

Umsetzungen von Inaminen mit 1,1-Bis(phenylsulfonyl)olefinen

Gerhard Himbert* und Steffen Kosack

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

Eingegangen am 15. Juni 1988

Cycloadditions, 13¹⁾. – Reactions of Ynamines with 1,1-Bis(phenylsulfonyl)olefines

Ynamines **1** and β,β -bis(phenylsulfonyl)styrene (**2**) or 1,1-bis(phenylsulfonyl)ethylene (**5**) react by regioselective [2 + 2] cycloaddition to give the 4,4-bis(phenylsulfonyl)-1-cyclobutenylamines **3** or **6**, respectively. While the former spontaneously form the open-chain butadienes **4a–d** by an electrocyclic ring opening, the latter are stable (**6b–h**) or they isomerize readily at room temperature (**6a**) or after warming (example **6c**) to give 2,4-bis(phenylsulfonyl)-1-cyclobutenylamines **7a** and **c**.

Inamine reagieren mit vielen elektrophilen Olefinen unter Bildung der entsprechenden Cyclobutene²⁾. Daneben sind viele Reaktionen bekannt²⁾, bei denen das inaminische C/C-Dreifachbindungssystem konkurrierend oder sogar ausschließlich mit der die Doppelbindung aktivierenden Acceptorgruppe (z. B. [2 + 2]-Cycloaddition mit Carbonylgruppen) oder unter Einbeziehung derselben reagiert (z. B. Hetero-Diels-Alder-Reaktionen mit α,β -ungesättigten Ketonen oder Bildung cyclischer Nitrone³⁾ bei Einsatz von Nitroolefinen). Die gebildeten Cyclobutene – vor allem jene, die durch Cycloaddition der Inamine mit monoaktivierten Olefinen erhalten wurden – sind meistens stabil, d. h. sie öffnen den Ring nicht (elektrocyclisch) zu 1,3-Butadienderivaten²⁾, nur wenige Ausnahmen sind bekannt⁴⁾. Setzt man jedoch 1,1-disubstituierte Olefine vom Alkylidenmalonsäure-Typ ein, lassen sich die primär gebildeten Cyclobutene nicht isolieren oder nachweisen: sie isomerisieren immer spontan zu 1,3-Butadienderivaten, zu (1-Aminoallyliden)malonsäurederivaten⁵⁾. Wir interessierten uns nun für die Reaktionen von Inaminen mit 1,1-Bis(sulfonyl)olefinen. Die Umsetzung von Inaminen mit Monosulfonylolefinen ist bekannt⁶⁾. Dabei werden in regiospezifischer Weise Cyclobutene erhalten, die bei höheren Temperaturen zu 1,3-Butadienen isomerisieren sollten⁷⁾.

Zunächst synthetisierten wir β,β -Bis(phenylsulfonyl)styrol (**2**) und setzten es mit den Inaminen **1a–d** um. Dabei isolierten wir in guten bis sehr guten Ausbeuten (1:1)-Addukte, denen wir die offenkettige Butadienstrukturen **4a–d** zuordnen.

Das elektrophile Olefin **2** reagiert mit Inaminen analog den Alkylidenmalonsäurederivaten zunächst unter [2 + 2]-Cycloaddition zu nicht faßbaren Cyclobutenen **3**, die spontan zu den 1,3-Butadienen **4** isomerisieren.

Die Struktur der Addukte ist durch analytische und spektroskopische Daten gesichert (s. Experimenteller Teil und Tab. 1): In den IR-Spektren treten breite, intensive Absorptionen um 1500 cm^{-1} für das Doppelbindungssystem auf, die im Fall von **4c** noch von einer Absorption um 1607 cm^{-1} für den disubstituierten Vinylteil begleitet ist. In den ¹H-NMR-Spektren zeigen Absorptionen bei $\delta = 6.39–6.76$, daß Vinylprotonen anwesend sind, deren Charakter zudem durch zusätzliche Kopplungen (**4a**: ⁴J-Kopplung mit der Methylgruppe = 1.2 Hz; **4c**: $J_{AB} = 15.6$ Hz) belegt wird. Verdopplung bzw. breite unstrukturierte Signale für die *N*-Ethylpro-

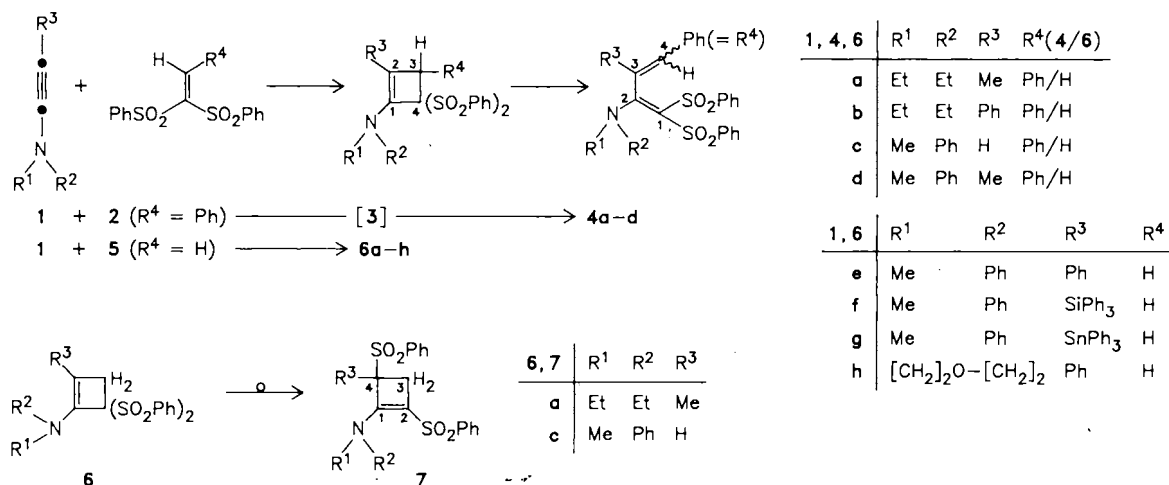
tonen von **4a** und **b** verraten die Konjugation der Aminogruppe mit den beiden Sulfonylgruppen. In den exemplarisch angefertigten ¹³C-NMR-Spektren treten zwei Singulets auf für die beiden „Enamin-Kohlenstoffatome“, eines bei relativ hohem Feld ($\delta = 104–113$), das andere bei sehr tiefem Feld ($\delta = 171–177$). Das endständige (C-4)-Atom absorbiert als Dublett bei $\delta = 140–149$ mit einer für Vinyl-Kohlenstoffatome typischen Kopplungskonstanten von 156–160 Hz. Bei unseren Versuchen entsteht jeweils nur ein Diastereomeres, dem wir die *E*-Konfiguration zuordnen. Im Fall von **4c** ist diese *trans*-Anordnung durch die Größe der Kopplung zwischen den beiden Vinylwasserstoffatomen ($J_{AB} = 15.6$ Hz) belegt. Die bevorzugte Bildung dieses Konfigurationsisomeren wird zudem plausibel, wenn man die sterischen Verhältnisse im vorgelegerten Cyclobuten **3** betrachtet und die Ringöffnung unter sterischen Aspekten betrachtet. Die spektroskopischen Daten der neuen Addukte **4a–d** zeigen große Ähnlichkeit mit denen der früher von uns beschriebenen Addukte von Inaminen mit Benzylidenmalonsäure-diestern und -malodinitrilen⁵⁾.

Die Umsetzung der Inamine **1a–h** mit 1,1-Bis(phenylsulfonyl)ethylen (**5**) liefert ebenfalls in hohen Ausbeuten (1:1)-Addukte, die jedoch im Gegensatz zu den „Benzylidenaddukten“ **4** die Cyclobutenstrukturen **6a–h** besitzen. Sie zeigen keine Tendenz zur elektrocyclischen Ringöffnung und sind meistens stabil und isolierbar. Lediglich eine Isomerisierung unter 1,3-Verschiebung einer Phenylsulfonyl-Gruppe kann sich anschließen. So isomerisiert **6a** bereits teilweise unter den Versuchs- oder Isolierungsbedingungen zum 2,4-Bis(phenylsulfonyl)-1-cyclobutenylamin (**7a**). In Lösung (z. B. Aufnahme von NMR-Spektren) schließt sich rasch die vollständige Isomerisierung **6a** \rightarrow **7a** an. Auch andere Cycloaddukte **6** lassen sich durch Erhitzen in Acetonitril zum entsprechenden Cyclobutenderivat umwandeln, z. B. **6c** \rightarrow **7c**; 70%.

Der Grund für die fehlende Ringöffnungstendenz von **6** (vgl. mit der spontanen Isomerisierung von **3**) ist wahrscheinlich die Methylengruppe und deren Substitutionsgrad ($R^4 = H$ im Fall von **6** bzw. $R^4 = Ph$ im Fall von **3**). Bei Ringöffnung von **6** würde sich zwar die gleiche energiearme Bis(acyl)enamin-Einheit wie bei **4** dazu aber eine energiereichere 1,1-disubstituierte oder sogar eine 1-monosubstituierte ($R^3 = H$) Vinylgruppe bilden. Dieser Energiebetrag scheint hier für das unterschiedliche Verhalten von **3** und **6** verantwortlich zu sein, wobei natürlich auch eine kinetische Destabilisierung von **3** durch die Phenylgruppe eine Rolle spielen kann.

Die treibende Kraft für die Isomerisierung **6** \rightarrow **7** dürfte die Suche nach Konjugationsmöglichkeiten zwischen Donor- und Acceptorgruppe sein. Ähnliche 1,3-Verschiebungen von Wasserstoff- und Halogenatomen sind bei analogen Cyclobutenylaminen bekannt²⁾, die man durch [2 + 2]-Cycloaddition von Inaminen mit monoaktivierten Olefinen erhält, die in der zur Acceptorgruppe geminalen Position Wasserstoff- oder Halogenatome tragen. Im Isomerisierungsprodukt liegt dann eine in β -Position acylierte Enamin-Einheit vor.

Die Struktur der Cycloadditionsprodukte **6a–h** läßt sich durch die spektroskopischen Daten belegen: Intensive IR-Absorptionen



im Bereich 1626–1671 cm⁻¹ in den IR-Spektren von **6a–e** und **6h** deuten auf eine unkonjugierte, gespannte enaminiische Doppelbindung hin. Verglichen mit den entsprechenden Signalen der Butadienderivate **4** liegen die ¹H-NMR-Signale der Aminoalkylprotonen von **6** bei höherem Feld (s. Tabelle 1). Einen sicheren Beleg für die Struktur stellen jedoch die 2H-Singulets im Bereich δ = 2.68–3.20 dar: diese chemische Verschiebung schließt eine Ringöffnung aus, während die magnetische Äquivalenz der beiden Protonen auf eine Spiegelebene in der Molekül-Cyclobutenebene hinweist, und damit eine Beteiligung einer der Sulfonylgruppen an der Cycloaddition (z. B. Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit der O=S–C=C-Gruppierung) ausgeschlossen wird. Dies wird auch durch die Äquivalenz beider Phenyl-Gruppen in den exemplarisch aufgenommenen ¹³C-NMR-Spektren von **6c** und **d** bestätigt. Das ehemals vinyliche Methylenkohlenstoffatom von **5** (δ = 153.82; t, J = 167.8 Hz) absorbiert nun bei δ = 31.57 bzw. 33.74, wobei nun die Kopplungskonstante J = 146 Hz beträgt. Einen weiteren Beleg stellt im ¹³C-NMR-Spektrum von **6c** das Dublett bei δ = 107.67 mit einer Kopplungskonstante von 181.9 Hz dar; diese Daten sind gut mit einer gespannten enaminiischen β-CH-Gruppe im Einklang. Einen ähnlichen sicheren Hinweis beinhaltet auch das ¹H-NMR-Spektrum von **6c**: man beobachtet (selbst im 200-MHz-Spektrum) keine ³J-Kopplung zwischen den Ring-Methylenprotonen (R⁴ = H) und dem vormals inaminischen H-Atom (R³ = H). Diese durch den Interplanar-Winkel bedingte Erniedrigung der Kopplungskonstante von Protonen in einer starren (=CH–CH₂)-Anordnung ist laut Literaturangaben bei Cyclobutengerüsten am größten⁸⁾.

Daß in **7** die Aminogruppe und Sulfonylgruppe in Konjugation stehen und daß ein chirales Zentrum vorhanden ist, erkennt man zumindest daran, daß die IR-Absorption der Doppelbindung zu kleineren Wellenzahlen verschoben wird, daß im ¹H-NMR-Spektrum gehinderte Rotation bei der NEt₂-Gruppe beobachtet wird und daß dabei jeweils beide Aminomethylenprotonen diastereotop werden (AB- und Quartett-Aufspaltung summieren sich zu einem Sextett-ähnlichen Signal). Das wichtigste Indiz für die Aufhebung der Spiegelebene in der Cyclobutenebene (vgl. mit **6**) stellt jedoch das AB-Signal der beiden Ringmethylenprotonen dar; im Falle von **7c** zeigen beide Signalteile noch zusätzlich unterschiedlich starke Kopplungen mit dem benachbarten Proton (R³ = H). Daß der Cyclobutenring intakt geblieben ist, erkennt man bei den ¹³C-NMR-Daten vor allem daran, daß die Ringmethylenkohlenstoffe als Triplets absorbieren in einem Bereich und mit einer Kopplungskonstante, wie sie dies auch in den Spektren von **6** tun.

Wir danken Frau M. Alester und Frau H. Ruzek für die Anfertigung der Elementaranalysen sowie der ¹³C-NMR- und einiger 200-

MHz-¹H-NMR-Spektren. Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: IR-Spektrometer 397 der Fa. Perkin-Elmer; Abkürzungen für die Bandenformen und Bandenintensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit, Sh = Schulter. – ¹H-NMR-Spektren: Gerät Varian EM 390 (90 MHz). ¹³C-NMR-Spektren: Gerät Bruker WP 200 (50.28 MHz). Jeweils TMS als innerer Standard. – Massenspektren: Varian-MAT 311. – Elementaranalysen: Elemental Analyzer 240 der Fa. Perkin-Elmer. – Schmelzpunkte: Mettler FP 5 (Aufheizungsgeschwindigkeit 3°/min). – Der verwendete Petrolether siedete bei 40–70°C.

Ausgangsverbindungen: **1a** war käuflich⁹⁾; die übrigen Inamine werden gemäß den von Ficini¹⁰⁾ gegebenen Vorschriften synthetisiert: **1b–d**¹⁰⁾, **1e**¹¹⁾, **1f**, **g**¹²⁾, **1h**¹³⁾. Die beiden bis(phenylsulfonyl)-substituierten Olefinen sind bekannt (**2**¹⁴⁾ oder käuflich (**5**⁹⁾).

1,1-Bis(phenylsulfonyl)-1,3-butadiene 4, 4,4-Bis(phenylsulfonyl)-1-cyclobutene 6. – **Allgemeine Vorschrift:** Zu einer Lösung von 2.5 mmol der Inamine **1h–h** in 10 ml Chloroform tropft man bei Raumtemp. innerhalb von 10 min eine Lösung von 2.5 mmol **2** (0.96 g) bzw. **5** (0.77 g) in 10 ml Chloroform und rührt 3 h bei Raumtemp. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Aufnahme des Rückstands in Ether (eventuell Zusatz von Petrolether, Kühlen und Anreiben) isoliert man die kristallinen Addukte **4a–d** und **6a–h**. Besonderheit: Bei der Darstellung von **6a** erhält man zunächst ein Rohöl, aus dem nur nach längerem Digerieren in Ether Kristalle zu erhalten sind. Diese scheinen jedoch bereits aus einem Gemisch **6a/7a** zu bestehen, das sich in Lösung relativ rasch vollständig zu **7a** umwandelt (Einzelheiten siehe jeweils bei der Isolierung der Substanzen).

(*E*)-2-(Diethylamino)-3-methyl-4-phenyl-1,1-bis(phenylsulfonyl)-1,3-butadien (**4a**): Ausb. 1.02 g (82%); aus Chloroform/Ether farblose Kristalle mit Schmp. 168–169°C. – IR (KBr): 1515 cm⁻¹ s, br (C=C), 1349 s, 1313 m, 1298 vs, 1286 s, 1129 vs (SO₂-Bereich). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.09, 1.19 (2 t, je 3 H), NCH₂CH₃, 2.20 (d, ⁴J ≈ 1 Hz, 3 H, 3-CH₃), 3.40 (unstrukturiertes breites Signal, 2H, NCH₂), 3.57 (q, angedeutet, 2H, NCH₂), 6.41 (q, ⁴J ≈ 1 Hz, 1H, 4-H), 7.1–8.3 (m, bei δ = 7.5, 8.0, 8.3, breite unstrukturierte Signale, die sich temperaturabhängig verändern und verschieben, zus. 15H, Aryl H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.39, 13.18 (2 q, J = 127.4 Hz, NCH₂CH₃), 19.50 (q, ¹J = 129.0 Hz, ³J = 8.0 Hz,

3-CH₃), 45.35, 50.68 (2 t, $J = 139.5$ Hz, NCH₂), 107.09 (s, C-1), 198 (16), 184 (12), 142 (39), 141 (48) [SO₂Ph], 129 (47), 128 (21), 125 (29), 115 (24), 77 (72), 72 (55).
 131.75 (s, C-3), 140.33 (d, $J = 157.1$ Hz, C-4), 134.96, 145.11, 145.23 C₂₇H₂₉NO₄S₂ (495.6) Ber. C 65.44 H 5.90 N 2.83
 (3 s, ipso-C), 176.56 (s, C-2). — MS (70 eV): m/z (%) = 495 (5) Gef. C 65.1 H 5.92 N 2.8
 [M⁺], 354 (100) [M - SO₂Ph], 213 (15) [M - 2SO₂Ph], 212 (23),

Tab. 1. Einige ausgewählte spektroskopische Daten der Butadiene 4 und der Cyclobutene 6 und 7

4, 6, 7	R ¹	R ²	R ³	IR (KBr) [cm ⁻¹] C=C/ Bereich	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ-Werte) 4: R ³ (Me, H); Vinyl-H 6; 7: R ³ (Me, H); Ring-CH ₂	N-Alkyl ^{a)}	¹³ C-NMR (CDCl ₃ ; δ -Werte) C-1 bis C-4 ^{b)}
4a	Et	Et	Me	1515 s, br	2.20 (d, ⁴ J = 1.2 Hz); 6.41 (q, angedeutet)	1.09, 1.19 (2t, je 3H) ^{c)} 3.40 (u, 2H) ^{c)} 3.57 (q, 2H) ^{c)}	107.09 (s) 176.56 (s) 131.75 (s) 140.33 (d, $J = 157.1$ Hz)
4b	Et	Et	Ph	1508 s, br	— 6.76 (s, 1H)	1.0, 3.0, 3.7 ^{d)}	—
4c	Me	Ph	H	1607 s 1505 vs, br	6.39; 6.83 (AB) [$J = 15.6$ Hz]	3.59 (s, 3H)	104.64 (s) 171.82 (s) 123.61 (d, $J = 157.0$ Hz) 149.47 (d, $J \approx 156$ Hz)
4d	Me	Ph	Me	1497 vs, br	1.84 (s, br, 3H); 6.55 (s, br, 1H)	3.50 (s, 3H)	112.80 (s) 177.31 (s) 132.77 (s) 143.55 (d, $J = 160.4$ Hz)
6a	Et	Et	Me	1664 s 1622 m ^{e)}	1.45 (s, 3H, Me); 2.32 (s, 2H)	1.10 (t, 6H) 3.20 (q, 4H)	136.51 (s) ^{f)} 110.97 (s) 34.56 (t, $J = 142.4$ Hz) 86.93 (s)
6b	Et	Et	Ph	1639 vs verästelt	— 2.80 (s, 2H)	1.17 (t, 6H) 3.30 (q, 4H)	—
6c	Me	Ph	H	1626 s 1590 s 1581 Sh	5.04 (s, 1H); 2.55 (s, 2H)	3.20 (s, 3H)	140.66 (s) 107.67 (d, $J = 181.9$ Hz) 31.57 (t, $J = 146.1$ Hz) 89.02 (d, ³ J = 16.2 Hz)
6d	Me	Ph	Me	1671 s 1595 m 1580 w	1.41 (s, 3H, Me); 2.80 (s, 2H) ^{g)}	2.72 (s, 3H)	134.01 (s) 129.78 (s) 33.74 (t, $J = 145.4$ Hz) 89.02 (s)
6e	Me	Ph	Ph	1650 s 1596 s 1582 m	— 3.20 (s, 2H)	2.93 (s, 3H)	—
6f	Me	Ph	SiPh ₃	1610 s 1590 vs, verästelt	— 2.70 (s, 2H)	3.06 (s, 3H)	—
6g	Me	Ph	SnPh ₃	1608 s 1589 vs 1578 s	— 2.74 (s, 2H)	3.20 (s, 3H)	—
6h	[CH ₂] ₂ -O-[CH ₂] ₂	Ph	Ph	1661 s 631 Sh	— 2.68 (s, 2H)	3.4, 3.8 (2 m, je 4H)	—
7a	Et	Et	Me	1620 vs	1.87 (s, 3H); 2.45; 2.62 (AB, 10.5 Hz, je 1H)	1.09 (t, 6H), 3.2–3.4; 3.8–4.0 (2 sext, je 2H) ^{h)}	149.88 (s) 93.22 (s) 35.61 (t, $J = 144.5$ Hz) 66.68 (s)
7c	Me	Ph	H	1615 vs 1589 vs beide verästelt	4.59 (d, 5.0 Hz, 1H) ⁱ⁾ ; 2.56, 2.94 ^{j)} (AB, 11.0 Hz, je 1H)	3.47 (s, 3H)	144.00 (s) 104.84 (s) 27.52 (t, $J = 148.0$ Hz) 60.05 (d, $J = 153.9$ Hz)

^{a)} ³J-Kopplungskonstante bei N-Et: 7 Hz. — ^{b)} Bezifferung s. Formelbild. — ^{c)} Bei 50°C erkennt man ein (6H)-Singulett und ein (4H)-Singulett; breite Signale; Aufspaltung nur angedeutet. — ^{d)} Drei breite unstrukturierte Signale, die 6H, 2H, 2H beinhalten. — ^{e)} Wir ordnen diese Absorption der bereits vorhandenen isomeren Verbindung 7a zu. — ^{f)} Signale von 7a bereits vorhanden; im gekoppelten Spektrum sind sie bereits intensiver als die von 6a. — ^{g)} Im 200-MHz-Spektrum Aufspaltung erkennbar; Kopplung mit Methylprotonen. — ^{h)} Jeweils Überlagerung eines AB-Signals und eines Quartetts. — ⁱ⁾ Zusätzliche Kopplung $J_{AX} \approx 1.1$ Hz erkennbar. — ^{j)} Signal nochmals zum Dublett aufgespalten, $J_{BX} = 5.0$ Hz.

(*E*)-2-(Diethylamino)-3,4-diphenyl-1,1-bis(phenylsulfonyl)-1,3-butadien (**4b**): Ausb. 0.89 g (64%); aus Chloroform/Petrolether gelbe Kristalle mit Schmp. 131–133°C. — IR (KBr): 1594 cm⁻¹ w, mit breiter Schulter bis 1565, 1508 s, 1495 Sh (Arylring, C=C), 1352 s, 1320 m, 1298 s, 1280 vs, 1131 vs (SO₂-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0, 3.0, 3.7 (3 unstrukturierte Signale, 6H, 2H, 2H, NCH₂CH₃), 6.76 (s, 1H, 4-H), 6.8–7.5 (m, 16H, Aryl-H), 8.0–8.2 (m, 4H, 4 o-H).

C₃₂H₃₁NO₄S₂ (557.7) Ber. C 68.92 H 5.60 N 2.51
Gef. C 68.4 H 5.58 N 2.4

(*E*)-2-(Methylphenylamino)-4-phenyl-1,1-bis(phenylsulfonyl)-1,3-butadien (**4c**): Ausb. 1.15 g (89%); aus Chloroform/Ether hellrote Kristalle mit Schmp. 189–190°C. — IR (KBr): 1607 cm⁻¹ s, 1587 Sh; 1569 m, 1505 vs, br, 1475 Sh (Arylring, C=C), 1355 vs, 1300 s, 1263 vs, 1136 vs, 1127 vs, 1117 vs (SO₂-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.59 (s, 3H, NMe), 6.39, 6.83 (AB-Signal, *J* = 15.6 Hz, je 1H, 3-H, 4-H), 6.85 (m, 2H, *o*-Anilin-H), 7.1–7.5 (m, 14H, Aryl-H), 8.12 (m, 4H, *o*-H von SO₂Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 48.98 (q, *J* = 141.8 Hz, NCH₃), 104.64 (s, C-1), 123.61 (d, *J* = 157.0, C-3), zwischen 125–132 (mehrere d, arom. CH), 145.82 (2 s?), 144.49, 134.34 (3 s bzw. 4 s?, *ipso*-C), 149.47 (d, *J* = 156 Hz, C-4), 171.82 (s, C-2).

C₂₉H₂₅NO₄S₂ (515.6) Ber. C 67.56 H 4.89 N 2.72
Gef. C 67.6 H 4.97 N 2.8

(*E*)-3-Methyl-2-methylphenylamino-4-phenyl-1,1-bis(phenylsulfonyl)-1,3-butadien (**4d**): Ausb. 1.12 g (92%); aus Chloroform/Ether gelbe Kristalle mit Schmp. 185–186°C. — IR (KBr): 1615 cm⁻¹ w, 1582 w, 1497 vs, br, verästelt (Arylring, C=C), 1313 m, 1300 s, 1288 s, 1130 vs, 1115 Sh (SO₂-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.84 (breites s, 3H, 3-CH₃), 3.50 (s, 3H, NMe), 6.55 (s, 1H, 4-H), 6.85 (m, 2H, *o*-Anilin-H), 7.2–7.4 (m, 14H, Aryl-H), 8.12 (m, 4H, *o*-H von SO₂Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.82 (q, *J* = 129.2 Hz, 3-CH₃), 48.61 (q, *J* = 140.8 Hz, NMe), 112.28 (s, C-1), zwischen 126–132 (mehrere d, arom. CH), 132.77 (s, C-3), 135.17, 143.55 (d, *J* = 160.4 Hz, C-4), 144.91, 145.17 (2 s?) (3 s oder 4 s?, *ipso*-C), 177.31 (s, C-2).

C₃₀H₂₇NO₄S₂ (529.7) Ber. C 68.03 H 5.14 N 2.68
Gef. C 67.7 H 5.17 N 2.7

1-(Diethylamino)-2-methyl-4,4-bis(phenylsulfonyl)-1-cyclobuten (**6a**): Das bei der Umsetzung erhaltene Rohöl besitzt folgende spektroskopische Daten: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10 (t, *J* = 7 Hz, 6H, NCH₂CH₃), 1.45 (s, 3H, 2-CH₃), 2.32 (s, 2H, 3,3-H₂), 3.22 (q, *J* = 7 Hz, 4H, NCH₂), 7.3–7.7 (m, 6H, Aryl-H), 7.9–8.2 (m, 4H, *o*-Aryl-H) (Signal von **7a** sind bereits erkennbar). — IR (Film, Routinespektrum): 1680 cm⁻¹ s (C=C), 1636 s (C=C, **7a**). Das so erhaltene Rohöl wird 1 d bei Raumtemp. in 20 ml Ether digeriert. Durch Abnutschen erhält man 0.85 g (91%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 102–103°C, die laut spektroskopischer Aussage aus einem Gemisch **6a/7a** bestehen. — IR (KBr): 1663 cm⁻¹ s (C=O), 1621 m (C=O), **7a**?, 1327 vs, 1310 vs, 1288 s, 1143 vs, 1155 Sh (SO₂-Bereich). Im ¹H-NMR-Spektrum erkennt man zunächst die oben angegebenen Signale von **6a**, vor allem t bei δ = 1.10, die beiden s bei δ = 1.45 und δ = 2.32 und m bei δ = 8.0–8.2; sie verschwinden jedoch nach und nach, es verbleiben nur Signale von **7a** (s. dort). In einem nach Lösen in CDCl₃ sofort aufgenommenen ¹³C-NMR-Spektrum sind die Signale vom **6a** noch intensiver als die von **7a**: δ = 12.83 (q, *J* = 126.2 Hz, NCH₂CH₃), 14.51 (q, *J* = 126.7 Hz, 2-CH₃), 34.56 (t, *J* = 142.4 Hz, C-3), 42.17 (t, *J* = 134.1 Hz, NCH₂), 86.93 (s, C-4), 110.97 (s, C-2), 128.25, 130.56 (2 d, *o*- und *m*-CH), 134.17 (d, *p*-CH; Überlagerung mit einem äquivalenten Signal von **7a**), 137.83 (s, *ipso*-C), 136.51? (s, C-1).

C₂₁H₂₅NO₄S₂ (419.2) Ber. C 60.11 H 6.01 N 3.34
Gef. C 59.8 H 5.96 N 3.3

1-(Diethylamino)-2-phenyl-4,4-bis(phenylsulfonyl)-1-cyclobuten (**6b**): Ausb. 0.94 g (78%); aus Ethanol hellgelbe Kristalle vom Schmp. 125–126°C. — IR (KBr): 1639 cm⁻¹ vs, br, verästelt (C=C), 1321 vs, 1310 vs, 1300 s, 1283 m, 1151 vs, 1143 vs (SO₂-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 (t, *J* = 7 Hz, 6H, NCH₂CH₃), 2.80 (s, 2H, 3,3-H₂), 3.30 (q, *J* = 7 Hz, 4H, NCH₂), 6.7–7.7 (untergliedert in 3 m, 2H, 3H, 6H, Aryl-H), 8.15 (m, 4H, *o*-H von SO₂Ph).

C₂₆H₂₇NO₄S₂ (481.6) Ber. C 64.84 H 5.65 N 2.91
Gef. C 64.6 H 5.63 N 2.8

1-(Methylphenylamino)-4,4-bis(phenylsulfonyl)-1-cyclobuten (**6c**): Ausb. 0.97 g (88%); aus Ether hellbeige Kristalle mit Schmp. 130–131°C. — IR (KBr): 1626 cm⁻¹ s (C=C), 1590 s, 1580 Sh, 1491 s (Arylring), 1340 m, 1326 s, 1308 s, 1288 m, 1147 vs, 1160 Sh, 1118 m, 1100 m (SO₂-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.66 (s, 2H, 3,3-H₂), 3.20 (s, 3H, NMe), 5.04 (s, 1H, 2-H), 6.9–7.7 (m, 11H, Aryl-H), 8.15 (m, 4H, *o*-H von SO₂Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.57 (t, *J* = 146.1, C-3), 37.51 (q, *J* = 138.6 Hz, NMe), 89.02 (d, ³*J* ≈ 16 Hz, C-4), 107.67 (d, *J* = 181.9 Hz, C-2), 120.33, 123.07, 128.57, 129.11, 130.81, 134.57 (6 d, *J* = 159–167 Hz, arom. CH), 137.51, 145.00 (2 s, 2 *ipso*-C), 140.66 (s, C-1). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 439 (8) [M⁺], 298 (41) [M – SO₂Ph], 157 (32) [M – 2SO₂Ph], 156 (100), 145, 144, 130, 115 (je 12), 107 (18), 106 (26) [N(Ph)Me], 77 (52).

C₂₃H₂₁NO₄S₂ (439.6) Ber. C 62.84 H 4.82 N 3.19
Gef. C 62.5 H 4.90 N 3.1

2-Methyl-1-(methylphenylamino)-4,4-bis(phenylsulfonyl)-1-cyclobuten (**6d**): Ausb. 0.93 g (82%); aus Ether farblose Kristalle mit Schmp. 170–171°C. — IR (KBr): 1671 cm⁻¹ s (C=C), 1595 s, 1580 m, 1489 m, 1494 Sh (Arylring), 1347 m, 1326 s, 1302 vs, 1310 Sh, 1290 s, 1278 m, 1145 vs, 1126 s (SO₂-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.41 (s, 3H, 2-Me), 2.72 (s, 3H, NMe), 2.80 (s, 2H, 3,3-H₂), 6.9–7.7 (m, 11H, Aryl-H), 8.12 (m, 4H, *o*-H von SO₂Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.94 (q, *J* = 127.8 Hz, 2-CH₃), 33.74 (t, *J* = 145.4, C-3), 35.77 (q, *J* = 137.9 Hz, NMe), 89.02 (s, C-4), 117.71, 120.90, 129.01, 145.72 (3 d, 1 s, *o*-, *p*-, *m*-C, *ipso*-C des Anilinrings), 128.35, 131.06, 134.35, 137.95 (3 d, 1 s, *m*-, *o*-, *p*-C, *ipso*-C von SO₂-Phenyl), 129.77, 134.01 (2 s, C-2, C-1).

C₂₄H₂₃NO₄S₂ (453.6) Ber. C 63.55 H 5.11 N 3.01
Gef. C 63.5 H 5.25 N 3.1

1-(Methylphenylamino)-2-phenyl-4,4-bis(phenylsulfonyl)-1-cyclobuten (**6e**): Ausb. 1.11 g (86%); aus Ethanol blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 136–138°C. — IR (KBr): 1650 cm⁻¹ (C=C), 1596 s, 1582 m, 1495 s, br (Arylring), 1327 vs, 1318 vs, 1311 vs, 1302 Sh, 1290 Sh, 1153 vs, 1124 m (SO₂-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.93 (s, 3H, NMe), 3.20 (s, 2H, 3,3-H₂), 6.6–7.8 (m, 16H, Aryl-H), 8.15 (m, 4H, *o*-H von SO₂Ph).

C₂₉H₂₅NO₄S₂ (515.6) Ber. C 67.56 H 4.89 N 2.72
Gef. C 68.1 H 4.95 N 2.7

1-(Methylphenylamino)-4,4-bis(phenylsulfonyl)-2-triphenylsilyl-1-cyclobuten (**6f**): Ausb. 1.31 g (75%); aus Ethanol farblose Kristalle mit Schmp. 188–189°C. — IR (KBr): 1610 cm⁻¹ s, 1590 vs, verästelt, 1496 s, 1485 Sh, 1477 m (C=C und Arylring), 1347 m, 1323 vs, 1310 vs, verästelt, 1145 vs, verästelt, 1129 s, 1110 s, br, verästelt (SO₂-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.70 (s, 2H, 3,3-H₂), 3.06 (s, 3H, NMe), 6.4–6.9, 7.2–7.8 (2 m, 5H, 21 H, Aryl-H), 8.1 (m, 4H, *o*-H von SO₂-Phenyl).

C₄₁H₃₅NO₄S₂Si (698.0) Ber. C 70.55 H 5.06 N 2.01
Gef. C 70.4 H 5.13 N 1.9

1-(Methylphenylamino)-4,4-bis(phenylsulfonyl)-2-triphenylstan-nyl-1-cyclobuten (**6g**): Ausb. 1.50 g (76%); aus Ethanol hellbeige

Kristalle mit Schmp. 172–173°C. – IR (KBr): 1608 cm⁻¹ s, 1589 vs, 1578 s, 1498 m, 1487 m, 1478 m (C=C und Arylring), 1323 und 1306 (zwei intensive, verästelte, überlappende Absorptionen), 1145 vs, 1124 m, 1109 m (SO₂-Bereich). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.74 (s, 2H, 3,3-H₂), 3.20 (s, 3H, NMe), 6.4–7.7 (m, 26H, Aryl-H), 8.1 (m, 4H, o-H von SO₂-Phenyl).

C₄₁H₃₅NO₄S₂Sn (788.6) Ber. C 62.45 H 4.47 N 1.78
Gef. C 62.4 H 4.50 N 1.7

1-Morpholino-2-phenyl-4,4-bis(phenylsulfonyl)-1-cyclobuten (6h): Ausb. 0.90 g (73%); aus Ethanol farblose Kristalle mit Schmp. 167–169°C. – IR (KBr): 1661 cm⁻¹ s, verästelt, 1631 Sh (C=C), 1580 m (Arylring), 1323 vs, 1308 vs, br, 1267 s, 1146 vs, 1121 s, 1073 s, 1084 Sh. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.68 (s, 2H, 3,3-H₂), 3.4, 3.8 (2 m, je 4H, Morpholin-H), 6.6–7.8 (m, 11H, Aryl-H), 8.1 (m, 4H, o-H von SO₂Ph).

C₂₆H₂₅NO₅S₂ (495.6) Ber. C 63.01 H 5.08 N 2.83
Gef. C 62.4 H 5.06 N 2.8

Isomerisierung zu 2,4-Bis(phenylsulfonyl)-1-cyclobutenen 7

1-(Diethylamino)-4-methyl-2,4-bis(phenylsulfonyl)-1-cyclobuten (7a): Das bei der Umsetzung von *N,N*-Diethyl-1-propinylamin (1a) mit 1,1-Bis(phenylsulfonyl)ethylen (5) erhaltene Kristallgemisch, das laut ¹³C-NMR-Spektrum zunächst mehr 6a als 7a enthält, wird in CDCl₃ gelöst und ¹³C-NMR- und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei läßt sich die vollständige Umwandlung 6a → 7a beobachten. Nach Entfernen des Lösungsmittel i. Vak. und Aufnahme in Ether erhält man praktisch quantitativ 7a, hellbeige Kristalle mit Schmp. 122–123°C. – IR (KBr): 1620 vs, cm⁻¹ (C=C), 1298 s, 1286 vs, 1141 s, 1134 s (SO₂-Bereich). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.09 (t, 6H, NCH₂CH₃), 1.87 (s, 3H, 4-CH₃), 2.45, 2.62 (AB-Signal, J = 10.5 Hz, je 1H, 3,3-H₂), 3.2–3.4, 3.8–4.0 (sextettähnliche Signale, je 2H, NCH₂), 7.2–7.6 (m, 8H, Aryl-H), 7.75 (m, 2H, o-H der olefinischen SO₂-Phenylgruppe). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.50 (q, J = 126.9 Hz, NCH₂CH₃), 16.76 (q, J = 131.5 Hz, 4-CH₃), 35.61 (t, J = 144.5 Hz, C-3), 43.67 (t, J = 138.4 Hz, NCH₂), 66.68 (s, C-4), 93.22 (s, C-2), 126.65, 129.06, 129.24, 129.87, 132.40, 134.56 (6 d, o-, m- und p-CH der beiden Phenylringe), 135.32, 143.12 (2 s, ipso-C), 149.88 (s, C-1).

C₂₁H₂₅NO₄S₂ (419.6) Ber. C 60.11 H 6.01 N 3.34
Gef. C 59.8 H 6.03 N 3.4

1-(Methylphenylamino)-2,4-bis(phenylsulfonyl)-1-cyclobuten (7c): Eine Lösung von 0.92 g (2.1 mmol) 6c in 20 ml Acetonitril wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man Ethanol 0.65 g (71%) 7c als farblose Kristalle mit Schmp. 131–132°C. – IR (KBr): 1615 cm⁻¹ vs, br, 1628 Sh,

1589 vs, br, 1570 Sh (C=C, Arylring), 1302 vs, br, verästelt, 1167 s, 1144 vs, br, verästelt, 1078 s, br (SO₂-Bereich). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.56, 2.94 (AB-Signal, J_{AB} = 11.0 Hz, je 1H, 3,3-H₂; Signal bei δ = 2.94 zusätzlich durch Kopplung mit 4-H aufgespalten J_{BX} ≈ 5.0 Hz), 3.47 (s, 3H, NMe), 4.59 (d, J = 5.0 Hz, 1H, 4-H; hier auch schwache Kopplung mit dem anderen 3-H-Atom erkennbar, J ≤ 1Hz), 7.0–7.7 (m, 15 H, Aryl-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.52 (t, J = 148.0 Hz, C-3), 42.00 (q, J = 140.1 Hz, NCH₃), 60.05 (d, J = 153.9 Hz, C-4), 104.84 (s, C-2), 124.02, 126.33, 126.56, 128.5, 129.00, 129.39, 132.53, 134.15 (8 d von erwarteten 9 d, eine Überlagerung), 136.44, 141.98, 144.00, 144.40 (4 s, 3 ipso-C und C-1). – MS (70 eV): m/z (%) = 439 (8) [M⁺], 298 (38) [M – PhSO₂], 157 (31) [M – 2PhSO₂], 156 (100), 77 (51).

C₂₃H₂₁NO₄S₂ (439.6) Ber. C 62.84 H 4.82 N 3.19
Gef. C 62.5 H 4.85 N 3.1

CAS-Registry-Nummern

1a: 4231-35-0 / 1b: 4231-26-9 / 1c: 4231-31-6 / 1d: 4231-29-2 / 1e: 32907-84-9 / 1f: 57694-92-5 / 1g: 58528-69-1 / 1h: 38426-49-2 / 2: 39082-44-5 / (E)-4a: 115943-63-0 / (E)-4b: 115943-64-1 / (E)-4c: 115943-65-2 / (E)-4d: 115943-66-3 / 5: 39082-53-6 / 6a: 115943-67-4 / 6b: 115943-68-5 / 6c: 115943-69-6 / 6d: 115943-70-9 / 6e: 115943-71-0 / 6f: 115943-72-1 / 6g: 115943-73-2 / 6h: 115943-74-3 / 7a: 115943-75-4 / 7c: 115943-76-5

¹¹ 12. Mitteilung: G. Himbert, D. Fink, K. Diehl, *Chem. Ber.* **121** (1988) 431.

¹² Übersicht: J. Ficini, *Tetrahedron* **32** (1976) 1448.

¹³ Siehe Arbeiten von D. N. Reinhoudt und Mitarbeitern; z. B. A. D. de Wit, M. L. M. Pennings, W. P. Trompenaars, D. N. Reinhoudt, S. Harkema, O. Nevestveit, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 993; M. L. M. Pennings, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1816.

¹⁴ J. Ficini, A. Duréault, G. Revial, A. M. Touzin, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1025; G. Desimoni, P. Righetti, G. Tanconi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1979**, 856.

¹⁵ G. Himbert, W. Brunn, *Chem. Ber.* **117** (1984) 642.

¹⁶ J. J. Eisch, J. E. Galle, L. E. Hallenbeck, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1608.

¹⁷ Die Autoren⁶⁾ erwähnen die Ringöffnung, beschreiben jedoch nicht die 1,3-Butadienderivate.

¹⁸ H. Suhr, *Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie*, S. 157, Springer-Verlag, Berlin 1965.

¹⁹ Fluka Chemie, Buchs (Schweiz).

²⁰ J. Ficini, C. Barbara, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 2787.

²¹ G. Himbert, M. Regitz, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1505.

²² G. Himbert, D. Frank, M. Regitz, *Chem. Ber.* **109** (1976) 370.

²³ S. Kosack, G. Himbert, *Chem. Ber.* **121** (1988).

²⁴ H. Stetter, B. Riberi, *Monatsh. Chem.* **103** (1972) 1262.