

Zur Reaktion von Cyclopropenonen mit Enaminen, 3¹⁾

Diphenylcyclopropenthion und Enamine

Theophil Eicher* und Siegfried Böhm

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 28. Januar 1974

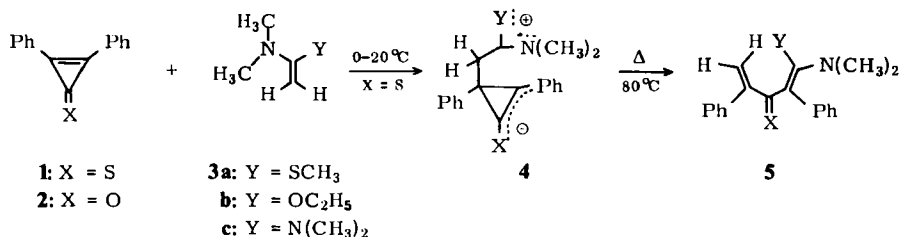
Diphenylcyclopropenthion (**1**) reagiert mit den Enaminen **7a–l** bei 0–20°C zu den 2-Azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-3-thiolaten **8**, deren Konstitution aus den Spektren und dem chemischen Verhalten (Protonierung, Alkylierung, Ringöffnung, Reaktion mit Acetylenedicarbonestern) hervorgeht. Die Betaine **8** isomerisieren thermisch zu den 2,4-Pentadienthioamiden **31** spektroskopisch gesicherter Struktur. Aus einigen stereochemischen Besonderheiten von **8** und **31** wird auf die Vorstufe des Acyl-ylids **33** bei der Bildung der Betaine **8** aus **1** und **7** geschlossen und der Reaktionsmechanismus diskutiert.

Reaction of Cyclopropenones with Enamines, 3¹⁾

Diphenylcyclopropenethione and Enamines

Diphenylcyclopropenethione (**1**) reacts with enamines **7a–l** to form 2-azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-ene-3-thiolates **8**, whose structure is derived from their spectral data and their chemical behaviour (protonation, alkylation, ring opening reactions, reaction with acetylenedicarboxylate). Thermal isomerization of the betaines **8** leads to the 2,4-pentadienethioamides **31**, whose structure has been spectroscopically confirmed. From stereochemical aspects of **8** and **31** it is concluded that in the reaction of **1** with **7** the formation of betaines **8** is preceded by the formation of an acyl ylide **33**. The reaction mechanism is discussed.

Diphenylcyclopropenthion (**1**) ist wie sein Sauerstoffanalogon **2** zur Reaktion mit elektronenreichen Doppelbindungssystemen befähigt. So bilden sich nach *Sauer* und *Krapf*²⁾ aus **1** und Ketenacetalen **3** primär dipolare 1:1-Addukte, die in einer thermischen Sekundärreaktion zu vinylogenen Thioamiden **5** umgewandelt werden; beide Strukturtypen (**4**, **5**) wurden aufgrund spektroskopischer Argumente postuliert.

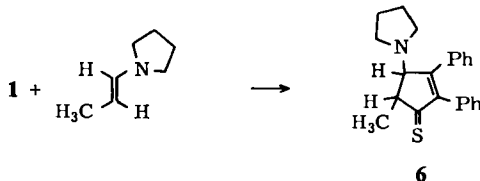


¹⁾ 2. Mitteil.: Th. Eicher und S. Böhm, Chem. Ber. 107, 2215 (1974), vorstehend.

²⁾ J. Sauer und W. Krapf, Tetrahedron Lett. 1969, 4279.

Dreiding, Sauer und Mitarbb.^{3,4)} haben unlängst die Produkte aus **1**, **2** und **3** neu untersucht und eine Revision der Strukturen **4**, **5** vorgenommen (siehe unten).

Lown und *Maloney*⁵⁾ erhielten bei der Reaktion von 1-Pyrrolidino-1-propen mit **1** ein 1:1-Addukt, aus dessen Spektren sie die Struktur **6** eines Cyclopententhions herleiteten.

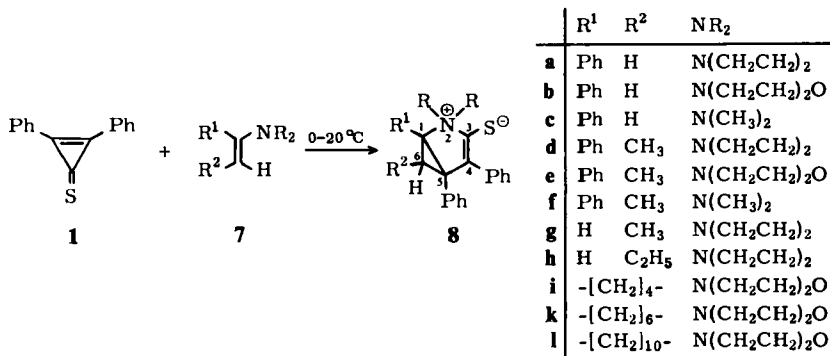


In unsere Untersuchungen über die Reaktionsweise von Cyclopropenonen mit Enaminen^{1,6)} haben wir nun auch das Thion **1** einbezogen, da uns insbesondere der Reaktivitätsvergleich mit dem Sauerstoffanalogen **2** von Interesse erschien⁷⁾.

A. Primär-1:1-Addukte

1) Physikalische und spektroskopische Eigenschaften

Diphenylcyclopropenon (**1**) setzt sich mit den Enaminen **7a–l** bei 0–20°C in exothermer Reaktion und Ausbeuten von 30–90% zu wohldefinierten 1:1-Addukten um, denen aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit, ihrer physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften sowie ihres chemischen Verhaltens die Konstitution **8** von 2-Azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-3-thiolaten zukommt.



Im IR-Spektrum aller Betaine **8** erscheint eine charakteristische Drei-Banden-Kombination bislang ungeklärter Zuordnung im Bereich von 1600–1530 cm⁻¹, im UV-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei 342 nm, das gegenüber den Sauerstoffanalogen¹⁾ um ca. 40 nm bathochrom versetzt ist.

³⁾ M. A. Steinfels und A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **55**, 702 (1972).

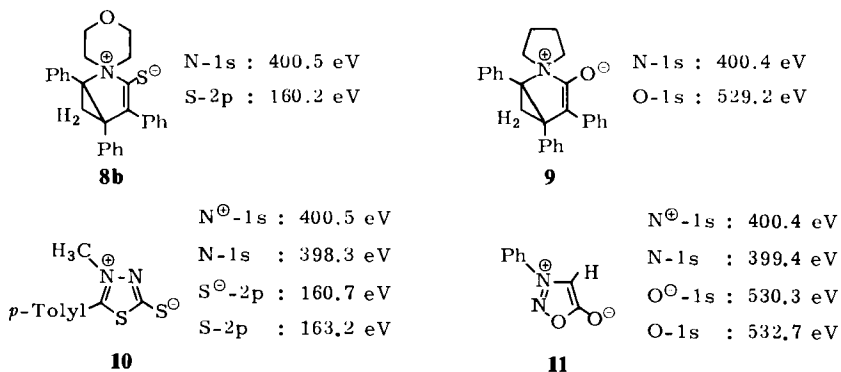
⁴⁾ M. A. Steinfels, W. Krapf, P. Riedl, J. Sauer und A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1759 (1972).

⁵⁾ J. W. Lown und T. W. Maloney, *Chem. Ind. (London)* **1970**, 870.

⁶⁾ Th. Eicher und S. Böhm, *Chem. Ber.* **107**, 2186 (1974).

⁷⁾ Ein Teil dieser Ergebnisse liegt bereits als Kurzmitteilung vor: Th. Eicher und S. Böhm, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3965.

Der Betaincharakter läßt sich mit Hilfe der ESCA-Spektroskopie an **8b** über die Bindungsenergie der N-1s- und S-2p-Elektronen aufzeigen: wie aus dem Vergleich mit dem Sauerstoffanalogon **9** und den Referenzsystemen **10/11**⁸⁾ hervorgeht, trägt der Stickstoff eine positive, der Schwefel eine negative Ladung.



Der Nachweis des Cyclopropanrings ist mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektren über die geminale CH₂-Gruppe von **8a–c** (z. B. **8a**: AB-System $\tau = 7.55$ und 8.10 ppm, $J = 5.5$ Hz) sowie durch hochauflösende IR-Spektroskopie¹⁾ (C–H-Valenzschwingung der Cyclopropan-CH₂-Gruppe⁹⁾ bei 3082 cm^{-1}) zu führen.

Im Gegensatz zu den „Sauerstoffbetainen“ aus **2** sind die „Schwefelbetaine“ **8** über längere Zeit in Lösung stabil, wodurch an einigen — aus Gründen günstiger Löslichkeitseigenschaften ausgewählten — Betainen Messungen des Dipolmoments durchgeführt werden konnten. Die erhaltenen Dipolmomente (**8d**: 7.6 D, **8e**: 7.5 D, **8g**: 7.0 D, **8l**: 6.8 D) stehen in Einklang mit den Ergebnissen der ESCA-Spektroskopie und bestätigen den dipolaren Charakter der Primär-1:1-Addukte **8**¹⁰⁾. Sie entsprechen im übrigen den in Lit.²⁾ publizierten Dipolmomenten der Primäraddukte aus **2** und Ketenacetalen.

Die ¹H-NMR-Untersuchung der an C⁶ unsymmetrisch substituierten Betaine **8d–h** zeigt, daß von diesen **8d, g, h** in konfigurativ einheitlicher Form vorliegen müssen (z. B. **8d**: 6-H ein Quadruplett $\tau = 7.40$, 6-CH₃ ein Dublett $\tau = 8.65$ ppm). In **8e, f** sind jedoch die Resonanzsignale der 6-Substituenten verdoppelt (z. B. **8f**: 6-H zwei Quadrupletts $\tau = 7.75$ und 7.35 ppm, 6-CH₃ zwei Dubletts $\tau = 8.45$ und 8.40 ppm, Verhältnis jeweils 3:2), woraus zu schließen ist, daß diese Betaine aus einem Gemisch zweier Stereoisomere bestehen. Wir sehen darin die Diastereomeren **12, 13** der [3.1.0]-Bicyclen **8e, f**, in denen die 6-Methylgruppe *endo*- oder *exo*-Position einnehmen kann¹¹⁾. Versuche zu ihrer präparativen Trennung waren bisher ohne Erfolg.

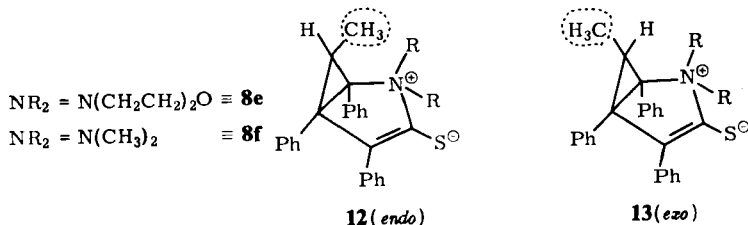
Absolutzuordnung zu einer der beiden möglichen Konfigurationen ist mittels der Spektren nicht mit Sicherheit möglich.

⁸⁾ R. Nordberg, Ark. Kemi **28**, 257 (1967); siehe auch M. Patsch und P. Thieme, Angew. Chem. **83**, 588 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 569 (1971).

⁹⁾ J. D. Roberts und V. C. Chambers, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5030 (1951).

¹⁰⁾ Im Gegensatz dazu zeigt das „Sekundär-1:1-Addukt“ **31d** mit der weniger polaren Thioamidstruktur ein Dipolmoment von 4.6 D.

¹¹⁾ **12, 13** sollten als Diastereomerenpaare formuliert werden, der Übersichtlichkeit halber wurde jedoch nur eine der beiden möglichen Formen angegeben.

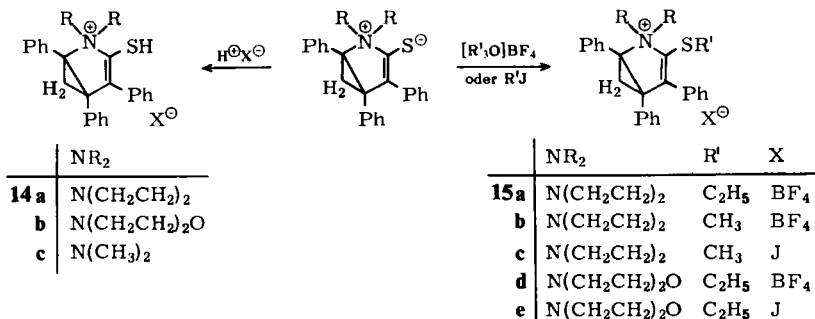


Für das aus **1** und **7g** erhaltene 1:1-Addukt, dem *Lown* und *Maloney*⁵⁾ die Struktur **6** zuordneten, erscheint gemäß der völligen spektroskopischen Übereinstimmung mit den übrigen Betainen **8**, dem Dipolmoment von 7.0 D und der thermischen Isomerisierung (siehe B) eine Strukturrevision im Sinne von **8g** geboten, zumal auch struktur-spezifische ¹H-NMR-Daten dem verwandten System **8h** aus 1-Pyrrolidino-1-buten (**7h**) sehr ähnlich sind (1-H **8g** $\tau = 6.75$ (d), **8h** 6.85 ppm (d)).

2) Reaktionen der Primär-1:1-Addukte

a) Protonierung, Alkylierung, Reaktion mit Aminen

Der Angriff elektrophiler Agentien (Protonierung und Alkylierung) erfolgt bei den Betainen **8** ausschließlich am Heteroatom des Enthiolatsystems, wie die Reaktion von **8a–c** mit Trifluoressigsäure oder Pikrinsäure und **8a, b** mit Trialkyloxonium-tetrafluorboraten oder Alkyljodiden zeigt:

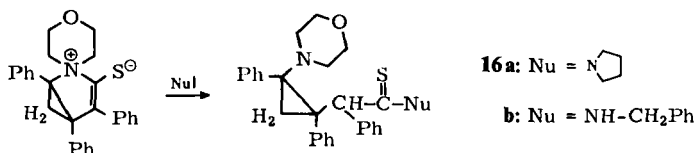


Während das **14b**-Pikrat keine spezifischen IR-spektroskopischen Aussagen zuläßt und sich der NMR-spektroskopischen Untersuchung durch seine Schwerlöslichkeit entzieht, zeigen die ¹H-NMR-Spektren von **8a–c** in Trifluoressigsäure im Gegensatz zu den Sauerstoffanalogen¹⁾ kein zusätzliches Signal im Bereich von $\tau = -10$ bis $+10$ ppm, was die C-Protonierung ausschließt und auf das Vorliegen der S-Protonierungsprodukte **14a–c** hinweist.

Bei den Alkylierungsprodukten **15a–e** geht die S-Alkylierung aus der chemischen Verschiebung der Alkylgruppen (¹H-NMR: SCH₃ $\tau = 7.70–7.80$, SCH₂ 7.30–7.40 ppm¹²⁾) hervor. Im ESCA-Spektrum von **15e** ist erwartungsgemäß (vgl. **10**) die Anwesenheit eines ungeladenen Schwefelatoms (S-2p-Bindungsenergie: **15e** = 163.1 eV, dagegen Betain **8b** = 160.2 eV) und eines positiv geladenen Stickstoffatoms (N-1s-Bindungsenergie: **15e** = 400.3 eV, dagegen Betain **8b** = 400.5 eV) nachzuweisen.

¹²⁾ Siehe dazu *L. M. Jackman* und *S. Sternhell*, *Applications of NMR-Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2nd edition, S. 132, Pergamon Press, Oxford 1972.

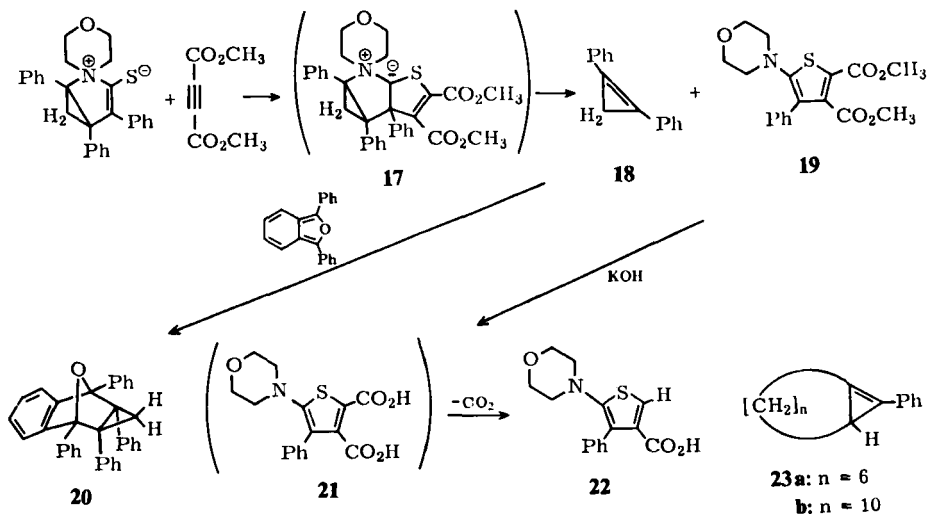
Der Angriff von Nucleophilen erfolgt in Analogie zu den Sauerstoffbetainen¹³⁾ unter Öffnung des Fünfrings, wie Umsetzungen von **8b** mit Pyrrolidin und Benzylamin erkennen lassen; dabei entstehen die (2-Morpholinocyclopropyl)phenylthioacetamide **16a, b** spektroskopisch gesicherter Struktur (Details siehe exp. Teil).



b) Reaktion mit Acetylendicarbonsäureester

Acetylendicarbonsäure-dimethylester setzt sich mit dem Betain **8b** in stark exothermer Reaktion um; durch präparative Schichtchromatographie können zwei Produkte in Ausbeuten von 66 und 71% isoliert werden. Die eine Verbindung zeigt im IR-Spektrum eine intensive Absorption bei 1830 cm⁻¹, im ¹H-NMR-Spektrum neben Phenylprotonen lediglich das Singulett einer CH₂-Gruppe bei $\tau = 8.45$ ppm und ist durch ein authentisches Vergleichspräparat als 1,2-Diphenyl-1-cyclopropen (**18**)¹³⁾ zu identifizieren; sie reagiert außerdem wie dieses mit 1,3-Diphenylisobenzofuran zum Diels-Alder-Addukt **20**.

Die zweite Verbindung ist durch ihre Spektren [IR: 1730 cm⁻¹ (CO), NMR: $\tau = 6.30$ und 6.40 ppm (CO₂CH₃)] und ihr chemisches Verhalten als 5-Morpholino-4-phenyl-2,3-thiophendicarbonsäure-dimethylester (**19**) anzusprechen, da sie beim Versuch der alkalischen Verseifung zur Dicarbonsäure **21** die 3-Thiophencarbonsäure **22** [IR: 1690 cm⁻¹ (CO), NMR: $\tau = 2.15$ (α -H), -5.6 ppm (OH)] liefert, die aus der an einer Reihe von Beispielen verifizierten¹⁴⁾ leichten Decarboxylierung der α -Carbonsäurefunktion von **21** resultieren sollte.



¹³⁾ D. T. Longone und D. W. Stehouwer, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1017.

¹⁴⁾ H. J. Backer und W. Stevens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **59**, 423 (1940).

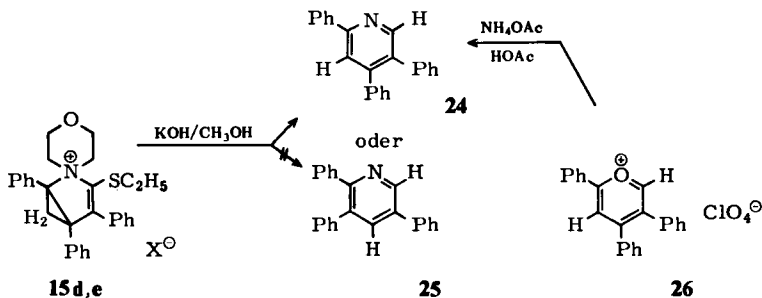
Auch die tricyclischen Morpholiniumbetaine **8k,l** ergeben mit Acetylendicarbonester neben dem Thiophenderivat **19** farblose, wenig beständige Cyclopropene **23** (IR: 1830 cm^{-1}), die im Gegensatz zu **18** nicht zur Dienaddition an 1,3-Diphenylisobenzofuran befähigt sind.

Der unerwarteten „Spaltung“ der Betaine **8b,k,l** durch Acetylendicarbonester dürfte nucleophile Addition der Enthiolat-Gruppierung an die elektronenarme Dreifachbindung zu einer ylidischen Zwischenstufe **17** vorausgehen. In dieser sind die Voraussetzungen für eine cyclische 5-Zentren-Fragmentierung gegeben, wobei der als Akzeptor fungierende Cyclopropanteil als Cyclopropen abgespalten wird. Die von der erheblichen Ringspannung bestimmte Bildungsenergie des Cyclopropenderivats dürfte u.a. von der hohen Bildungstendenz des aromatischen Systems **19** aufgebracht werden.

Schließlich ist die Entstehung von Cyclopropenderivaten (**18**, **23a,b**) bei der „quasi-1,3-dipolaren“ Aktivität der Betaine **8b,k,l** gegenüber Acetylendicarbonester als ein weiterer chemischer Beweis für das Vorliegen eines Cyclopropan-Strukturelements in den Betainen zu werten.

c) Basenreaktion der alkylierten Betaine

Versucht man, die alkylierten Betaine **15d,e** durch Erwärmen mit methanolischer KOH zu entalkylieren, so erhält man in Ausbeuten von ca. 70% ein Produkt, in dem nach Analyse sowohl die *S*-Äthylgruppe als auch die am Stickstoff befindlichen Alkylreste eliminiert sind. Da das Produkt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein stark entschirmtes Aromatenproton bei $\tau = 1.30$ ppm enthält und ein wohldefiniertes Pikrat bildet, erschien die Struktur **24** oder **25** eines Triphenylpyridins¹⁵⁾ gegeben.



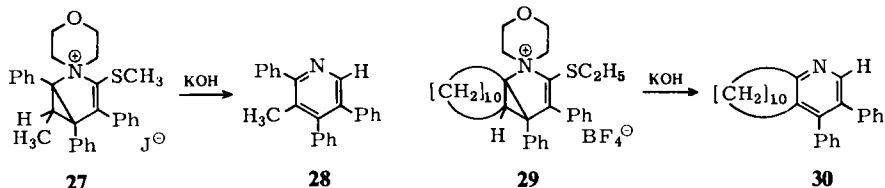
Synthese des 2,4,5-Triphenylpyridins aus 2,4,5-Triphenylpyrylium-perchlorat (**26**)¹⁶⁾ und Ammoniumacetat/Eisessig entschied zugunsten von **24** durch die völlige Identität mit dem Produkt der Basenreaktion.

Andere alkylierte „Schwefelbetaine“ verhalten sich analog. So werden aus **27**, **29** durch Behandlung mit KOH/Methanol die Pyridinderivate **28**, **30** mit den charakteristischen α -Pyridin-Protonensignalen im NMR (**28**: $\tau = 1.40$, **30**: 2.05 ppm) gebildet¹⁷⁾.

¹⁵⁾ Siehe dazu M. Simalty-Siemiatycky, Bull. Soc. Chim. France **1968**, 1944.

¹⁶⁾ Variante nach F. Klages und H. Träger, Chem. Ber. **86**, 1327 (1953).

¹⁷⁾ l.c. ¹²⁾, S. 211.

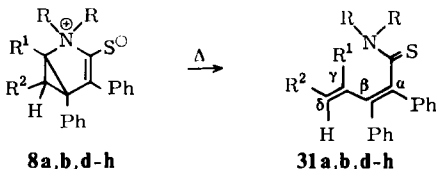


Der Mechanismus der Pyridinbildung bedarf weiterer klärender Experimente, insbesondere über den Verbleib der eliminierten Betainsubstituenten. Als gesichert kann durch die Synthese von **24** jedoch gelten, daß der C—N-Perimeter des Betains konstitutionell unverändert bleibt. Des weiteren scheint die Pyridinbildung an die Anwesenheit eines Wasserstoffs am C⁶ der alkylierten Betaine gebunden zu sein, da aus am C⁶ dialkylsubstituierten Spezies keine Pyridine entstehen¹⁸⁾.

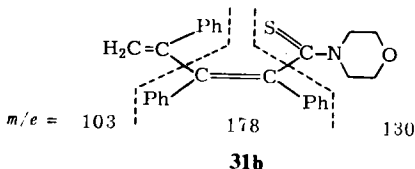
B. Sekundär-1:1-Addukte

Mit Ausnahme der tricyclischen Betaine **8i—l** werden die Primär-1:1-Addukte **8** beim Erhitzen in Benzol quantitativ zu den farblosen 2,3-Diphenyl-2,4-pentadien-thioamiden **31** umgelagert, deren Konstitution aus ihren Spektren und deren weitgehender Übereinstimmung mit den Sauerstoffanalogen¹⁾ hervorgeht¹⁹⁾.

	R ¹	R ²	NR ₂
a	Ph	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂
b	Ph	H	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O
d	Ph	CH ₃	N(CH ₂ CH ₂) ₂
e	Ph	CH ₃	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O
f	Ph	CH ₃	N(CH ₃) ₂
g	H	CH ₃	N(CH ₂ CH ₂) ₂
h	H	C ₂ H ₅	N(CH ₂ CH ₂) ₂



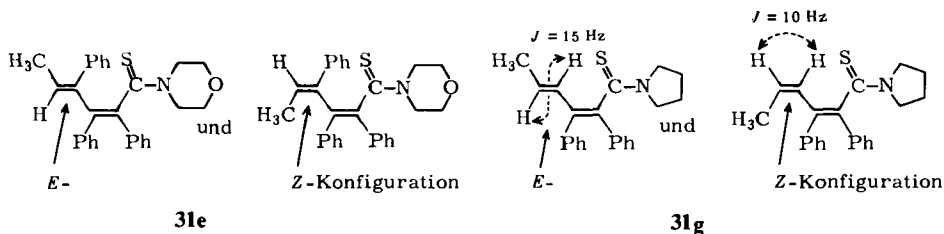
So bildet in den ¹H-NMR-Spektren der Thioamide **31a,b** die terminale Methylengruppe ein AB-System ($\tau = 4.5\text{--}4.7$ ppm, $J = 1.5$ Hz) aus, massenspektrometrische Fragmentierung erfolgt wie bei den Sauerstoffanalogen an den Einfachbindungen des 2,4-Pentadiensystems, wie **31b** dokumentiert:



¹H-NMR-Analyse diagnostiziert **31d—f** als Gemische von bezüglich der C^γ=C^δ-Doppelbindung *E,Z*-isomeren Thioamiden, da die Signale von Wasserstoff- und Methylsubstituenten verdoppelt sind [z. B. **31e**: q $\tau = 3.98$ und 4.15 ppm (H), d $\tau = 8.27$ und 8.32 ppm (CH₃), beide mit $J = 7$ Hz aufgespalten].

¹⁸⁾ Diplomarbeit W. Katschmann, Univ. Würzburg 1973.

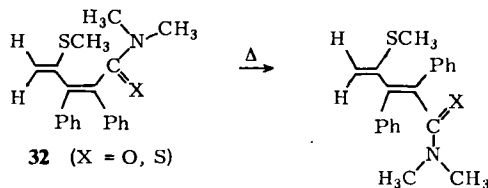
¹⁹⁾ Im Sinne einer **31** analogen Thioamidstruktur haben Dreiding und Sauer^{3,4)} die Konstitution der Produkte **5** aus **1** und Ketenacetalen revidiert.



Dieser Befund erscheint besonders bemerkenswert für **31d**, da sein Betainvorläufer **8d** – im Gegensatz zu dem aus einem Gemisch von *endo-exo*-Isomeren bestehenden Betainen **8e, f** – einheitlich konfiguriert ist.

Entsprechendes beobachtet man bei der thermischen Isomerisierung des Betains **8g**: es entsteht ein Gemisch zweier *E, Z*-isomerer Thioamide **31g**, deren an der $\text{C}^\gamma=\text{C}^\delta$ -Doppelbindung unterschiedliche Konfiguration das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beweist (zwei AB-Systeme im Vinylbereich mit $J = 10 \text{ Hz}$ (*cis*-Protonen) und $J = 15 \text{ Hz}$ (*trans*-Protonen)²⁰), die zusätzlich mit der CH_3 -Gruppe koppeln (Details siehe exp. Teil)). Es gelang, durch fraktionierte Kristallisation eines der beiden Isomeren in reiner Form zu isolieren und durch seine Vinylprotonen-Kopplungskonstante von $J = 15 \text{ Hz}$ als die *E*-Form zu identifizieren.

Die $\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta$ -Doppelbindung dürfte auch in den Thioamiden **31** – nach dem *cis*-Stilben-Habitus²¹ der Phenylprotonen zu urteilen – wie in den O-Analogen¹⁾ generell *cis*-konfiguriert sein. Eine Isomerisierung an der $\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta$ -Doppelbindung, wie sie von Dreiding und Sauer⁴⁾ bei **32** beobachtet wurde, war bei den Thioamiden vom Strukturtyp **31** nicht nachzuweisen.



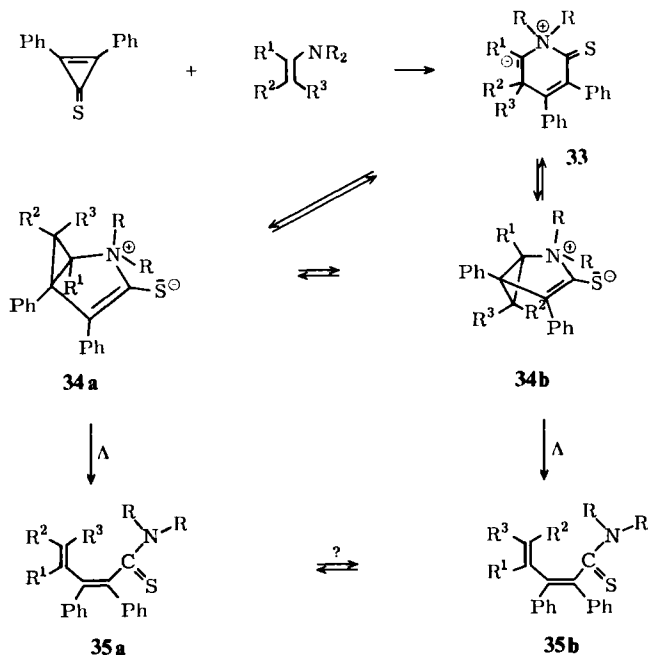
C. Reaktionsmechanistische Aspekte

Das reaktive Verhalten des Cyclopropenthions **1** fügt sich zwanglos in den mechanistischen Rahmen ein, der voranstehend^{1,6)} aufgrund der Reaktionsweise von Cyclopropenonen mit Enaminen abgesteckt wurde.

Die durchgehend beobachtete Bildung von 2-Azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-3-thio-laten („Primär-1:1-Addukten“) **8** legt nahe, daß auch das Thion **1** mit den Enaminen **7** zunächst zu einer monocyclischen Vorstufe, dem „Acyl-ylid“ **33**, zusammentritt:

²⁰⁾ l.c. 12), S. 301.

²¹⁾ N. S. Bhacca, L. F. Johnson und J. N. Shoolery, NMR-Spectra Catalog, Vol. 1, Nr. 305, Varian Associates, Palo Alto, Calif. 1962.



Der direkte Nachweis dafür, daß der Bildung der Betaine **8** ein Zwischenprodukt vorgeschaltet ist, wird durch die Reaktion der — einheitlich *E*-konfigurierten²²⁾ — Enamine **7e, f** mit **1** erbracht, die nicht zu einem stereochemisch einheitlichen Betain, sondern zu einem Gemisch der *endo-exo*-Isomeren **12/13** führt. Das Thioacyl-ylid **33** deutet diesen Befund plausibel: bei der Knüpfung einer neuen Bindung zwischen dem ylidischen C¹ und C⁵ kann sich der gebildete Cyclopropanring nach zwei Raumrichtungen orientieren, so daß bei asymmetrischer C⁶-Substitution *endo*- oder *exo*-Konfiguration der C⁶-Substituenten (R²/R³) im Betain möglich wird (**34a/b**).

Aus dem Übergang stereochemisch einheitlicher Betaine (**8d, g**) in C^γ=C^δ-*Z, E*-isomere 2,4-Pentadienthioamide (**31d, g**) kann der Schluß gezogen werden, daß *endo*- oder *exo*-konfigurierte Betaine über das Acyl-ylid **33** thermisch interkonvertierbar sind. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß die Umlagerung „Primär-1:1-Addukt“ → „Sekundär-1:1-Addukt“ (**34a/b** → **35a/b**) nach einem konzertierten Mechanismus abläuft, bei dem kein „Positionswechsel“ der C⁶-Substituenten stattfindet; ferner muß gesichert sein, daß die Thioamide **35a/b** nicht nachträglich eine *Z, E*-Isomerisierung an der C^γ=C^δ-Doppelbindung erleiden, was bislang nicht mit Sicherheit auszuschließen ist. Zur Klärung dieser Fragen sind die Ergebnisse einer im Gange befindlichen kinetischen Studie abzuwarten.

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Kuball, Universität Trier/Kaiserslautern, und Herrn Dr. D. Singer, Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, für ihre Unterstützung bei der Messung der Dipolmomente.

²²⁾ L. Duhamel, P. Duhamel, S. Combrisson und P. Siret, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3603.

Experimenteller Teil

A. Allgemeines

Die Schmelzpunkte sind mit dem Apparat nach Dr. *Tottoli* der Fa. Büchi bestimmt und unkorrigiert.

UV-Spektren: Spektralphotometer 124 der Fa. Perkin Elmer und Cary 14 der Varian GmbH; ¹H-NMR-Spektren: Geräte A 60 und T 60 der Varian GmbH; IR-Spektren: Spektrophotometer IR 137 und 157 sowie IR 157 G der Fa. Perkin Elmer; Massenspektren: Geräte SM 1-BH und CH-7 der Fa. Varian-MAT.

Die Aufnahme der ESCA-Spektren verdanken wir der analytischen Abteilung der BASF AG, Ludwigshafen/Rhein (Leitung: Dr. *W. Brügel*), mit dem Gerät IEE 15 der Fa. Varian GmbH mit angeschlossenem Datenverarbeitungssystem DATA 620/i.

Die Messungen des Dipolmoments der Betaine **8d,e,g,l** erfolgten in benzolischer Lösung (20°C, Molenbruch 0 – ca. 3.7) mit dem Dipolmeter DMO 1 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten Weilheim.

Ablauf von Reaktionen und Fortgang säulenchromatographischer Fraktionierungen (SC) wurde dünnenschichtchromatographisch (DC) (Kieselgel HF₂₅₄ nach *Stahl* der Fa. Merck) kontrolliert. Für die SC verwendete man als stationäre Phase Kieselgel der Korngröße 0.05–0.2 mm der Fa. Merck.

Alle Reaktionen mit Enaminen wurden unter hochgereinigtem Stickstoff und unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt.

B. Allgemeine Arbeitsvorschriften

1. *Primär-1:1-Addukte 8* (Tab. 1,2): Zur Suspension von 5.0 mmol **1**²³⁾ in 2 ml wasserfreiem Benzol werden in 5 min unter Rühren bei Raumtemp. oder unter Eiskühlung 5.5 mmol des Enamins **7**¹⁾ in 2 ml wasserfreiem Benzol getropft. Man läßt danach 12 h bei Raumtemp. stehen, gibt 2 ml wasserfreien Äther zu, läßt nochmals 2 h stehen, saugt den farblosen Niederschlag ab, löst in wenig Chloroform und fällt durch vorsichtige Zugabe von Äther.

2. *Alkylierte Betaine 15* (Tab. 3,4)

a) Zu 1.0 mmol des Betains **8** in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan werden unter Feuchtigkeitsausschluß 1.1 mmol Triäthyl- oder Trimethyloxonium-tetrafluoroborat gegeben. Man rührt 1 h, zieht das Solvens i. Vak. ab und nimmt den Rückstand in 5 ml wasserfreiem Äthanol auf. Die in Form farbloser Kristalle anfallenden Alkylierungsprodukte werden umkristallisiert.

b) 1.0 mmol des Betains **8** wird bei Raumtemp. in 20 ml wasserfreiem Chloroform gelöst und unter Rühren 1 ml Methyl- oder Äthyljodid zugegeben. Man rührt 1 h, zieht das Solvens i. Vak. ab, reibt das verbleibende farblose Harz mit Äthanol an und kristallisiert um.

3. *Sekundär-1:1-Addukte 31* (Tab. 5,6): Die Suspension von 1.0 mmol **8** in 20 ml wasserfreiem Benzol wird zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit geht das Betain in Lösung. Gemäß DC-Kontrolle ist die Umlagerung zu **31** in der Regel nach ca. 1 h beendet. Nach Abziehen des Solvens verbleiben farblose Harze, die beim Anreiben mit Petroläther (50–70°C) kristallisieren und aus n-Hexan oder Äthanol umkristallisiert werden können; Ausbeuten quantitativ.

C. Weitere Reaktionen der Betaine 8

1. *Protonierung und Reaktion mit Nucleophilen*

a) *3-Mercapto-1,4,5-triphenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-spiro-4'-morpholinium-pikrat* (**14b**-Pikrat): 0.39 g (1.0 mmol) **8b** werden in 5 ml wasserfreiem Chloroform suspendiert und unter intensivem Rühren mit der Lösung von 0.25 g (1.1 mmol) Pikrinsäure in 5 ml wasser-

²³⁾ *Th. Eicher und G. Frenzel, Z. Naturforsch.* **20B**, 274 (1965); siehe auch *G. Laban, J. Fabian und R. Mayer, Z. Chem.* **8**, 414 (1968).

Tab. 1. Betaine 8

Verbindung	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Analyse
1,4,5-Triphenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-spiro-1'-pyrrolidinium-3-thiolat (8a)	92	168—170	C ₂₇ H ₂₅ NS (395.6) Ber. C 81.98 H 6.37 N 3.54 S 8.11 Gef. C 81.48 H 6.18 N 3.55 S 8.09
1,4,5-Triphenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-spiro-4'-morpholinium-3-thiolat (8b)	94	142—143	C ₂₇ H ₂₅ NOS (411.6) Ber. C 78.80 H 6.12 N 3.40 S 7.79 Gef. C 79.30 H 6.06 N 3.37 S 7.73
2,2-Dimethyl-1,4,5-triphenyl-2-azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-3-thiolat (8c)	83	171—172	C ₂₃ H ₂₃ NS (369.5) Ber. C 81.26 H 6.27 N 3.79 S 8.68 Gef. C 80.88 H 6.07 N 3.91 S 8.44
6-Methyl-1,4,5-triphenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-spiro-1'-pyrrolidinium-3-thiolat (8d)	46	170—171	C ₂₈ H ₂₇ NS (409.6) Ber. C 82.11 H 6.64 N 3.42 S 7.83 Gef. C 81.09 H 6.34 N 3.52 S 7.94
6-Methyl-1,4,5-triphenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-spiro-4'-morpholinium-3-thiolat (8e *)	35	113—115	C ₂₈ H ₂₇ NOS (425.6) Ber. C 79.02 H 6.39 N 3.29 S 7.53 Gef. C 78.86 H 6.06 N 3.36 S 7.53
2,2,6-Trimethyl-1,4,5-triphenyl-2-azoniabicyclo[3.1.0]hex-3-en-3-thiolat (8f *)	31	192—194	C ₂₆ H ₂₅ NS (383.6) Ber. C 81.42 H 6.57 N 3.65 S 8.36 Gef. C 80.70 H 6.43 N 3.79 S 8.40
6-Methyl-4,5-diphenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-spiro-1'-pyrrolidinium-3-thiolat (8g *)	27	184—185	—
6-Äthyl-4,5-diphenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-spiro-1'-pyrrolidinium-3-thiolat (8h)	23	152—153	C ₂₃ H ₂₅ NS (347.5) Ber. C 79.49 H 7.25 N 4.03 S 9.23 Gef. C 78.91 H 7.09 N 4.34 S 9.20
4,5-Diphenyl-2-azatricyclo[4.4.0.0.1 ⁵]dec-3-en-2-spiro-1'-morpholinium-3-thiolat (8i)	32	160—161	C ₂₅ H ₂₇ NOS (389.5) Ber. C 77.08 H 6.99 N 3.60 S 8.23 Gef. C 76.01 H 6.69 N 3.64 S 8.38
9,10-Diphenyl-12-azatricyclo[6.4.0.0.1 ⁹]dodec-10-en-12-spiro-1'-morpholinium-11-thiolat (8k)	18	135—136	C ₂₇ H ₃₁ NOS (417.6) Ber. C 77.66 H 7.48 N 3.35 S 7.68 Gef. C 77.36 H 7.47 N 3.18 S 7.75
13,14-Diphenyl-16-azatricyclo[10.4.0.0.1 ¹³]hexadec-14-en-16-spiro-1'-morpholinium-15-thiolat (8l)	34	136—137	C ₃₁ H ₃₉ NOS (473.5) Ber. C 78.60 H 8.30 N 2.96 S 6.77 Gef. C 77.51 H 8.29 N 3.19 S 6.72

*) Isomergemisch.

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Betaine **8** (α, β = Pyrrolidinprotonen)

IR (KBr) (cm^{-1})	UV (Solvens) λ_{max} , $\log \epsilon$	CDCl_3 ($\text{TMS}_{\text{ext.}}$)	$^1\text{H-NMR}$	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ($\text{TMS}_{\text{int.}}$)
8a 1590, 1570, 1550	(Acetonitril) 220 (4.17), 342 nm (4.13)	$\tau = 1.85-3.20$ ppm (m, 15H, Ph), 4.50 bis 5.45, 6.00-6.55 (m, je 2H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.40-8.35 (m, 3H, $\text{CH}_2(\beta)$), 7.55, 8.10 (d, je 1H, $J_{\text{AB}} = 5.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$), 9.05 bis 9.80 (m, 1H, $\text{CH}_2(\beta)$)	$\tau = 2.25-3.20$ ppm (m, 15H, Ph), 5.20 bis 6.15 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.20, 7.80 (d, je 1H, $J_{\text{AB}} = 5.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$), 7.35 bis 8.20 (m, 3H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.70-9.40 (m, 1H, $\text{CH}_2(\beta)$)	
8b 1590, 1570, 1550	(Dichlormethan) 228 (4.16), 342 nm (4.13)	$\tau = 2.00-3.40$ ppm (m, 15H, Ph), 4.35 bis 5.10, 5.40-7.00 (m, zus. 8H, $\text{OCH}_2/\text{NCH}_2$), 7.40, 7.90 (d, je 1H, $J_{\text{AB}} = 5.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$)	$\tau = 2.20-3.20$ ppm (m, 15H, Ph), 5.00 bis 6.60 (m, 8H, $\text{OCH}_2/\text{NCH}_2$), 7.00, 7.65 (d, je 1H, $J_{\text{AB}} = 5.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$)	
8c 1590, 1570, 1550	(Acetonitril) 342 nm (4.14)	$\tau = 1.90-3.30$ ppm (m, 15H, Ph), 6.60, 6.90 (s, je 3H, NCH_3), 7.55, 8.10 (d, je 1H, $J_{\text{AB}} = 5.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$)	$\tau = 2.20-3.20$ ppm (m, 15H, Ph), 6.45, 6.80 (s, je 3H, NCH_3), 7.55, 8.10 (d, 1H, $J_{\text{AB}} = 5.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$)	
8d 1590, 1570, 1540	(Acetonitril) 235 (4.15), 342 nm (4.12)	$\tau = 1.90-3.15$ ppm (m, 15H, Ph), 4.45 bis 5.55, 5.90-6.65 (m, je 2H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.40 (q, 1H, $J = 7$ Hz, 6-H), 7.70-8.40 (m, 3H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.65 (d, 3H, $J = 7$ Hz, CH_3), 9.20-9.90 (m, 1H, $\text{CH}_2(\beta)$)	—	
8e 1590, 1570, 1550	(Acetonitril) 225 (4.16), 342 nm (4.13)	$\tau = 1.95-3.20$ ppm (m, 15H, Ph), 4.30 bis 5.20, 5.65-5.90 (m, je 2H, OCH_2), 6.00-6.90 (m, 4H, NCH_2), 7.20 (q, 1H, $J = 7$ Hz, 6-H), 8.25, 8.35 (d, zus. 3H, $J = 7$ Hz, CH_3)	—	

Tab. 2 (Fortsetzung)

	IR (KBr) (cm^{-1})	UV (Solvens) λ_{max} , log ϵ	CDCl_3 ($\text{TMS}_{\text{ext.}}$)	$^1\text{H-NMR}$	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ($\text{TMS}_{\text{int.}}$)
8f	1590, 1570, 1540	(Acetonitril) 340 nm (4.13)	$\tau = 1.85-3.00$ ppm (m, 15H, Ph), 6.55, 6.70 (s, zus. 3H, NCH_3), 6.90 (s, 3H, NCH_3), 7.35, 7.75 (q, zus. 1H, $J = 7$ Hz, 6-H), 8.40, 8.45 (d, zus. 3H, $J = 7$ Hz, CH_3)	—	
8h	1590, 1570, 1530	(Dichlormethan) 340 nm (4.12)	$\tau = 2.00-3.20$ ppm (m, 10H, Ph), 4.90 bis 5.70 (m, 2H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 6.35-7.20 (m, 3H, $\text{CH}_2(\alpha) + \text{CH}$), 7.30-8.15 (m, 5H, $\text{CH}_2(\beta) + \text{CH}_2$), 8.20-8.50 (m, 1H, CH_2), 8.65-9.05 (m, 4H, $\text{CH}_3 + \text{CH}$)	—	
8i	1600, 1580, 1560	(Dichlormethan) 230 (4.16), 342 nm (4.14)	—	—	
8k	1600, 1580, 1560	(Dichlormethan) 220 (4.14), 342 nm (4.12)	—	—	
8l	1600, 1580, 1560	(Acetonitril) 220 (4.17), 342 nm (4.13)	—	$\tau = 2.60, 2.80$ ppm (s, je 5H, Ph), 4.50 bis 6.20 (m, 8H, $\text{OCH}_2/\text{NCH}_2$), 7.65-9.40 (m, 21H, $\text{CH}_2 + \text{CH}$)	

Tab. 3. Alkylierte Betaine 15, 27, 29

Verbindung	Ausb. A(%)	B(%) ^{a)}	Schmp. (°C)	Analyse
3-Äthylthio-1,4,5-triphenyl-2-azabicyclo- [3.1.0]hex-3-en-2-spiro-1'-pyrrolidinium- tetrafluorborat (15a)	83	—	216—217 (Methanol)	[C ₂₉ H ₃₀ NS]BF ₄ (511.4) Ber. C 68.10 H 5.92 N 2.74 S 6.27 Gef. C 67.76 H 5.72 N 2.77 S 6.48
3-Methylthio-1,4,5-triphenyl-2-azabicyclo- [3.1.0]hex-3-en-2-spiro-1'-pyrrolidinium-tetra- fluorborat (15b)	87	—	196—197 (Methanol)	[C ₂₈ H ₂₈ NS]BF ₄ (497.4) Ber. C 67.61 H 5.67 N 2.82 S 6.45 Gef. C 67.76 H 5.72 N 2.72 S 6.47
3-Methylthio-1,4,5-triphenyl-2-azabicyclo- [3.1.0]hex-3-en-2-spiro-1'-pyrrolidinium-jodid (15c)	—	69	161—162 (Methanol/ Äther 10:1)	[C ₂₈ H ₂₈ NS]J (537.5) Ber. C 62.57 H 5.25 N 2.61 J 23.61 Gef. C 62.17 H 5.72 N 2.65 J 23.65
3-Äthylthio-1,4,5-triphenyl-2-azabicyclo hex-3-en-2-spiro-4'-morpholinium-tetrafluorborat (15d)	78	—	180—181 (Äthanol)	[C ₂₉ H ₃₀ NOS]BF ₄ (527.4) Ber. C 66.04 H 5.73 N 2.66 S 6.08 Gef. C 66.41 H 6.04 N 2.65 S 6.28
3-Äthylthio-1,4,5-triphenylbicyclo[3.1.0]hex-3- en-2-spiro-4'-morpholinium-jodid (15e)	—	79	132—133 (Äthanol)	[C ₂₉ H ₃₀ NOS]J (567.5) Ber. C 61.37 H 5.33 N 2.47 J 22.36 Gef. C 61.14 H 5.43 N 2.43 J 22.50
6-Methyl-3-methylthio-1,4,5-triphenyl-2-azabicyclo- [3.1.0]hex-3-en-2-spiro-4'-morpholinium- jodid (27)	—	81	136—137 (Äthanol)	[C ₂₉ H ₃₀ NOS]J (567.5) Ber. C 61.37 H 5.33 N 2.49 S 5.65 Gef. C 61.15 H 5.58 N 2.71 S 5.64
15-Äthylthio-13,14-diphenyl-16-azatricyclo- [10.4.0.0.1,13]hexadec-14-en-16-spiro-1'- morpholinium-tetrafluorborat (29)	67	—	198—199 (Äthanol)	[C ₃₃ H ₄₄ NOS]BF ₄ (589.6) Ber. C 67.22 H 7.52 Gef. C 67.61 H 7.28

*) A = Methode B, 2a.

B = Methode B, 2b.

Tab. 4. Spektroskopische Daten der alkylierten Betaine **15**, **27**, **29** (α, β = Pyrrolidinprotonen)

	IR (KBr) (cm^{-1})	UV (Acetonitril)		1H-NMR (CDCl_3 , TMS_{ext})
		λ_{max}	$\log \epsilon$	
15a	1490,	246 (4.14),		$\tau = 2.20\text{--}2.87$ ppm (m, 10H, Ph), 2.95 (s, 5H, Ph), 5.30–6.60 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.05–8.40 (m, 7H, $\text{CH}_2(\beta)$ + SCH_2 + $\text{CH}_2\text{-AB}$), 8.87 (t, 3H, $J = 7$ Hz, CH_3), 8.95–9.85 (m, 1H, $\text{CH}_2(\beta)$)
	1440,	290 nm (sh)		
	1000			
15b	1490,	246 (4.14),		$\tau^* = 2.50\text{--}3.30$ ppm (m, 10H, Ph), 3.37 (s, 5H, Ph), 5.70–7.05 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.58 (d, 1H, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$), 7.83–8.80 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$ + $\text{CH}_2\text{-AB}$), 7.80 (s, 3H, SCH_3), 9.05–9.95 (m, 1H, $\text{CH}_2(\beta)$)
	1440,	290 nm (sh)		
	1000			
15c	1490,	246 (4.18),		$\tau = 2.10\text{--}2.83$ ppm (m, 10H, Ph), 2.97 (s, 5H, Ph), 5.10–6.40 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.10, 7.30 (d, je 1H, $J = 6$ Hz, $\text{CH}_2\text{-AB}$), 7.73 (s, 3H, SCH_3), 7.37–8.30 (m, 3H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.90–9.85 (m, 1H, $\text{CH}_2(\beta)$)
	1440	290 nm (sh)		
15d	1490,	255 nm (4.13)		$\tau = 1.90\text{--}2.80$ ppm (m, 15H, Ph), 5.30–6.50 (m, 7H, $\text{OCH}_2/\text{NCH}_2$), 6.90–7.80 (m, 5H, $\text{NCH}_2/\text{SCH}_2/\text{CH}_2\text{-AB}$), 8.97 (t, 3H, $J = 7$ Hz, CH_3)
	1440,			
	1000			
15e	1490,	245 nm (4.17)		$\tau = 1.60\text{--}2.80$ ppm (m, 15H, Ph), 5.13–6.18 (m, 7H, $\text{OCH}_2/\text{NCH}_2$), 6.80–7.60 (m, 5H, $\text{NCH}_2/\text{SCH}_2/\text{CH}_2\text{-AB}$), 8.97 (t, 3H, $J = 7$ Hz, CH_3)
	1440			
27	1490,	245 nm (4.38)		$\tau = 1.30\text{--}3.05$ ppm (m, 15H, Ph), 4.00–6.05 (m, 8H, $\text{OCH}_2/\text{NCH}_2$), 6.95 (q, 1H, $J = 7$ Hz, 6-H), 7.70 (s, 3H, SCH_3), 8.05 (d, 3H, $J = 7$ Hz, CH_3)
	1440			
29	1490,	244 nm (3.90)		$\tau = 2.45\text{--}2.95$ ppm (m, 10H, Ph), 4.55–6.20 (m, 8H, $\text{OCH}_2/\text{NCH}_2$), 6.95–8.10 (m, 26H, CH_2/CH_3)
	1440			

*) Wurde aus Löslichkeitsgründen in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (TMS_{int}) gemessen.

Tab. 5. 2,4-Pentadienthioamide **31**

Verbindung	Schmp. (°C)	Analyse
2,3,4-Triphenyl-2,4-pentadienthioamidothiopyrrolid (31a)	163–165 (Äthanol)	C ₂₇ H ₂₅ NS (395.6) Ber. C 81.98 H 6.37 N 3.54 S 8.11 Gef. C 81.70 H 6.29 N 3.59 S 8.08
2,3,4-Triphenyl-2,4-pentadienthioamorpholid (31b)	163–164 (Äthanol)	C ₂₇ H ₂₅ NOS (411.6) Ber. C 78.80 H 6.12 N 3.40 S 7.79 Gef. C 79.36 H 6.18 N 3.38 S 7.77
2,3,4-Triphenyl-2,4-hexadienthioamidothiopyrrolid (31d) ^a	141–143 (n-Hexan)	C ₂₈ H ₂₇ NS (409.6) Ber. C 82.11 H 6.64 N 3.42 S 7.83 Gef. C 81.09 H 6.34 N 3.52 S 7.94
2,3,4-Triphenyl-2,4-hexadienthioamorpholid (31e) ^a	149–151 (n-Hexan)	C ₂₈ H ₂₇ NOS (425.6) Ber. C 79.02 H 6.39 N 3.29 S 7.53 Gef. C 79.13 H 6.61 N 3.26 S 7.56
N,N-Dimethyl-2,3,4-triphenyl-2,4-hexadienthioamid (31f) ^a	Harz, DC-ein- heitlich	C ₂₆ H ₂₅ NS Ber. 183.1747 Gef. 183.1725 (massenspektrometrisch)
2,3-Diphenyl-2,4-hexadienthioamidothiopyrrolid (31g) ^b	141–142 (n-Hexan)	C ₂₂ H ₂₃ NS (333.5) Ber. C 79.24 H 6.95 N 4.20 S 9.61 Gef. C 78.75 H 6.86 N 4.19 S 9.73
2,3-Diphenyl-2,4-heptadienthioamidothiopyrrolid (31h) ^c	116–117 (n-Hexan)	C ₂₃ H ₂₅ NS (347.5) Ber. C 79.49 H 7.25 N 4.03 S 9.23 Gef. C 79.81 H 7.06 N 3.96 S 9.20

a) Gemisch von *E,Z*-Isomeren (C^Y=C^δ), Trennung nicht möglich.

b) Man erhält zunächst quantitativ ein Gemisch der *E,Z*-Isomeren, Schmp. 120–122°C. Durch fraktionierte Kristallisation (n-Hexan) wird das schwerer lösliche *E*-Isomere in reiner Form erhalten; farblose Kristalle, Schmp. 141–142°C.

c) Fällt nach der Thermolyse von **8h** ausschließlich in der *E*-Form (bezüglich C^Y=C^δ) an, siehe NMR in Tab. 6.

Tab. 6. Spektroskopische Daten der 2,4-Pentadienthioamide **31** (α, β = Pyrrolidinprotonen)

	IR (KBr) (cm^{-1})	UV (Solvens) λ_{max} , log ϵ	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$)	MS (70 eV)
31a	1590, 1470, 1440	(Acetonitril) 215 (4.19), 245 (4.17), 375 nm (sh)	τ = 2.32–3.22 ppm (m, 15H, Ph), 4.48, 4.75 (d, je 1H, J = 1.5 Hz, Vinyl-H), 6.00 bis 7.18 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 8.07–8.45 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$)	m/e = 395 (14%, M^+), 381 (2%), 362 (100%), 293 (29%), 278 (4%), 215 (6%), 178 (4%), 115 (5%), 103 (4%), 77 (4%)
31b	1590	(Dichlormethan) 220 (4.16), 240 (4.16), 300 (sh), 390 nm (sh)	τ = 2.30–3.15 ppm (m, 15H, Ph), 4.28, 4.63 (d, je 1H, J = 1.5 Hz, Vinyl-H), 5.05 bis 5.55 (m, 1H, OCH_2), 6.00–6.90 (m, 6H, $\text{OCH}_2/\text{NCH}_2$), 7.00–7.50 (m, 1H, NCH_2)	m/e = 411 (10%, M^+), 397 (3%), 378 (100%), 320 (4%), 302 (6%), 293 (26%), 178 (2%), 130 (5%), 103 (2%)
31d	1590, 1480, 1440	(Acetonitril) 215 (4.14), 235 (4.13), 300 nm (sh)	τ = 2.32–3.40 ppm (m, 15H, Ph), 4.23, 4.30 (q, zus. 1H, J = 7 Hz, Vinyl-H), 6.07, 7.78 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 8.13–9.33 (m, 7H, $\text{CH}_2(\beta)$ + CH_3)	—
31e	1590, 1470, 1420	(Acetonitril) 215 (4.17), 265 nm (4.15)	τ = 2.32–3.02 ppm (m, 15H, Ph), 3.98, 4.15 (q, zus. 1H, J = 7 Hz, Vinyl-H), 5.18 bis 5.73 (m, 1H, OCH_2), 6.20–7.68 (m, 7H, $\text{OCH}_2/\text{NCH}_2$), 8.27, 8.32 (d, zus. 3H, J = 7 Hz, CH_3)	—

Tab. 6 (Fortsetzung)

	IR (KBr) (cm^{-1})	UV (Solvens) λ_{max} , $\log \epsilon$	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$)	MS (70 eV)
31f	1590, 1470, 1450	—	$\tau = 2.45\text{--}3.30$ ppm (m, 15H, Ph), 4.10, 4.25 (q, zus. 1H, $J = 7$ Hz, Vinyl-H), 7.00 und 7.05, 7.35 und 7.65 (s, zus. je 3H, NCH_3), 8.40, 8.43 (d, zus. 3H, $J = 7$ Hz, CH_3)	— —
31g	1590, 1470, 1440	(Acetonitril) 270 (4.16), 300 nm (sh)	<i>E</i> -Isomeres: $\tau = 2.60\text{--}3.10$ ppm (m, 10H, Ph), 3.50 (dq, 1H, $J_{\text{AB}} = 15$, $J_{\text{L}} = 2$ Hz, Vinyl-H), 4.43 (dq, 1H, $J_{\text{AB}} = 15$, $J_{\text{BC}} = 7$ Hz, Vinyl-H), 5.77–6.62 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.70–8.05 (m, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.15 (dd, 3H, $J_{\text{BC}} = 7$, $J_{\text{L}} = 2$ Hz, CH_3) <i>Z</i> -Isomeres ^a): $\tau = 2.60\text{--}3.10$ ppm (m, Ph), 3.72 (dq, $J_{\text{AB}} = 10$, $J_{\text{L}} = 2$ Hz, Vinyl-H), 4.20 (dq, $J_{\text{AB}} = 10$, $J_{\text{BC}} = 7$ Hz, Vinyl-H), 5.77–6.62 (m, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.70–8.05 (m, $\text{CH}_2(\beta)$), 8.80 (dd, $J_{\text{BC}} = 7$, $J_{\text{L}} = 2$ Hz, CH_3)	$m/e = 333$ (100%), 318 (40%), 300 (40%), 256 (11%)
31h	1590, 1480, 1440	(Acetonitril) 270 nm (4.17)	$\tau = 2.65\text{--}3.10$ ppm (m, 10H, Ph), 3.50 (d, 1H, $J_{\text{AB}} = 16$ Hz, Vinyl-H), 4.45 (td, 1H, $J_{\text{AB}} = 16$, $J_{\text{BC}} = 7$ Hz, Vinyl-H), 5.80–6.57 (m, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 7.63–8.13 (m, 6H, $\text{CH}_2(\beta) + \text{CH}_2$), 9.05 (t, 3H, $J_{\text{BC}} = 7$ Hz, CH_3)	

^a) Differenzspektrum aus dem Isomerengemisch, Schmp. 120–122°C, daher keine Integration.

freiem Tetrahydrofuran versetzt, wobei das Betain in Lösung geht. Nach 12 h Stehenlassen kristallisieren 0.15 g (23%) Pikrat; tiefgelbe Nadeln, Schmp. 155–156°C (Äther/Tetrahydrofuran).

IR (KBr): 1630, 1610, 1550 (NO), 1310 cm^{-1} (NO). — UV (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 356 (4.18), Ausläufer bis 450 nm. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, TMS_{int}): identisch mit dem NMR-Spektrum von **8b** in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (Tab. 2).

$[\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{NOS}]_6\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ (640.7) Ber. C 61.88 H 4.40 S 5.00
Gef. C 61.27 H 4.28 S 5.02

b) *(2-Morpholino-1,2-diphenylcyclopropyl)phenylthioacetopyrrolidid* (**16a**): 0.41 g (1.0 mmol) **8b** werden mit 1 ml Pyrrolidin 1 h in 5 ml wasserfreiem Chloroform zum Sieden erhitzt. Man zieht das Solvens und den Überschuß Base i. Vak. ab und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol um; 0.26 g (53%) farblose Nadeln, Schmp. 221–222°C.

IR (KBr): 1600, 1450, 1110 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 280 nm (4.15). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{ext}): τ = 2.45–3.30 ppm (m, 15H, Ph), 4.63 (s, 1H, Benzyl-H), 6.10–6.60 (m, 6H, $\text{OCH}_2/\text{NCH}_2$), 6.70–7.20 (m, 4H, NCH_2), 7.32–7.87 (m, 2H, NCH_2), 8.00–8.70 (m, 6H, CH_2 (Pyrrolidin- β -H) + Cyclopropyl-H). — MS (70 eV): m/e = 482 (2%, M^+), 448 (1%), 268 (3%), 278 (100%), 240 (4%), 188 (4%), 115 (5%), 91 (7%).

$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{OS}$ (482.7) Ber. C 77.13 H 7.10 N 5.80 S 6.64
Gef. C 76.85 H 7.11 N 5.64 S 6.80

c) *N-Benzyl(2-morpholino-1,2-diphenylcyclopropyl)phenylthioacetamid* (**16b**): 0.41 g (1.0 mmol) **8b** werden mit 1 ml Benzylamin in 5 ml Chloroform wie in b) umgesetzt. 0.19 g (37%) farblose Kristalle, Schmp. 173–174°C (Äthanol).

IR (KBr): 3440 (NH), 1490, 1110 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 274 nm (3.97). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{ext}): τ = 2.65–3.30 ppm (m, 20H, Ph), 4.13 (s, 1H, Benzyl-H), 5.32–5.82 (m, 2H, Benzyl-H), 6.08–6.38 (m, 4H, OCH_2), 6.45–7.05, 7.20–7.65 (m, je 2H, NCH_2), 8.05, 9.10 (d, J_{AB} = 5.5 Hz, je 1H, CH_2 -AB). — MS (70 eV): m/e = 517 (1%, $\text{M}^+ - 1$), 338 (2%), 312 (12%), 278 (100%), 246 (8%), 241 (9%), 191 (11%), 188 (10%), 115 (10%), 105 (22%), 91 (60%), 77 (19%).

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{OS}$ (518.7) Ber. C 78.73 H 6.61 N 5.40 Gef. C 78.36 H 6.40 N 5.13

2. Reaktion mit Acetylendicarbonester

a) *1,2-Diphenyl-1-cyclopropen* (**18**) und *5-Morpholino-4-phenyl-2,3-thiophendicarbonsäure-dimethylester* (**19**): Zu 0.41 g (1.0 mmol) **8b** in 2 ml wasserfreiem Dichlormethan werden bei Raumtemp. 0.28 g (2.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester getropft, wobei unter Dunkelfärbung stark exotherme Reaktion eintritt. Sofort anschließend wird das Solvens i. Vak. abgezogen und das verbleibende Öl der präparativen DC unterzogen. Cyclohexan als Laufmittel trennt 0.12 g (66%) **18** in Form von farblosen Kristallen vom Schmp. 46–49°C ab. — IR (KBr): 1830 cm^{-1} (Cyclopropen). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{ext}): τ = 2.15–2.90 ppm (m, 10H, Ph), 8.45 (s, 2H, CH_2).

Reaktion von **18** mit 1,3-Diphenylisobenzofuran²⁴⁾ in Benzol gemäß Lit.¹³⁾ ergibt das Addukt **20**, Schmp. 235–236°C (Lit.¹³⁾ 235–236°C).

Man entwickelt das Chromatogramm anschließend zweimal mit Dichlormethan, wodurch eine farblose Substanz abgetrennt wird; 0.26 g (71%) **19**, Schmp. 143–144°C (n-Hexan). — IR (KBr): 1730 (CO), 1590, 1440, 1260 (COC), 760, 680 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 222 (4.20), 339 nm (4.10). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{ext}): τ = 2.45–2.80 ppm (m,

²⁴⁾ A. Guyot und J. Catel, Bull. Soc. Chim. France **35**, 1126 (1906).

5 H, Ph), 6.30, 6.40 (s, je 3H, CO₂CH₃), 6.35–6.65 (m, 4H, OCH₂), 7.05–7.35 (m, 4H, NCH₂). — MS (70 eV): $m/e = 361$ (100%, M⁺), 329 (12%), 270 (17%), 243 (4%).

C₁₈H₁₉NO₅S (361.4) Ber. C 59.82 H 5.30 N 3.87 S 8.87

Gef. C 59.59 H 5.31 N 3.90 S 8.89

b) *9-Phenylbicyclo[6.1.0]non-8-en (23a)*: Die Umsetzung wurde analog zu a) mit 0.42 g (1.0 mmol) **8k** und 0.28 g (2.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester durchgeführt. Man erhielt 0.13 g (17%) farbloses, DC-einheitliches Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte und sich rasch in nicht näher untersuchter Weise zersetzte. — IR (Film): 3080 (CH-Cyclopropen), 1830 (Cyclopropen), 1020 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): $\tau = 2.45$ – 2.90 ppm (m, 5 H, Ph), 7.75–9.35 (m, 13 H, CH₂ + CH).

Weiter isolierte man 0.15 g (43%) **19** vom Schmp. 142–144°C (n-Hexan).

c) *13-Phenylbicyclo[10.1.0]tridec-12-en (23b)*: Die Umsetzung wurde analog zu a) mit 0.47 g (1.0 mmol) **8l** und 0.28 g (2.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester durchgeführt. 0.84 g (33%) farbloses und DC-einheitliches, jedoch unbeständiges Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. — IR (Film): 3080, 1830, 1020 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): $\tau = 2.40$ – 2.85 ppm (m, 5 H, Ph), 7.05–7.35 (m, 2 H, Allyl-H), 7.85–8.90 (m, 19 H, CH₂).

Weiter isolierte man 0.17 g (47%) **19** vom Schmp. 142–144°C (n-Hexan).

d) *Hydrolyse von 19: 5-Morpholino-4-phenyl-3-thiophencarbonsäure (22)*: 0.72 g (2.0 mmol) **19** werden 3 h mit 20 ml gesätt. methanolischer Kalilauge zum Sieden erhitzt. Man gießt anschließend in 100 ml Wasser und neutralisiert mit 2N HCl. Man extrahiert 2mal mit je 10 ml Dichlormethan, schüttelt die organische Phase mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser aus und trocknet sie über Natriumsulfat. Nach Abziehen des Solvens erhält man ein braunes Öl, das durch präparative DC gereinigt wird. Durch Entwicklung mit Dichlormethan/Äther (1:1) isoliert man 0.26 g (52%) farblose Blättchen, Schmp. 183–184°C (n-Hexan/Äther 2:1).

IR (KBr): 2700–2400 (OH-Brücken), 1690 (CO), 1110 cm⁻¹ (COC). — UV (Acetonitril): λ_{\max} (log ϵ) = 235 (4.22), 280 nm (3.57). — ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): $\tau = -5.60$ ppm (s, 1 H, OH), 2.15 (s, 1 H, Thiophen- α -H), 2.85 (s, 5 H, Ph), 6.20–6.55 (m, 4 H, OCH₂), 7.00–7.35 (m, 4 H, NCH₂). — MS (70 eV): $m/e = 289$ (100%, M⁺), 244 (2%), 230 (19%), 213 (9%), 212 (10%), 186 (12%), 185 (10%).

C₁₅H₁₅NO₃S (289.4) Ber. C 62.26 H 5.22 N 4.84 S 11.08

Gef. C 62.96 H 5.19 N 4.91 S 11.08

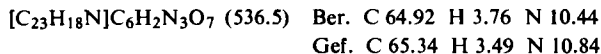
3. Basenreaktion der alkylierten Betaine

a) *Reaktion von 15d mit KOH: 2,4,5-Triphenylpyridin (24)*: 0.52 g (1.0 mmol) **15d** werden 12 h in 20 ml gesätt. methanolischer Kalilauge erhitzt. Man gießt anschließend in 100 ml Wasser, neutralisiert mit 2N HCl und extrahiert dreimal mit je 10 ml Dichlormethan. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Solvens verbleibt ein dunkles Öl, das der SC (50 g Kieselgel, Eluens Benzol) unterworfen wird. Man erhält **24** als farbloses Harz, das durch Digerieren mit Petroläther (50 bis 70°C) zur Kristallisation gebracht werden kann; 0.22 g (71%) farblose Kristalle vom Schmp. 108–109°C (Ligroin).

IR (KBr): 1550, 1320, 900, 800, 700 cm⁻¹. — UV (Acetonitril): λ_{\max} (log ϵ) = 256 (4.20), 306 nm (4.17). — ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{ext.}): $\tau = 1.30$ ppm (s, 1 H, Pyridin- α -H), 1.83 (m, 2 H, *o*-Ph-H), 2.18 (s, 1 H, Pyridin- β -H), 2.83 (mc, 13 H, Ph). — MS (70 eV): $m/e = 307$ (100%, M⁺), 229 (24%), 225 (31%), 153 (25%).

C₂₃H₁₇N (307.4) Ber. C 89.87 H 5.57 N 4.56 Gef. C 89.53 H 5.36 N 4.57

24-Pikrat: Eine siedende Lösung von 0.10 g (0.30 mmol) **24** in 2 ml Äthanol wird mit 1 ml gesätt. Lösung von Pikrinsäure in Äthanol versetzt. Beim Abkühlen kristallisieren 0.09 g (52 %) tiefgelbes Pikrat, Schmp. 182–183°C (Äthanol).

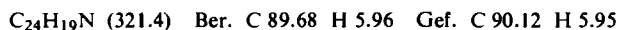


b) *Synthese von 24:* 0.41 g (1.0 mmol) 2,4,5-Triphenylpyrylium-perchlorat (**26**)¹⁶ werden mit 1.00 g Ammoniumacetat innig zerrieben und im Wasserbad langsam auf 80°C erwärmt; die zunächst gelbe Farbe der Schmelze schlägt bald nach braunrot um. Man hält 15 min bei 80°C und fügt 5 ml wasserfreien Eisessig zu. Nach weiteren 15 min bei 80°C wird in 20 ml Eiswasser gegossen, dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung entsäuert, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abziehen des Solvens i. Vak. verbleibende gelbliche Harz wird der präparativen DC mit Dichlormethan als Eluens unterworfen. Man erhält **24** als farbloses Öl, das auf Zugabe von Petroläther (50–70°C) kristallisiert; 0.16 g (51 %), Schmp. 108–109°C (Ligroin). Das Produkt ist nach R_F -Wert, IR-, UV-, und ¹H-NMR mit dem Produkt der Basenreaktion aus a) identisch und ergibt mit Pikrinsäure in Äthanol das gleiche Pikrat vom Schmp. 181–183°C.

c) *Reaktion von 15e mit KOH:* 0.51 g (1.0 mmol) **15e** werden analog zu a) mit methanolischer Kalilauge behandelt, Reaktionsdauer 16 h. Entsprechende Aufarbeitung ergibt 0.12 g (38 %) **24**, Schmp. 108–109°C (Ligroin).

d) *Reaktion von 27 mit KOH:* 3-Methyl-2,4,5-triphenylpyridin (**28**): Die Umsetzung wird analog zu a) mit 0.28 g (0.50 mmol) **27** durchgeführt, Reaktionsdauer 3 h. Entsprechende Aufarbeitung ergibt 0.029 g (18 %) farblose Kristalle vom Schmp. 158–159°C (Petroläther 50–70°C).

IR (KBr): 1565, 1330, 905, 800, 700 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 252 (4.32), 292 nm (3.99). — ¹H-NMR (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$): τ = 1.40 ppm (s, 1 H, Pyridin- α -H), 2.15–3.10 (m, 15 H, Ph), 7.80 (s, 3 H, CH_3). — MS (70 eV): m/e = 322 (66 %, M^+), 321 (100 %), 215 (3 %), 202 (1 %).



e) *Reaktion von 29 mit KOH:* 3,4-Diphenyl-5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-Decahydrocyclo-dodeca-[b]pyridin (**30**): Die Umsetzung wird analog zu a) mit 0.33 g (0.50 mmol) **29** durchgeführt, Reaktionsdauer 3 h. Entsprechende Aufarbeitung ergibt 0.14 g (76 %) farblose Kristalle vom Schmp. 121–122°C (Petroläther 50–70°C).

IR (KBr): 1555, 1440, 760, 700 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 235 (sh), 276 nm (3.78). — ¹H-NMR (CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$): τ = 2.05 ppm (s, 1 H, Pyridin- α -H), 3.05–3.70 (m, 10 H, Ph), 7.30–8.10 (m, 4 H, CH_2 α -ständig zu Pyridin), 8.20–9.40 (m, 16 H, CH_2).



30-Pikrat: Darstellung analog zu **24**-Pikrat a), tiefgelbe Kristalle vom Schmp. 185–186°C (Äthanol).

