. Wang, M. A. Fox, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 36.
- [16] a) D. E. Richardson, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1278; b) D. E. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107; c) F. Salaymeh, S. Berhane, R. Yusof, R. de la Rosa, E. Y. Fung, R. Matamoros, K. W. Lau, Q. Zheng, E. M. Kober, J. C. Curtis, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3895.

- [17] a) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1; b) M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.
- [18] J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248.
- [19] P. S. Braterman, A. Harriman, G. A. Heath, L. J. Yellowlees, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1801.



worden,^[5, 6] welche es ermöglichen, das reaktive Verhalten von PP-Eninen **1** mit Säuren eingehender zu untersuchen.

PP-Enine setzen sich mit hohen Ausbeuten mit Carbonsäuren (z. B. HOAc^[7]) und den Halogenwasserstoffsäuren HF, HCl,^[7] HBr und HI um. Dabei entstehen stets die *trans*-Addukte **2**,^[8] welche sich spektroskopisch nachweisen und für X = OAc, F und Cl meist auch isolieren lassen.^[9] Qualitativ steigt die Geschwindigkeit der Addition **1** + HX → **2** mit zunehmender Säurestärke an. So reagieren HF und HOAc bereits merklich langsamer als HCl, HBr und HI, während unkatalysierte Additionen von Phenol oft Halbwertszeiten von zwei bis vier Tagen aufweisen.

Meist lassen sich die Säureaddukte **2** säurekatalysiert zu 2-Aminopyryliumsalzen **4** in hohen Ausbeuten umsetzen. Dabei wird die Leichtigkeit der Umlagerung **2** → **4** durch die Nucleofugie der Abgangsgruppe X bestimmt. So lagern sich 5-X-substituierte 5-Aminopentadienale **2** mit guten Abgangsgruppen (X = Cl, Br, I) derart leicht um, daß die Isolierung der Säureaddukte **2** für X = Br, I Schwierigkeiten bereitet. Deshalb können PP-Enine **1** mit 1.05 Moläquivalenten HCl, HBr und HI in einfachem Eintopfverfahren zu den entsprechenden 2-Aminopyryliumsalzen **4** umgesetzt werden.^[9, 10] Demgegenüber reagieren Säureaddukte **2** mit vergleichsweise schlechten Abgangsgruppen (X = F, OAc) nur in Gegenwart von Säure in großem Überschuß. Diese Befunde sprechen dafür, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion **2** → **4** im (säurekatalysierten) Austritt der Abgangsgruppe X besteht (**2** → **3**).

2-Aminopyryliumhalogenide **4** (X = F, Cl, Br, I) sind recht unreaktiv^[11] und gehen spontan keine Umlagerung zu 5-Halogenpentadiensäureamiden **6** ein. Damit unterscheiden sich z. B. 5-Amino-5-chlorpentadienale **2** (X = Cl) sehr stark von 3-Amino-3-chloracroleinen, welche sich säurekatalysiert bei 0° zu 3-Chloracrylamiden umlagern,^[2, 3] wobei laut mechanistischen Untersuchungen^[12] Oxetenimmoniumsalze **7** als Zwischenstufen durchlaufen werden. Wir nehmen an, daß dies mit der unterschiedlichen Energie der Zwischenstufen **7** und **4** in Zusammenhang steht: Oxetenimmoniumsalze **7** sind

Umlagerung von 5-substituierten 5-Aminopentadienalen**

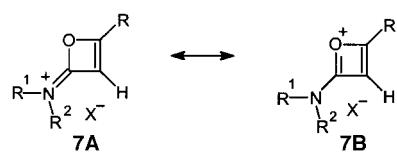
Fabian Fischer, Daniel Berger und Markus Neuenschwander*

Professor Klaus Hafner zum 70. Geburtstag gewidmet

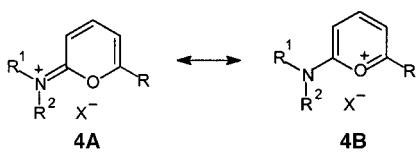
Dialkyaminopropinale reagieren als typische „Push-pull“(PP)-Acetylene^[1] sehr leicht mit Carbonsäuren und HCl, wobei sich die intermediär gebildeten 3-X-substituierten 3-Aminopropenale fast quantitativ zu 3-Acyloxy- und 3-Chloracrylamiden umlagern.^[2, 3] In analoger Weise sollten PP-Enine des Typs **1** Säuren addieren, wobei die dabei gebildeten 5-X-substituierten 5-Aminopenta-2,4-dien-1-ale **2** nach Austritt von X⁻ (**2** → **3**), Ringschluß (**3** → **4**) und Wiedereintritt von X⁻ (**4** → **5**) eine bisher unbekannte vinyloge Umlagerung zu 5-X-substituierten Pentadiensäureamiden **6** eingehen könnten. Nachdem einfache PP-Enine **1** lange unbekannt waren,^[4] sind vor einigen Jahren zwei Synthesen entwickelt

[*] Prof. Dr. M. Neuenschwander, Dr. F. Fischer, Dr. D. Berger
Departement für Chemie und Biochemie der Universität
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern (Schweiz)
Fax: (+41) 31-631-3426

[**] 31. Mitteilung über Aminoacrylderivate. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 20-50331.97) unterstützt. 30. Mitteilung: [7].



7



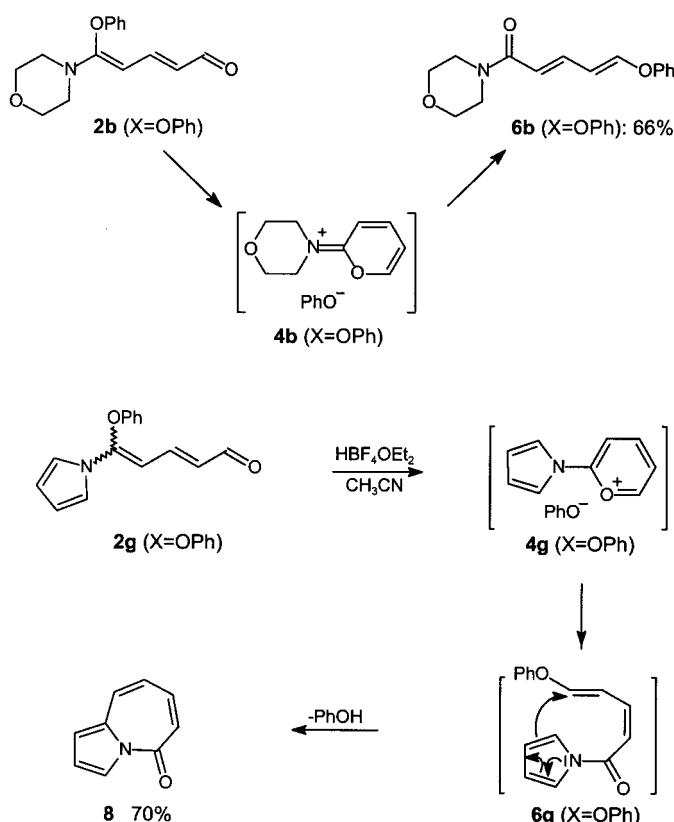
4

hochgespannte Verbindungen ohne Resonanzstabilisierung (**7B**^[13]), während 2-Aminopyryliumsalze **4** weitgehend spannungsreie Moleküle sind, deren Energie durch π -Delokalisierung (**4B**^[13]) gesenkt wird. Damit wird plausibel, weshalb 2-Aminopyryliumsalze **4** mit schwach nucleophilen Gegenionen X^- keine leichte Ringöffnung des Typs **4** → **6** eingehen. Wir zeigen im folgenden, daß die „Aminopentadien-Umlagerung“^[14] beim Einsatz stärkerer Nucleophile unter schonenden Bedingungen ($0\text{--}20^\circ\text{C}$) realisiert werden kann.^[15]

5-Morpholinopent-2-en-4-in-1-al **1b** addiert Essigsäure annähernd quantitativ, wobei sich **2b** ($X = \text{OAc}$) erst mit HOAc im Überschuß (ca. 25 Mol-Äquiv.) zu 2-Aminopyryliumacetat **4b** ($X = \text{OAc}$, ca. 90 %) umsetzt. Ohne Zugabe eines weiteren Nucleophils lässt **4b** ($X = \text{OAc}$) keine Tendenz zur Ringöffnung zu **6b** ($X = \text{OAc}$) erkennen. Versetzt man dagegen die CH_2Cl_2 -Lösung von **4b** ($X = \text{OAc}$) mit Et_3N , so kann **6b** ($X = \text{OAc}$) in 23 % Ausbeute isoliert werden.^[16] Ebenso reagieren **4b** ($X = \text{OAc}$) und **4b** ($X = \text{F}$) mit Ethanol im Überschuß zu **6b** ($X = \text{OEt}$, 33 %).

Zur Realisierung einer leicht verlaufenden „Aminopentadien-Umlagerung“^[14] **2** → **4** → **6** sollte man deshalb versuchen, 2-Aminopyryliumsalze **4** mit nucleophileren Gegenionen X^- zu bilden: So addiert sich Phenol in sehr langsamer Reaktion an **1b** → **2b** ($X = \text{OPh}$). Der Reaktionsverlauf kann $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (300 MHz, CDCl_3 , 20°C) verfolgt werden: Die Konzentration an **2b** ($X = \text{OPh}$) nimmt bis zu einem Maximum stetig zu, welches nach rund vier Tagen überschritten wird. Dabei lässt sich 2-Aminopyryliumphenolat **4b** ($X = \text{OPh}$) nicht beobachten, da das vergleichsweise nucleophile Phenolat den Pyryliumring von **4b** schnell zu öffnen vermag. Trotz der sehr kleinen Geschwindigkeit der Addition von Phenol an **1b** kann 5-Phenoxypentadiensäuremorpholinamid **6b** ($X = \text{OPh}$) in 66 % Ausbeute isoliert werden.

Besonders spektakulär verläuft die Umsetzung des durch Addition von Phenol an **1g** gewonnenen Addukts (*Z/E*)-**2g** ($X = \text{OPh}$) mit HBF_4 . Dabei wird in einer Kette von Umlagerungen (Ringschluß zum 2-Pyrrolopyryliumsalz **4g** ($X = \text{OPh}$), Ringöffnung zum 5-Phenoxypentadiensäurepyrrolamid **6g** und Ringschluß zum Bicyclus **8**) das bekannte^[17] 3a-Azaazulen-4-on **8** gebildet.



Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß sich PP-Enine **1** mit einer Vielzahl von Säuren umsetzen, wobei sich die dabei gebildeten 5-X-substituierten 5-Aminopentadienale **2** meist sehr leicht ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) zu 2-Aminopyryliumsalzen **4** umlagern. Die anvisierte Ringöffnung **4** → **6** kann nur mit nucleophilen Gegenionen X^- realisiert werden.

Eingegangen am 16. Februar 1998 [Z11485]

Stichwörter: Aminopentadienale • Donor-Acceptor-Systeme • Enine • Pyryliumsalze • Umlagerungen

- [1] Wichtige Synthesen: a) K. Hafner, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 443–444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 459–460; b) M. E. Kuehne, P. J. Sheeran, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 4406–4413; c) G. Himbert, M. Regitz, *Synthesis* **1972**, 571–573; d) G. Himbert, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 432–433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 405; e) T. Sasaki, A. Kojima, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 476–480.
- [2] a) M. Neuenschwander, K. Hafner, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 460; b) H. J. Gais, K. Hafner, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 2641–2657.
- [3] W. Steglich, G. Höfle, W. König, F. Weygand, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 308–322.
- [4] Zur Synthese von zwei hochsubstituierten PP-Eninen des Typs **1** siehe: Y. Sato, Y. Kobayashi, M. Sugiura, H. Shirai, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 199–202; G. Himbert, W. Brunn, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2206–2216.
- [5] Drei PP-Enine **1** sind überraschend einfach durch Aldolkondensation von PP-Acylenen^[1] mit Ketonen hergestellt worden: I. G. Ostroumov, E. Yu. Khakunova, A. E. Tsil'ko, I. A. Maretina, A. A. Petrov, *Zh. Org. Khim.* **1990**, *26*, 2508–2510; *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1990**, *26*, 2172–2173.

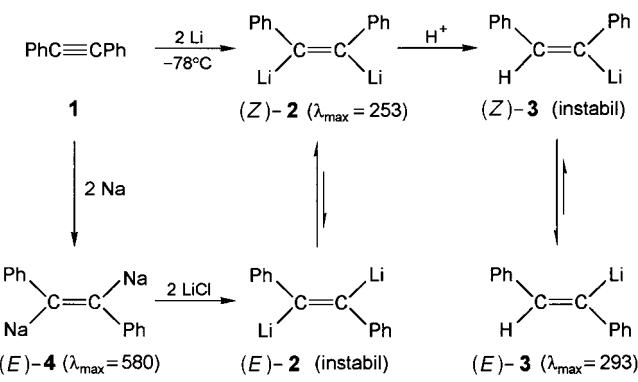
- [6] Eine im Vergleich zu der in Lit. [5] beschriebenen Aldolkondensation von PP-Acylenen viel größere Anwendungsbreite besitzt die Pd^{0} -katalysierte Kupplung von Trialkylsilyl- und Trialkylstannylaminen mit 3-Iodpropenal und 4-Iodbut-3-en-2-on, wodurch unter anderem auch die 5-Dialkylaminopent-2-en-4-in-1-ale **1a–c** und **1g** ($R = H$) zugänglich werden: a) A. Bartlome, U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Chimia* **1991**, *45*, 346–349; b) D. Berger, Dissertation, Universität Bern, **1995**; c) D. Berger, A. Bartlome, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 179–191; d) F. Fischer, Dissertation, Universität Bern, **1998**.
- [7] D. Berger, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 192–202.
- [8] Wie mechanistische Überlegungen (zur Diskussion siehe Lit. [7]) ergaben, sollten bei der Addition der Säure ($1 + HX \rightarrow 2$) E/Z-Gemische **2** entstehen, wobei die PP-Diene **2** wegen des ausgeprägten Bindungslängenausgleichs spätestens beim Kontakt mit Säure (O-Protonierung!) sehr leicht zu den thermodynamisch begünstigten Z-Isomeren **2** isomerisieren sollten.
- [9] Für Abbildungen der 1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, IR-, UV- und Massenspektren von **1**, **2**, **4** und **6** sowie Diskussionen der NMR-Spektren siehe Lit. [6b,d].
- [10] Bisher sind folgende 2-Amino-pyryliumsalze **4** isoliert worden (Ausbeute):^[9] X = Cl: **4a** (64 %), **4b** (75 %), **4c** (84 %), **4d** (63 %), **4e** (82 %), **4f** (69 %); X = Br: **4a** (47 %); X = I: **4a** (49 %); X = BF₄: **4b** (99 %). Folgende 2-Amino-pyryliumsalze **4** wurden in Lösung nachgewiesen^[9] (NMR-Ausbeute bezogen auf Pyrazin als Referenz): **4b** (X = OAc, 90 %), **4b** (X = F, 81 %), **4g** (X = OCOC₂H₅, BF₄, ca. 40 %).
- [11] Auch 2,4-Bis(dialkylamino)pyryliumsalze sind gegenüber Nucleophilen relativ stabil: R. Spitzner, R. Radeglia, W. Schroth, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3967–3970.
- [12] A. Niederhauser, G. Bart, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 2427–2449.
- [13] Man beachte, daß die Energie von **7** aufgrund des Beitrags der „antiaromaticen“ 4 π -Grenzform **7B** angehoben sein sollte, während die „aromatische“ 6 π -Grenzform **4B** zu einer Absenkung der Energie von **4** führt.
- [14] Der Name „Pentadien-Umlagerung“ geht auf Roedig zurück, der zeigte, daß sich Perchlorpentadienale thermisch unter 1,5-O-Wandlung umlagern: a) A. Roedig, G. Märkl, S. Schödel, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 240; *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *659*, 1–16. b) A. Roedig, G. Märkl, F. Frank, R. Kohlhaupt, M. Schlosser, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2730–2741.
- [15] Ein grundsätzlich anderer Weg zur Erhöhung der Reaktivität der Pyryliumsalze **4** besteht im Ersatz der Dialkylaminogruppen durch schlechtere π -Donorgruppen: 5-Ethoxypent-2-en-4-in-1-al kann durch Pd^{0} -katalysierte Kupplung von 1-Trimethylstannyl-2-ethoxyethin mit 3-Iodpropenal synthetisiert (60 %) und mit HCl zu 5-Chlor-5-ethoxypenta-2,4-dien-1-al umgesetzt werden. Beim Stehenlassen einer CDCl₃-Lösung des „HCl-Addukts“ (30 d, 30 °C) bildet sich 5-Chlorpentadienäureethylester, der in 50 % Ausbeute isoliert werden kann: C. Bacilieri, Diplomarbeit, Universität Bern, **1995**.
- [16] Offensichtlich ist Et₃N in der Lage, durch nucleophilen Angriff an C(6) von **4b** den Pyryliumring zu öffnen (**4b** (X = OAc) → **6b** (X = Et₃N⁺)), so daß nun auch schwache Nucleophile wie AcO[−] nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus Triethylamin verdrängen können. Der Einsatz von Triethylamin als „Hilfsnucleophil“ ist ein attraktiver Weg zur Umsetzung der leicht zugänglichen 2-Aminopyryliumsalze des Typs **4** (X = Cl, OAc). Versuche zur Verallgemeinerung dieser Sequenz sind geplant.
- [17] a) W. Flitsch, B. Müter, U. Wolf, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1993–2000; b) W. Flitsch, F. Kappenberg, H. Schmitt, *ibid.* **1978**, *111*, 2407–2422.

Mechanismus der Reduktion von Diphenylacetylen mit metallischem Lithium

Adalbert Maercker, Michael Kemmer, Hsien C. Wang, Da-Hai Dong und Michael Szwarc*

Über die Reduktion von Diphenylacetylen (Tolan, **1**) mit metallischem Natrium oder Lithium bei tiefen Temperaturen (−78 °C) in THF wurde bereits berichtet.^[1] Wenn die Lösung fünf Stunden mit einem Natrium-Spiegel in Berührung kommt, wird sie quantitativ zum Dinatrium-Addukt (**E**)-**4** reduziert. Die Absorption bei langen Wellenlängen ($\lambda_{max} = 580$ nm, $\epsilon = 6.4 \times 10^4$) spricht für eine konjugierte *trans*-Struktur des Adduktes. Beim entsprechenden *cis*-Isomer würde man eine Absorption im nahen UV-Bereich erwarten, da die Konjugation sterisch behindert ist.

Die Protonierung von (*E*)-**4** mit Methanol bei −78 °C liefert *trans*-Stilben, Bibenzyl und etwas Diphenylacetylen, obwohl dieses zuvor vollständig reduziert war. *cis*-Stilben konnte nicht nachgewiesen werden. Dagegen entsteht bei längerem Kontakt einer kalten (−78 °C) THF-Lösung von **1** mit der silberglänzenden Oberfläche von metallischem Lithium ein roter *Niederschlag*. Die Reduktion ist nach zehn Stunden beendet, wie man dem durch Titration bestimmten konstanten Verhältnis Li:**1** = 2:1 entnehmen kann. Da sich die Reduktion an der Metalloberfläche abspielt, ist die Übertragung des zweiten Lithiumatoms gegenüber allen anderen Reaktionen bevorzugt. Die Addition von MeOH zu der auf −78 °C gehaltenen Aufschlammung liefert reines *cis*-Stilben als einziges Produkt, während mit MeOD *cis*-PhCD=CDPh entsteht. Nach diesen Befunden dürfte das primär entstehende Dilithium-Addukt in der *cis*-Struktur (*Z*)-**2** vorliegen.



Bei der Zugabe einer kalten Lösung von Lithiumchlorid zur kalten Lösung von (*E*)-**4** entsteht wiederum der rote *Niederschlag*, der bei der Protonierung mit MeOH *cis*-Stilben liefert. Offenbar wird das *trans*-Dinatrium-Addukt (*E*)-**4** beim Ersatz des Natriums durch Lithium in das *cis*-Dilithium-Addukt (*Z*)-

[*] Prof. M. Szwarc, Dr. H. C. Wang, D.-H. Dong
Loker Hydrocarbon Research Institute
University of Southern California
University Park, Los Angeles, CA, 90089–1661 (USA)
Fax: (+1) 619-259-6022
Prof. A. Maercker, Dr. M. Kemmer
Institut für Organische Chemie der Universität
Adolf-Reichwein-Straße, D-5706 Siegen