

Umsetzung von *N*-(1-Alkynyl)anilinen mit Sulfonylacetylenen

Steffen Kosack und Gerhard Himbert*

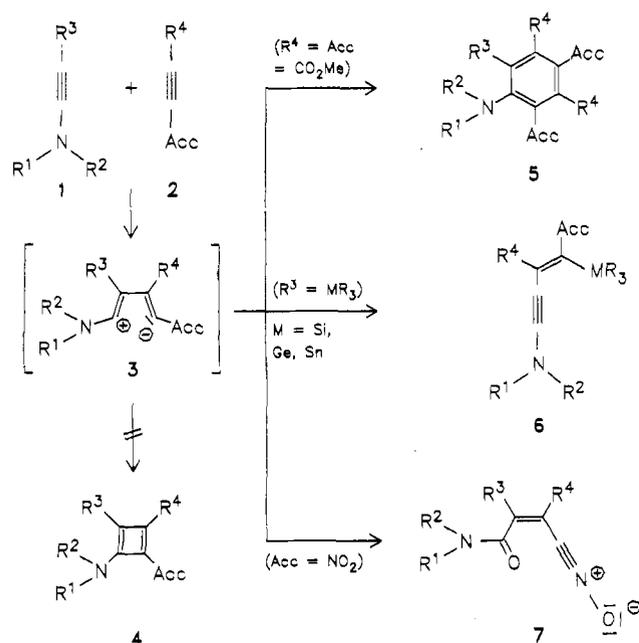
Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 1. September 1986

Die *N*-(1-Alkynyl)aniline **8** reagieren mit den Sulfonylacetylenen **9** unter Bildung der 2-Anilino-5-sulfinylfurane **10**. Der mögliche Mechanismus dieser der Pummerer-Reaktion ähnlichen Umsetzung wird diskutiert.

1-Alkynylamine **1** – kurz Inamine genannt – reagieren mit vielen elektrophilen Olefinen unter [2+2]-Cycloaddition zu Cyclobuten-Derivaten¹⁻⁴, die in der Regel stabil und isolierbar sind, in Ausnahmefällen jedoch auch einer spontanen electrocyclic Ringöffnung zu 1,3-Butadien-abkömmlingen unterliegen können⁵⁻⁷. Oft konkurrieren mit dieser Cycloaddition auch Umsetzungen, die mit der die CC-Doppelbindung aktivierenden Akzeptorgruppe allein oder unter Einbeziehung derselben verlaufen^{1,2,8}. Mit elektrophilen Acetylenen **2** reagieren Inamine **1** jedoch nicht zu Cyclobutadienen **4**, sondern aufgrund anderer Mechanismen zu einer Palette anderer Produkte (s. Schema 1): Das zunächst gebildete Zwitterion **3** (1,4-Dipol) addiert ein zweites Acetylenmolekül zum Benzolderivat **5**^{9,10}, es verschiebt einen metallorganischen Rest ($R^3 = \text{SiR}_3, \text{GeR}_3$ oder SnR_3) unter Ausbildung von Eninaminen **6**¹¹⁻¹⁴) oder im Fall der Aktivierung durch eine Nitrogruppe ($\text{Acc} = \text{NO}_2$) transferiert es intern ein Sauerstoffatom und bildet das Maleinamidnitriloxid **7**¹⁵. Letzteres geschieht, obwohl dort die

Schema 1



Reactions of *N*-(1-Alkynyl)anilines with Sulfonylacetylenes

The *N*-(1-alkynyl)anilines **8** react with sulfonylacetylenes **9** to give the 2-anilino-5-sulfinylfurans **10**. The possible mechanism of this reaction, which is similar to the Pummerer reaction, is discussed.

[2+2]-Cycloaddition zu einem teils sterisch ($R^3 = R^4 = \text{tert-Butyl}$) und einem teils elektronisch (push-pull: NR_2 und NO_2) stabilisierten Cyclobutadien **4** führen könnte. Nur bei der Umsetzung der Inamine mit Dehydrobenzol wird das durch [2+2]-Cycloaddition gebildete Benzocyclobutadien als mögliche Zwischenstufe für die isolierten Produkte diskutiert¹⁶.

In Kenntnis dieser Reaktionen war Skepsis angebracht, als bei der Umsetzung von Inaminen mit Sulfonylacetylenen die Bildung von Cyclobutadienen postuliert wurde^{3,17}.

1. Charakterisierung der Reaktionsprodukte

In der vorliegenden Arbeit wollen wir unsere Ergebnisse darlegen, die wir bei der Umsetzung von *N*-(1-Alkynyl)aminen **8** mit Sulfonylacetylenen **9** erhielten. Wir setzten Inamine mit Arylgruppen am Amin-Stickstoffatom ein, da wir uns hier kristalline Reaktionsprodukte erhofften. Denn bei der Nacharbeit der in Lit.³) beschriebenen Umsetzung von *N,N*-Diethyl-1-propinylamin (**1**: $R^1 = R^2 = \text{Et}$, $R^3 = \text{Me}$) mit Phenyl-1-propinylsulfon erhielten wir wie die Autoren nur ein sehr schwer charakterisierbares Öl mit uncharakteristischen ¹H-NMR-Daten¹⁸.

Andererseits ist der Elektronenreichtum der CC-Dreifachbindung und damit auch ihre Reaktivität gegenüber elektrophilen Partnern stark vermindert, wenn statt einer Dialkylaminogruppe ein Anilinoest am acetylenischen π -System gebunden ist. Inaniline **8a-c** reagieren rasch nur mit solchen (Arylsulfonyl)- bzw. (Alkylsulfonyl)acetylenen **9**, die keine weiteren Substituenten am Acetylenbaustein tragen (s. **9a-e**; $R^4 = \text{H}$ bzw. D). Sind dagegen am Acetylen Alkyl- bzw. Arylreste ($R^4 = \text{Me}$ bzw. Ph) gebunden, verlaufen die Umsetzungen so träge, daß eine präparative Anwendung stark erschwert ist; es sei denn, die aktivierende Rolle der Sulfonylgruppe wird durch starke Akzeptorgruppen, wie in unserem Beispiel durch den Trifluormethylrest, verstärkt (s. **9f**, $R^4 = \text{Ph}$; $R^5 = \text{CF}_3$). So erhielten wir tatsächlich bei den Umsetzungen der Inaniline **8a-c** mit den Sulfonylacetylenen **9a-f** kristalline 1:1-Addukte (Ausnahme: die Umsetzung **8a** + **9a** lieferte **10a**, das bisher nur als Rohöl charakterisiert wurde) des gleichen Bautyps¹⁹). Daß es sich dabei um 1:1-Addukte handelte, erkannte man an den elementaranalytischen Daten (s. Tab. 2); daß der gleiche Bau-

Tab. 1. IR- und ¹H-NMR-Daten der Furanderivate 10, 11 und 12 (im Anhang MS- und ¹³C-NMR-Daten einiger Beispiele)

Furan	IR (Film bzw. KBr)				NCH ₃ /4-H	¹ H-NMR (CDCl ₃ ; δ-Werte) Andere Signale ^{b)}
	C=C-Bereich		S=O-Bereich ^{a)}			
10a	1640 m, br 1597 s 1580 m	1492 s 1476 m	1147 m 1138 Sh	1085 m 1045 m [*])	3.12/6.58	1.71 (s; 3H, Furan-3-CH ₃), 6.4–7.8 (m; 10H, Aryl-H)
10b	1625 m, br 1595 s 1576 m	1488 s, br 1465 m	1137 m 1115 m	1080 m 1041 s [*])	3.21/6.61	1.76 (s; 3H, Furan-3-CH ₃), 2.42 (s; 3H, Aryl-CH ₃), 6.59–6.63 („d“; 2H), 6.80–6.88 („t“; 1H), 7.14–7.34 (m; 4H), 7.59 („AA“; J _{AB} ≈ 8 Hz; 2H)
10c	1611 m 1592 s 1578 m	1510 m 1492 s, br	1121 m, br 1110 m 1098 m	1080 m 1070 m 1048 s [*])	3.16/7.09	6.61–6.64 („d“; 2H), 6.79–6.86 („t“; 1H), 7.1–7.8 (m; 12H, Aryl-H)
10d	1616 m 1592 s 1578 Sh	1511 Sh 1488 s, br	1115 m 1080 s 1045 s [*])		3.17/7.04	2.42 (s; 3H, Aryl-CH ₃), 6.61–6.66 („d“; 2H), 6.80–6.87 („t“; 1H), 7.1–7.4 (m; 9H, Aryl-H) 7.61–7.65 („AA“; 2H)
10e	1616 m 1592 s 1578 m	1490 s, br	1101 m 1080 s 1048 vs [*])		3.18/[7.04] ^{c)}	2.44 (s; 3H, Aryl-CH ₃), 6.62–6.67 („d“; 2H), 6.81–6.88 („t“; 1H), 7.1–7.4 (m; 9H, Aryl-H), 7.61–7.65 („AA“; 2H)
10f	1615 m 1591 s 1575 m	1490 s, br 1463 m	1105 s 1089 m 1070 vs	1061 s 1042s [*]) 1025 m	3.22/6.87	2.30 (s; 3H, Aryl- <i>p</i> -CH ₃), 2.55 (s; 6H, Aryl- <i>o</i> -CH ₃), 6.67–6.72 („d“; 2H), 6.80–6.88 („t“; 1H), 6.90 (s; 2H, Aryl-H des Mesitylrestes), 7.1–7.4 (m; 10H, Aryl-H)
10g	1620 m, br 1593 s 1575 m	1506 Sh 1494 vs	1118 m 1094 m 1069 m	1059 m 1038 s [*])	3.30/7.08	4.35–4.51 (AB, J = 12.5 Hz; 2H, CH ₂ SO), 6.74–6.80 („d“; 2H), 6.87–6.95 („t“; 1H), 7.2–7.4 (m; 12H, Aryl-H)
10h	1610 m 1581 vs, br	1606 m 1482 vs, br	1101 m 1080 s	1042 s [*]) 1030 Sh	–/7.01	2.42 (s; 3H, Aryl-CH ₃), 6.9–7.4 (m; 17H, Aryl-H), 7.57–7.61 („AA“; 2H)
10i	1611 m 1591 vs 1583 s	1569 m 1536 m, br 1495 vs, br	1139 vs 1128 Sh 1072 vs [*])		3.36/–	6.8–7.4 (m; 15H, Aryl-H)
11d	1619 m, br 1595 s 1579 m	1509 m 1494 vs	1114 m, br 1091 m 1078 m	1336 s ^{d)} 1327 vs 1161 s 1141 s	3.21/7.46	2.43 (s; 3H, Aryl-CH ₃), 6.65–6.69 („d“; 2H), 6.82–6.89 („t“; 1H), 7.1–7.4 (m; 12H, Aryl-H), 7.87–7.91 („AA“-Teil; 2H)
11i	1604 m 1589 s 1567 m 1537 m 1496 s		1116 m 1103 s 1088 m	1392 s ^{d)} 1380 vs 1231 s 1210 vs 1198 s	3.40/–	6.6–7.4 (m; 15H, Aryl-H)
12d	1617 m, br 1594 s 1578 m	1510 m 1493 s 1489 Sh	1115 m 1098 s	1076 m 1053 w	3.23/7.03	2.30 (s; 3H, Aryl-CH ₃), 6.70–6.77 („d“; 2H), 6.83–6.88 („t“; 1H), 7.06–7.33 (m; 9H, Aryl-H), 7.41–7.47 („AA“; 2H)

^{a)} Die Absorption, die wir bei unseren Produkten direkt der S=O-Valenzschwingung zuordnen, ist mit ^{*}) markiert²⁰⁾. – ^{b)} Der Signalebereich der aromatischen Protonen ist meist deutlich untergliedert: δ ≈ 6.7 (doublettähnliches Signal „d“, 2H, *o*-Anilin-H); ≈ 6.9 (triplettähnliches Signal „t“, 1H, *p*-Anilin-H); ≈ 7.6 (doublettähnliches Signal „AA“; Teil eines AA'BB'-Spektrums; 2H, *o*-H von Tolylsulfinyl; 7.1–7.4 (Absorptionsbereich der übrigen Aryl-H). – ^{c)} Integration dieses Signals zeigt, daß Probe aus 10d und 10e im Verhältnis 1:4 besteht. – ^{d)} Absorptionen der durch Oxidation erhaltenen SO₂-Gruppen.

Anhang: MS- und ¹³C-NMR-Daten

A) MS (70 eV): **10d**: *m/z* = 403 (6%, M⁺ + O, **10d** bereits teilweise zu **11d** oxidiert?), 387 (6, M⁺), 372 (44, M – CH₃), 264 (85, M – Toly – S), 249 (50), 220 (100, M – CO – Toly – SO), 139 (19, Toly – SO), 134 (22, CONMePh), 123 (40), 106 (29), 103 (35), 102 (81, PhCCH), 91 (35), 77 (79). – **10i**: *m/z* = 441 (1%, M⁺), 425 (2), 373 (24), 372 (100, M – CF₃), 356 (12), 340 (13), 296 (16, M – CO – SOCF₃), 178 (31, PhCCPh), 134 (13, CONMePh), 121 (10), 106 (12), 77 (23), 69 (4). – **11i**: *m/z* = 458 (19%, M + 1), 457 (71, M⁺), 340 (9), 325 (16), 324 (53, M – CF₃SO₂), 297 (25), 296 (100, M – CO – CF₃SO₂), 218 (16), 178 (61, PhCCPh), 134 (13, CONMePh), 106 (16), 105 (24), 77 (45), 69 (4).

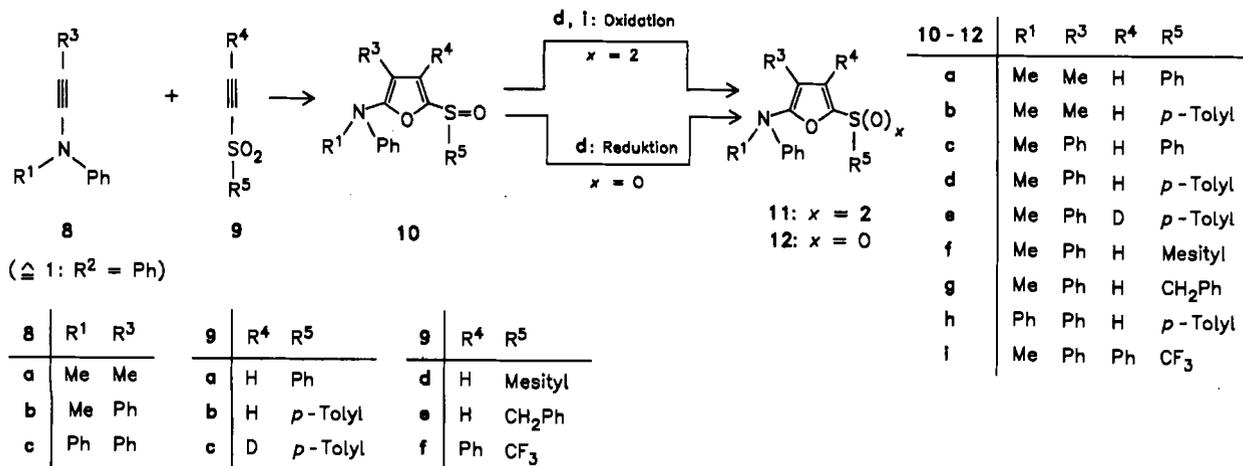
B) ¹³C-NMR (CDCl₃): **10b**: δ = 9.73 (q, Furan-CH₃), 21.45 (q, Aryl-CH₃), 37.90 (q, NCH₃), 110.75 (s; C-3), 120.29 (d, J = 177 Hz; C-4), [114.23, 119.67, 124.91, 129.01, 129.86 (J = 157–164 Hz; CH der beiden Arylringe)], [138.00, 141.56, 145.93, 147.13, 153.67 (5s; 3 *ipso*-C Aryl, C-5 und C-2 Furan)]. – **10d**: δ = 21.50 (q; Aryl-CH₃), 38.00 (q; NCH₃), 116.02 (s; C-3), 116.89 (d, J = 178 Hz; C-4), [114.61, 120.18, 125.06, 126.45, 127.43, 128.74, 129.06, 130.01 (8d; J = 159–162 Hz; CH der beiden Arylringe)], [130.70, 138.27, 141.86, 145.70, 148.74, 152.52 (6s; 4 *ipso*-C Aryl, C-5 und C-2 Furan)]. – **10i**: δ = 38.84 (q; NCH₃), 111.99 (s; C-3), 122.10 (s; C-4), 143.29, 144.81, 156.59 (3s; *ipso*-C, C-5, C-3), 118.73 (d; Anilin-*o*-C), übrige Signale zwischen 122.7–130.3. – **11d**: δ = 21.67 (q; Aryl-CH₃), 38.08 (q; NCH₃), 116.41 (s; C-3), 118.76 (d, J = 181 Hz; C-4), [115.23, 120.88, 126.80, 127.89, 128.13, 129.01, 129.39, 130.25 (8d, J = 159–165 Hz; CH der drei Arylringe)], [130.61, 137.67, 145.01, 145.75, 144.85, 152.81 (6s; 4 *ipso*-C Aryl C-5 und C-2 Furan)].

typ vorlag, ließ sich aus der Ähnlichkeit der spektroskopischen Daten (s. Tab. 1) ableiten.

Erste Hinweise zur Konstitution der von uns isolierten 1:1-Addukte **10a**–**i** lieferten die IR-Spektren: Das Fehlen intensiver Absorptionen um 1350 und 1150 cm⁻¹ verrät die

Abwesenheit von Sulfonylgruppierungen. Da aber auch im Dreifachbindungsbereich keine Absorptionen mehr vorlagen, mußte gefolgert werden, daß bei der Umsetzung beide Dreifachbindungen und die Sulfongruppierung beteiligt waren. Die übrigen IR-Daten lassen sich ebenfalls sehr gut mit

Schema 2



der 2-Amino-5-sulfinylfuran-Struktur vereinbaren (s. Exp. Teil). Mit der NMR-Spektroskopie erweist es sich nun, daß die präparative Einschränkung auf unsubstituierte Sulfonylacetylene **9** (R⁴ = H bzw. D) einen hilfreichen Aspekt enthält. Der Wasserstoff stellt, da er direkt an einem „mitreagierenden“ C-Atom gebunden ist, eine brauchbare Sonde für das Reaktionsgeschehen dar. Im ¹H-NMR-Spektrum verursacht das Proton ein Signal bei $\delta = 6.58 - 7.09$, das als scharfes, intensives Singulett in der Regel leicht erkannt werden kann, obwohl es sich innerhalb des Absorptionsbereiches der aromatischen Protonen befindet.

Eine unzweideutige Zuordnung dieses Signals gelang uns in einem Fall durch Einsetzen des deuterierten Acetylen **9c**; durch dessen Umsetzung mit dem Inamin **8b** erhielten wir das Furanderivat **8e**, das sich von **8d** nur durch seinen hohen Deuteriumanteil in Furan-4-Position ($\approx 80\%$) unterscheidet (bzw. wir haben ein Gemisch von **8e** und **8d** im Verhältnis 4:1). Demzufolge ist im ¹H-NMR-Spektrum das Singulett bei $\delta = 7.04$ entsprechend in seiner Intensität herabgesetzt. In den exemplarischen ¹³C-NMR-Spektren von **10b** und **10d** taucht jeweils ein Dublett bei $\delta = 120.29$ bzw. 116.89 mit $J = 177$ bzw. 178 Hz auf. Chemische Verschiebung²¹⁾ und Kopplungskonstante²²⁾ sind mit einer Furan-(β -HC)-Position in Übereinstimmung zu bringen, wenn in α -Position eine elektronenziehende Gruppe steht²³⁾.

Daß auch das eine Addukt, das aus der Umsetzung des einzigen substituierten Alkynylsulfons **9f** mit dem Inamin **8b** erhalten wurde, die entsprechende Sulfinylfuran-Struktur besitzt, beweist die Ähnlichkeit seiner spektroskopischen Daten mit denen der anderen Addukte. Wenn auch die IR-Absorption der SO-Gruppe – verständlicherweise – bei etwas anderer Wellenzahl erfolgt (1072 cm^{-1}), so sind die massenspektroskopische Fragmentierung und auch das ¹³C-NMR-Spektrum mit der Furanstruktur **10i** in Harmonie (s. Anhang zu Tab. 1).

Die Struktur der Furane **10** wird im übrigen auch durch Reaktionen bestätigt: So durch die Oxidation von **10d** und **i** zu den entsprechenden Sulfonylfuranen **11d** und **i** und durch eine Desoxygenierungsreaktion von **10d**, die zum (To-

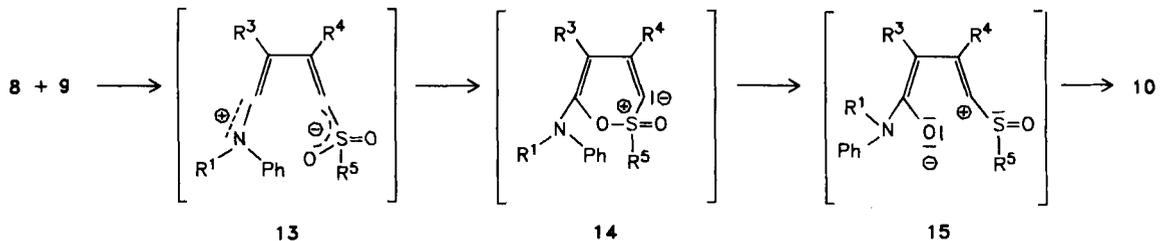
lythio)furan **12d** führt. Charakteristisch ist dabei, daß im IR-Spektrum der drei Produkte die „Sulfoxidbanden“ (≈ 1050 bzw. 1070 cm^{-1}) verschwunden sind und daß bei den Oxidationsprodukten **11** nun mehrere starke Absorptionen auftauchen, die man der SO₂-Gruppe zuordnet (s. Tab. 1). Hydrolyseversuche in saurem Medium haben bisher nur zur weitgehenden Zerstörung der Furane **10** geführt. (Im exp. Teil ist die Hydrolyse von **10d** mit Salzsäure beschrieben.) Im basischen Medium sind die Furane **10** relativ stabil.

2) Zum Mechanismus der Bildung von **10**²⁴⁾

Wir setzen voraus, daß die hier betrachtete Umsetzung in Analogie zu vielen anderen Reaktionen der Inamine mit elektrophilen π -Systemen durch einen nucleophilen Angriff des Inamin- β -C-Atoms auf das β -C-Atom des ungesättigten Sulfons eingeleitet wird^{1,9-15)}. Das dabei entstehende Zwitterion **13** sollte in Anbetracht der sehr guten Delokalisationsmöglichkeiten der Ladungen eine gewisse Existenzberechtigung besitzen. Ein gewisser intramolekularer Ladungsausgleich kann sich nun anschließen, nicht etwa durch eine C/C-Verknüpfung (\rightarrow Cyclobutadienbildung!), sondern durch eine Verknüpfung eines Sulfonsauerstoffatoms mit dem Vinylkation, wobei das cyclische Oxo-oxy-sulfoniumylid **14** entsteht²⁴⁾. Dieser ylidische Heterocyclus könnte nun im Sinne einer Pummerer-Reaktion^{25a)} zum Furan **10** reagieren; dabei sollte sich zunächst die S–O-Einfachbindung öffnen. Von den vielen möglichen, in der Elektronenverteilung unterschiedlichen Schreibweisen für das so erhaltene acyclische Teilchen sei nur **15** angegeben, das die Bildung von **10** am einfachsten illustrieren kann: Angriff des „Alkoholat“-Sauerstoffatoms am gegenüberliegenden stark positivierten C-Atom liefert in direkter Weise das heteroaromatische System mit einer Sulfoxidgruppierung in α -Position.

Es scheint sich bei der Umsetzung **8** + **9** \rightarrow **10** um eine sehr generelle Möglichkeit zu handeln, die in einem weiten Bereich unabhängig von der Art der Substituenten R¹ – R⁵¹⁸⁾ ist. Der vorgeschlagene Mechanismus trägt den Beobachtungen Rechnung, daß der Acetylenrest R⁴ einen größeren

Schema 3



Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt als der Sulfonylrest R^5 . Letzterer kann dabei ein Aryl- (**9a–d**) oder ein Alkylrest (**9e, f**) sein, er kann sterisch sehr aufwendig (**9d**) oder aber recht klein sein (**9f**), die Umsetzung verläuft stets nach dem vorgegebenen Schema. Den Benzylrest hatten wir verwendet (**9e**), um eventuell die Existenz der cyclischen Oxosulfoniumstufe **14** nachweisen zu können. **14** mit $R^5 =$ Benzyl hätte alle Voraussetzungen, um eine Stevens- oder eine Sommelet-Hauser-Reaktion²⁵⁾ einzugehen. Es findet jedoch auch hier nur „Pummerer-Umlagerung“ unter Bildung von **10g** statt.

Zum Abschluß dieser Betrachtung soll auf die Ähnlichkeit dieser Umsetzung mit der in der Einleitung erwähnten Reaktion eines Inamins mit einem Nitroacetylenderivat hingewiesen werden (s. Schema 1). Man könnte dort einen ähnlichen Weg vorschlagen. Nucleophiler Angriff, Bildung des cyclischen Ylids **14** (N statt SR^5) und N/O-Spaltung zur offenkettigen Verbindung. Diese zu **15** analoge Verbindung **7** ist stabil und isolierbar, da es sich um das Carbamoylacrylnitriloxid handelt, das man aus **15** (N statt SR^5) durch Elektronenverschiebungen leicht formulieren kann.

Wir danken Frau *M. Alester* für die Anfertigung der Elementaranalysen und einiger IR-Spektren, Frau *H. Ruzek* für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren und einiger 200-MHz- 1H -NMR-Spektren sowie Herrn *R. Breuer* für die Mitarbeit an diesem Projekt im Rahmen seiner studentischen Fortgeschrittenenarbeit. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sei an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung gedankt.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gerät 397 der Fa. Perkin-Elmer; Bandenintensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, Sh = Schulter, br = breit. — 1H -NMR-Spektren: Geräte EM 390 der Fa. Varian (90 MHz) und WP 200 der Fa. Bruker (200 MHz) (jeweils Tetramethylsilan als interner Standard). — ^{13}C -NMR-Spektren: Gerät WP 200 der Fa. Bruker (50,28 MHz). — Massenspektren (70 eV): Gerät Varian MAT 311. — Elementaranalysen: Elementaranalyse 240 der Fa. Perkin-Elmer. — Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte: Gerät FP 5 der Fa. Mettler (Aufheizgeschwindigkeit $2^\circ/min$). — Petrolether: Siedebereich $40–70^\circ C$. — Säulenchromatographische Filtration bzw. Desilylierung: Aluminiumoxid, Aktivität 1, neutral der Fa. Macherey Nagel bzw. Kieselgel der Fa. Woelm (0,05–0,2 mm).

1) Ausgangsverbindungen

A) *Inamine*: *N*-Methyl-*N*-(1-propinyl)anilin (**8a**)^{10,26)} und *N*-Methyl-*N*-(phenylethynyl)anilin (**8b**)²⁷⁾ werden nach Literaturvorschrift

hergestellt. *N*-Phenyl-*N*-(phenylethynyl)anilin (**8c**) wird völlig analog gewonnen:

2,2-Dichlor-2,*N,N*-triphenylacetamid: Die Lösung von 101,6 g (0,60 mol) Diphenylamin in 250 ml Benzol wird unter Eiskühlung mit 67,0 g (0,30 mol) 2,2-Dichlor-2-phenylacetylchlorid²⁸⁾ versetzt. Nach 1 h unter Rückfluß und 20 h bei Raumtemp. saugt man das ausgefallene Diphenylammoniumchlorid (19,3 g, 31%) ab. Zur restlosen Entfernung des letzteren schüttelt man die organische Phase zweimal mit je 100 ml Wasser, trocknet anschließend die Benzolphase über Calciumchlorid und entfernt sie i. Vak. Nach Behandeln des verbleibenden grünen Öls mit Ether/Petrolether erhält man 64 g (60%) blaßgrüne Kristalle vom Schmp. $115–116^\circ C$. — IR (KBr): 1672 vs, br cm^{-1} (C=O).

$C_{20}H_{15}Cl_2NO$ (356,3) Ber. C 67,42 H 4,24 N 3,93
Gef. C 67,5 H 4,40 N 3,8

(*E,Z*)-*N*-(1,2-Dichlor-2-phenylvinyl)-*N*-phenylanilin: Die Mischung von 89,1 g (0,25 mol) des vorstehend beschriebenen Amids und 65,6 g (0,25 mol) Triphenylphosphan in 25 ml wasserfreiem Benzol wird 2,5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. setzt man 500 ml Ether zu, saugt das schwerlösliche Triphenylphosphanoxid ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Aus Ethanol erhält man 28 g (33%) farblose Kristalle vom Schmp. $134–135^\circ C$. — IR (KBr): 1593 cm^{-1} s, 1584 vs, br, verästelt, 1480 vs, br (C=C-Bereich).

$C_{20}H_{15}Cl_2N$ (340,3) Ber. C 70,59 H 4,44 N 4,12
Gef. C 70,6 H 4,56 N 4,1

***N*-Phenyl-*N*-(phenylethynyl)anilin (**8c**)**: 21,4 g (60 mmol) des vorstehend beschriebenen Enamins werden in 100 ml Ether gelöst bzw. suspendiert. Diese Mischung wird langsam zu einer auf $-20^\circ C$ abgekühlten Mischung von 63 ml einer 15proz. Butyllithiumlösung (in Hexan) und 40 ml Ether gegeben. Nach Entfernen des Kältebades rührt man 20 h bei Raumtemp., gießt dann auf 300 ml Ether, der mit Eiswasser unterschichtet ist. Die Etherphase wird über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand liefert nach Aufnahme in Petrolether, Kühlen und Anreiben 9,2 g (57%) **8c**; farblose Kristalle vom Schmp. $71–72^\circ C$. — IR (KBr): 2224 s cm^{-1} (C \equiv C).

$C_{20}H_{15}N$ (269,3) Ber. C 89,20 H 5,61 N 5,20
Gef. C 89,2 H 5,80 N 5,2

B) **Sulfonylacetylene**: **9a**²⁹⁾, **9b**²⁹⁾ und **9f**³⁰⁾ sind literaturbekannt. **9c** wird aus **9b** durch Behandeln mit D_2O erhalten, während **9d** analog **9a** und **b** durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)acetylen mit Mesitylsulfonylchlorid mit anschließender Desilylierung dargestellt wird. **9e** wird durch Oxidation des silylierten Inthioethers dargestellt, wobei erst im Anschluß desilyliert wird.

[2H]Ethynyl-*p*-tolylsulfon (**9c**): Nach dreimaliger je zweistündiger Behandlung einer Lösung von 1,0 g **9b** in 10 ml Chloroform mit jeweils 10 ml D_2O , das vorher mit einer katalytischen Menge metallischem Natrium umgesetzt wurde, erhält man **9c** als farblose

kristalline Verbindung vom Schmp. 73–74 °C; die Deuterierung von **9b** gelingt so bis zu 95%. – IR (KBr): 2553 cm^{-1} s ($\equiv\text{CD}$)³¹, 1920 vs ($\text{C}\equiv\text{C}$)³¹, 1588 s ($\text{C}=\text{C}$), 1340 vs, 1154 vs (SO_2); Verunreinigung an **9b**: 3244 ($\equiv\text{CH}$), 2065 ($\text{C}\equiv\text{C}$). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 2.50 (s; 3H, Aryl- CH_3), 7.40, 7.93 (AA'BB'-System, $J_{\text{AB}} \approx 8$ Hz; jc 2H, Toly-H).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{DO}_2\text{S}$ (181.2) Ber. C 59.65 H(D) 5.01
Gef. C 59.0 H 4.54³²; korrig. 5.11

Synthese von Ethinylmesitylsulfon (9d): Eine Mischung von 24.1 g (0.11 mol) Mesitylsulfonylchlorid und 14.7 g (0.11 mol) Aluminiumtrichlorid in 100 ml Dichlormethan wird 15 min heftig gerührt. Diese Mischung wird nach Filtern durch Glaswolle langsam zu einer eisgekühlten Lösung von 17.0 g (0.10 mol) Bis(trimethylsilyl)acetylen in 100 ml Dichlormethan getropft. Nach 18 h Rühren bei Raumtemp. gießt man auf Eiswasser, trennt die organische Phase ab, trocknet sie über Calciumchlorid und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Aus Petrolether erhält man 12.3 g (44%) Mesityl(trimethylsilylethinyl)sulfon; farblose Kristalle vom Schmp. 98–99 °C. – IR (KBr): 2123 cm^{-1} m ($\text{C}\equiv\text{C}$), 845 vs, br (SiMe_3). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 0.23 (s; 9H, SiMe_3), 2.35 (s; 3H, *p*-Me), 2.73 (s; 6H, 2 *o*-Me), 7.00 (s; 2H, Aryl-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{SSi}$ (280.5) Ber. C 59.95 H 7.19 Gef. C 59.9 H 7.16

Das vorstehend beschriebene Acetylen wird durch Kontakt mit Kieselgel desilyliert: Man gibt 11.2 g (40 mmol) auf eine mit 60 g Kieselgel gefüllte Säule und eluiert mit 700 ml Chloroform bei sehr kleiner Tropfgeschwindigkeit. Nach Entfernen des Laufmittels i. Vak. erhält man 6.35 g (76%) **9d**; aus Petrolether farblose Kristalle vom Schmp. 67–68 °C. – IR (KBr): 3255 cm^{-1} s ($\equiv\text{CH}$), 2062 s ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1325 vs, br, 1309 s, 1155 vs, br (SO_2). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 2.31 (s; 3H, *p*-Me), 2.70 (s; 6H, 2 *o*-Me), 3.38 (s; 1H, $\equiv\text{CH}$), 6.97 (s; 2H, Aryl-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (208.3) Ber. C 63.43 H 5.81 Gef. C 63.1 H 5.79

Synthese von Benzylethinylsulfon (9e): Man tropft zu einer Mischung von 125 ml (0.20 mol) einer 15proz. Butyllithiumlösung (in Hexan) und 100 ml wasserfreiem Ether bei –50 °C eine Lösung von 20 g (79 mmol) Benzyl(trichlorvinyl)sulfid³³ in 200 ml Ether. Man entfernt das Kältebad, rührt 3–4 h bei Raumtemp., kühlt wieder auf –50 °C ab und tropft dann innerhalb 10 min eine Lösung von 13 g (0.12 mol) Chlortrimethylsilan in 20 ml Ether zu. Nach 18 h Rühren gibt man das Reaktionsgemisch zu 400 ml Eiswasser, das mit 150 ml Ether überschichtet ist. Nach Abtrennen wird die organische Phase noch einmal mit 200 ml Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft. Man erhält 17 g (98%) Benzyl(trimethylsilylethinyl)sulfid als rotbraunes, übelriechendes Rohöl. Um eine exakte Elementaranalyse und saubere Spektren zu erhalten, werden 1.5 g dieses Rohöls im Kugelrohr destilliert: Man erhält bei 150–165 °C/12 Torr 1.1 g einer blaßgelben, übelriechenden Flüssigkeit. – IR (Film): 2091 cm^{-1} s ($\text{C}\equiv\text{C}$), 883 vs, 843 vs (SiMe_3 -Bereich). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 0.12 (s; 9H, SiMe_3), 3.90 (s; 2H, CH_2Ph), 7.27 (quasi-s; 5H, Aryl-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{SSi}$ (220.4) Ber. C 65.39 H 7.32 Gef. C 65.3 H 7.45

Zu einer Lösung von 15.5 g des vorstehend erhaltenen Rohöls in 150 ml Dichlormethan gibt man unter Eiskühlung langsam eine Lösung von 29.3 g (0.17 mol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 400 ml Dichlormethan: Nach 18 h Rühren bei Raumtemp. wird zweimal mit je 500 ml einer wäßrigen Natriumhydrogencarbonat/Natriumsulfat-Lösung geschüttelt, die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Man erhält 9.2 g (52%) rohes Benzyl(trimethylsilylethinyl)sulfon; 2.5 g dieses Rohöls liefern nach Aufnahme in Petrolether 1.5 g Sulfon; aus Chloroform/Ether/

Petrolether hellbeige Kristalle vom Schmp. 80–81 °C. – IR (KBr): 2123 cm^{-1} w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1325 s, 1159 m, 1150 s, 1129 s (SO_2), 850 vs, br, 807 s (SiMe_3). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 0.19 (s; 9H, SiMe_3), 4.35 (s; 2H, CH_2Ph), 7.42 (quasi-s; 5H, Aryl-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{SSi}$ (252.4) Ber. C 57.10 H 6.39 Gef. C 57.1 H 6.27

6.7 g des vorstehend beschriebenen Rohöls des (Silylethinyl)sulfons werden an 60 g Kieselgel mit 500 ml Chloroform sehr langsam chromatographiert. Man erhält nach Entfernen des Laufmittels i. Vak. und Aufnahme des Rückstands in Petrolether 2.0 g (42%) **9e**; aus Ether/Petrolether farblose Kristalle vom Schmp. 107–108 °C. – IR (KBr): 3240 cm^{-1} s ($\equiv\text{CH}$), 2060 s ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1329 vs, br, 1152 vs, 1130 vs (SO_2). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 3.39 (s; 1H, CH), 4.41 (s; 2H, CH_2Ph), 7.43 (quasi-s; 5H, Aryl-H).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ (180.2) Ber. C 59.99 H 4.48 Gef. C 60.0 H 4.59

2) Synthese und Reaktionen der Sulfinylfurane 10

2-Amino-5-(*R*⁵-sulfinyl)furane 10. – **Allgemeine Vorschrift**: Die Lösung von je 5.0 mmol Inamin **8** und 1-Alkylsulfon **9** in 10 ml Chloroform wird bei Raumtemp. einige Zeit gerührt (Zeitangaben in Tab. 2). Nach Entfernen des Lösungsmittels isoliert man die Furane **10** wie folgt: (A) Man nimmt den Rückstand in wenig Ether auf, kühlt, reibt an und erhält beigefarbene bis farblose, kristalline Verbindungen: **10e** und **10i**. (B) Man filtriert (bzw. chromatographiert mit hoher Tropfgeschwindigkeit) den Rückstand auf einer kleinen Säule (≈ 20 g Al_2O_3 , neutral) mit 150 ml Chloroform/Ether (9:1). Nach Entfernen des Elutionsmittels i. Vak. bringt man wie unter (A) beschrieben zur Kristallisation, evtl. unter Zugabe von wenig Petrolether: **10b**, **c**, **f–h**. (C) **10a** wird lediglich als Rohöl nach Entfernen des Lösungsmittels erhalten und auch charakterisiert; diese Verbindung ist nicht destillierbar und ist bisher auch nicht kristallin erhalten worden.

Oxidation zu den 5-(*R*⁵-Sulfonyl)furanen 11. – **Allgemeine Vorschrift**: Die Lösung von 1.0 g (2.6 bzw. 2.3 mmol) **10d** und **10i** in 10 ml Dichlormethan wird mit einer Lösung von 0.50 g KMnO_4 und 50 mg Benzyltriethylammoniumchlorid in 20 ml Wasser überschichtet und etwa 1 d bei Raumtemp. kräftig durchmischt. Man filtriert, wäscht den Filterkuchen mit 10 ml Dichlormethan nach, trennt die organische Phase ab und schüttelt die wäßrige Phase mit 10 ml Dichlormethan aus. Die vereinigten organischen Extrakte werden zunächst mit einer Lösung von 1 g Hydroxylammoniumchlorid in 10 ml Wasser (Entfernen des verbliebenen Mangandioxids), dann mit 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung behandelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man aus Ether farblose Kristalle von **11d** bzw. **11i**.

2-(Methylphenylamino)-3-phenyl-5-(*p*-tolylsulfonyl)furan (11d): Ausb. 0.37 g (36%); aus Chloroform/Ether farblose Kristalle vom Zers.-P. 137–138 °C. – Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}$ (403.5) Ber. C 71.44 H 5.25 N 3.47
Gef. C 71.0 H 5.37 N 3.5

2-(Methylphenylamino)-3,4-diphenyl-5-[(trifluormethyl)sulfonyl]furan (11i): Ausb. 0.40 g (38%); aus Chloroform/Ether farblose Kristalle vom Zers.-P. 129–131 °C. – Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{NO}_3\text{S}$ (457.5) Ber. C 63.01 H 3.97 N 3.06
Gef. C 63.0 H 4.07 N 3.1

Desoxygenierung von 10d: Eine Mischung von 0.50 g (1.3 mmol) **10d** und 0.70 g (3.0 mmol) Triphenylphosphan in 60 ml Tetrachlormethan wird 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand an 80 g Aluminiumoxid

Tab. 2. Dargestellte Furanderivate 10; Präparative Einzelheiten und Elementaranalysen

...furan (10)	Ausb. (Reakt.-Zeit; Isolierung) ^{a)}	Schmp. ^{b)} (Farbe)	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse		
				C	H	N
3-Methyl-2-(methylphenylamino)-5-(phenylsulfinyl)... (a)	^{c)} (2 h; C)	—	C ₁₈ H ₁₇ NO ₂ S (311.2)	Ber. 69.47 Gef. 67.8 ^{d)}	5.51 5.48	4.50 4.3
3-Methyl-2-(methylphenylamino)-5-(p-tolylsulfinyl)... (b)	55% (20 h; B)	61–62°C (hellbeige)	C ₁₉ H ₁₉ NO ₂ S (325.4)	Ber. 70.13 Gef. 69.7	5.89 5.91	4.30 4.4
2-(Methylphenylamino)-3-phenyl-5-(phenylsulfinyl)... (c)	67% (1 d; B)	114–115°C (hellbeige)	C ₂₃ H ₁₉ NO ₂ S (373.5)	Ber. 73.96 Gef. 73.9	5.13 5.27	3.75 3.7
2-(Methylphenylamino)-3-phenyl-5-(p-tolylsulfinyl)... (d)	64% (20 h; B)	116–117°C (farblos)	C ₂₄ H ₂₁ NO ₂ S (387.5)	Ber. 74.39 Gef. 74.3	5.46 5.51	3.61 3.6
2-(Methylphenylamino)-3-phenyl-5-(p-tolylsulfinyl)[4- ² H]... (e)	38% (18 h; A)	112–113°C (farblos)	C ₂₄ H ₂₀ DNO ₂ S (388.5)	Ber. 74.20 Gef. 74.0	5.71 ^{e)} 5.51 ^{d)}	3.61 3.6
5-(Mesitylsulfinyl)-2-(methylphenylamino)-3-phenyl... (f)	65% (2 d; B)	120–121°C (hellbeige)	C ₂₆ H ₂₃ NO ₂ S (415.6)	Ber. 75.14 Gef. 74.6	6.06 6.17	3.37 3.2
5-(Benzylsulfinyl)-2-(methylphenylamino)-3-phenyl... (g)	40% (21 h; B)	124–125°C (farblos)	C ₂₄ H ₂₁ NO ₂ S (387.5)	Ber. 74.39 Gef. 74.1	5.46 5.47	3.61 3.5
2-(Diphenylamino)-3-phenyl-5-(p-tolylsulfinyl)-... (h)	20% (8 d; B)	93–94°C (hellbeige)	C ₂₅ H ₂₃ NO ₂ S (449.6)	Ber. 77.47 Gef. 77.4	5.16 5.29	3.12 3.1
2-(Methylphenylamino)-3,4-diphenyl-5-[(trifluormethyl)sulfinyl]... (i)	47% (2 d; A)	124–126°C (farblos)	C ₂₄ H ₁₈ F ₃ NO ₂ S (441.5)	Ber. 65.29 Gef. 65.0	4.11 4.19	3.17 3.1

^{a)} Es ist die Dauer der Umsetzung bei Raumtemp. angegeben; danach die Isolierungsmethode: (A) direkte Kristallisation; (B) Kristallisation nach Filtrieren über Al₂O₃-Säule; (C) lediglich Isolierung eines nicht destillierbaren und bisher nicht zur Kristallisation zu bringenden Rohöls; Details s. Exp. Teil. — ^{b)} Schmelzen stets unter Zersetzungserscheinungen. — ^{c)} Ausbeute nicht exakt angebar, da nur ein rotbraunes Rohöl isoliert wurde. — ^{d)} Von diesem Rohöl wurde keine genauere Elementaranalyse erhalten. — ^{e)} Gehalt an (H + D). —

^{f)} Korrektur, da Apparatur nicht zwischen H und D unterscheiden kann: $5.51 \cdot \frac{22}{21} = 5.77$; s. hierzu Fußnote ³²⁾.

mit 800 ml Chloroform/Ether (9:1) chromatographiert. Das in den ersten 400 ml Elutionsmittel enthaltene Substanzgemisch wird nochmals an 25 g Aluminiumoxid mit 100 ml Chloroform/Ether (9:1) chromatographiert. Man erhält so nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufnahme in Petrolether 0.05 g (10%) 2-(Methylphenylamino)-3-phenyl-5-(p-tolylthio)furan (12d); aus Chloroform/Ether farblose Kristalle vom Zers.-P. 108–109°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

C₂₄H₂₁NOS (371.5) Ber. C 77.59 H 5.70 N 3.77
Gef. C 76.4 H 5.73 N 3.6

Hydrolyse von 10d: Zu einer Suspension von 1.0 g (2.6 mmol) 10d in 10 ml Ethanol werden 10 ml 2 N HCl gegeben, worauf eine klare Lösung entsteht. Nach 60 h bei Raumtemp. hat sich ein Öl abgeschieden, das mit Chloroform extrahiert wird. In der verbleibenden wäßrigen Phase isoliert man nach Neutralisation 0.11 g N-Methylanilin, identifiziert durch Vergleich mit einer authentischen Probe. Die Chloroform-Phase wird nach Trocknen über Calciumchlorid i. Vak. eingeengt und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Man erhält 0.20 g eines gelben Öls vom Sdp.-Bereich 130–150°C/1.6 · 10⁻³ Torr, das nach dünnschichtchromatographischen Untersuchungen aus mehreren Verbindungen besteht. Der Destillationsrückstand liefert bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung an 50 g Kieselgel mit 500 ml Chloroform 0.15 g S-(p-Tolyl)-p-toluolthiosulfonat; aus Petrolether hellgelbe Kristalle vom Schmp. 72–73°C (Lit. ³⁴⁾ 75°C).

CAS-Registry-Nummern

8a: 4231-29-2 / 8b: 32907-84-9 / 8c: 105066-10-2 / 9a: 32501-94-3 / 9b: 13894-21-8 / 9c: 105066-11-3 / 9d: 105066-12-4 / 9e: 105066-13-5 / 9f: 52843-77-3 / 10a: 105066-03-3 / 10b: 89438-35-7 / 10c: 89438-34-6 / 10d: 89438-33-5 / 10e: 105066-04-4 / 10f: 105066-05-5 / 10g: 105066-06-6 / 10h: 105066-07-7 / 10i: 105066-08-8 / 11d: 89438-37-9 / 11i: 105066-09-9 / 12d: 89438-36-8 / 2,2-Dichlor-2-phenylacetylchlorid: 4773-36-8 / Diphenylamin: 122-

39-4 / 2,2-Dichlor-2,N,N-triphenylacetamid: 105066-14-6 / (E/Z)-N-(1,2-Dichlor-2-phenylvinyl)-N-phenylanilin: 105066-15-7 / Bis(trimethylsilyl)acetylen: 14630-40-1 / Mesitylsulfonylchlorid: 773-64-8 / Mesityl(trimethylsilylethynyl)sulfon: 105066-16-8 / Benzyl(trichlorovinyl)sulfid: 105066-17-9 / Chlortrimethylsilan: 75-77-4 / Benzyl(trimethylsilylethynyl)sulfid: 105066-18-0 / Benzyl(trimethylsilylethynyl)sulfon: 105066-19-1 / S-(p-Tolyl)-p-toluolthiosulfonat: 2943-42-2

- Zusammenfassung: J. Ficini, *Tetrahedron* **32** (1976) 1448.
- M. L. M. Pennings, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1816; s. auch andere Arbeiten von D. N. R.
- J. J. Eisch, J. E. Galle, L. E. Hallenbeck, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1608.
- J. Ficini, A. Guingant, J. d'Angelo, G. Stork, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 907; s. auch andere Arbeiten von J. F.
- J. Ficini, A. Duréault, G. Revial, A. M. Tourin, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1025.
- G. Desimoni, P. Righetti, G. Tacconi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 856.
- G. Himbert, W. Brunn, *Chem. Ber.* **117** (1984) 642.
- A. T. M. Marcellis, H. C. van der Plas, S. Karkema, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 270; s. auch andere Arbeiten von H. C. v. d. P.
- H. G. Viehe, R. Fuks, R. Reinstein, *Angew. Chem.* **76** (1964) 571; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 581.
- J. Ficini, C. Barbara, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 871.
- G. Himbert, *J. Chem. Res.* **1978**, (S) 104, (M) 1445.
- G. Himbert, *J. Chem. Res.* **1978**, (S) 442, (M) 5240.
- G. Himbert, *J. Chem. Res.* **1979**, (S) 88, (M) 1201.
- Y. Sato, Y. Kobayashi, M. Sugiura, H. Shirai, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 199.
- V. Jäger, H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **82** (1970) 836; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 795.
- J. Ficini, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4143.
- Es wurden nur die ¹H-NMR-Daten des potentiellen Cycloaduktages angegeben; s. Lit. ³⁾.
- Inzwischen besitzen wir einige Hinweise, daß auch N,N-Dialkyl-inamine (1, R¹, R² = Alkyl) mit Sulfonylacetylenen unter Bildung von Furanderivaten [10: N(Alkyl); statt N(R¹)Ph] reagieren, die aber oft zu einer spontanen Folgeisomerisierung tendieren. Diese Reaktivität soll Gegenstand einer zukünftigen Publikation sein.

- ¹⁹⁾ Teilweise bereits publiziert: G. Himbert, S. Kosack, G. Maas, *Angew. Chem.* **96** (1984) 308; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 321.
- ²⁰⁾ Diese Zuordnung ist in Übereinstimmung mit Literaturergebnissen; s. hierzu L. J. Bellamy, *Ultrarot-Spektrum und Chemische Konstitution*, 2. Aufl., S. 268, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 66; F. Barnard, J. Kopf, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2442.
- ²¹⁾ Siehe hierzu E. Breitmaier, W. Voelter, *¹³C-NMR-Spektroskopie, Monographs in Modern Chemistry*, Bd. 5, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- ²²⁾ Siehe hierzu H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1984.
- ²³⁾ Die Struktur der Addukte ist zweifelsfrei belegt durch die Kristallstrukturanalyse von **10d**; s. hierzu das in Fußnote¹⁹⁾ angegebene Literaturzitat.
- ²⁴⁾ Zusammenfassung der Synthese und Reaktivität von Sulfonylen: K. Schank in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. E11/2, S. 1129 ff., Thieme, Stuttgart 1985.
- ²⁵⁾ Zusammenfassungen: ^{25a)} S. Oae, T. Numata, T. Yoshimura in S. Patai, C. J. M. Stirling, *The Chemistry of the Sulphonium-Group*, Part 2, S. 571 ff., John Wiley & Sons, Chichester 1981. — ^{25b)} E. Block in Lit.^{25a)}, S. 673 ff.
- ²⁶⁾ J. Ficini, C. Barbara, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 2787.
- ²⁷⁾ G. Himbert, M. Regitz, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1505.
- ²⁸⁾ A. J. Speziale, L. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 1868.
- ²⁹⁾ S. N. Bhattacharya, B. M. Josiah, D. R. M. Walton, *Organomet. Chem. Synth.* **1** (1970) 145.
- ³⁰⁾ F. Massa, M. Hanack, L. R. Subramanian, *J. Fluor. Chem.* **19** (1982) 601.
- ³¹⁾ Diese Daten sind mit denen anderer deuterierter Acetylene in Übereinstimmung; s. dazu S. Pincha, J. Laulicht, *Infrared Spectra of Labelled Compounds*, S. 96 ff., Academic Press, London 1971.
- ³²⁾ Die Analysenapparatur kann nicht zwischen H und D unterscheiden, deshalb korrigieren wir bei Monodeuterierung den gefundenen Wert wie folgt: [gefundenen Wert · (n + 1) : n], wobei n ≐ Summe (H-Atome + 1 D-Atom).
- ³³⁾ H. Böhme, H. D. Lohmeyer, J. Wickop, *Liebigs Ann. Chem.* **1954**, 51.
- ³⁴⁾ H. Brederock, A. Wagner, H. Beck, R. J. Klein, *Chem. Ber.* **93** (1960) 2736.

[208/86]