

# Umsetzungen von *N,N*-Dialkylinaminen sowie $\beta$ -Acylinaminen mit Ethinyl(*p*-tolyl)sulfon

Gerhard Himbert\* und Steffen Kosack

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

Eingegangen am 25. Mai 1988

(1-Alkynyl)dialkylamine **1a–g** reagieren wie die entsprechenden *N*-(1-Alkynyl)aniline **1h–m** mit dem Sulfonylacetylen **2** unter Bildung der 2-Amino-5-(*p*-tolylsulfonyl)furane **3**. Fünf Vertreter werden durch Oxidation mit Kaliumpermanganat zu den entsprechenden 5-Sulfonylfuranen **4** umgewandelt; **3a** und **b** und die (früher beschriebenen) Anilinofurane **3n** und **o** lassen sich thermisch zu den Maleinsäure-Derivaten **5** isomerisieren.

Inaniline, d. h. (1-Alkynyl)amine mit Phenyl-Gruppen am Amin-Rest, reagieren mit Sulfonylacetylenen unter Bildung von 2-Anilino-5-(*R*-sulfonyl)furanen<sup>1,2)</sup>. Wir gingen nun der Frage nach, ob auch *N,N*-Dialkylinamine bei diesen Umsetzungen die analogen Produkte liefern<sup>3)</sup>, oder ob sie vielleicht doch, wie andere Autoren postulieren<sup>4)</sup>, unter [2 + 2]-Cycloaddition zu Cyclobutadienen reagieren. Gleichzeitig interessierten wir uns für die Frage, inwieweit auch in ihrer Nucleophilie reduzierte Inamine, z. B. Inamine mit Acyl-Gruppen in der acetylenischen  $\beta$ -Position, noch mit Sulfonylacetylenen umsetzbar sind.

## 5-(*p*-Tolylsulfonyl)furane **3** und 5-(*p*-Tolylsulfonyl)furane **4**

Die *N,N*-Dialkylinamine **1b–g**, die in  $\beta$ -Position Phenyl-, Triazinyl- oder Acyl-Gruppen tragen, reagieren mit Ethinyl(*p*-tolyl)sulfon (**2**) zu kristallinen Produkten, deren spektroskopische (s. Tab. 1) und analytische Daten (s. Tab. 2) mit den angegebenen 2-Amino-5-(*p*-tolylsulfonyl)-Strukturen **3b–g** übereinstimmen. Auch die in ihrem Elektronenreichtum stark reduzierten Inaniline **1h–m** (neben der weniger elektronenliefernden Anilino-Gruppe tragen diese zusätzlich Acyl-Gruppen in  $\beta$ -Position) reagieren mit **2**, wenn auch langsam, unter Bildung der entsprechenden Furan-Derivate **3h–m** (s. Tab. 1, 2, Schema 1).

In den IR-Spektren der Addukte **3** findet man keine Absorption im Gebiet der Dreifachbindungen oder im Sulfonyl-Bereich ( $\tilde{\nu} = 1350/1150 \text{ cm}^{-1}$ ), wohl aber, oft mehrere, intensive Absorptionen bei  $\tilde{\nu} = 1600–1490 \text{ cm}^{-1}$  [C=C/(Hetero)aryl] und bei  $\tilde{\nu} = 1120–1010 \text{ cm}^{-1}$  (S=O)<sup>5)</sup>. Die Carbonyl-Gruppe der acylierten Derivate absorbiert, bedingt durch die Konjugation mit der Amino-Gruppe und dem elektronenreichen Furan-System, bei relativ niedrigen Wellenzahlen bei  $\tilde{\nu} = 1632–1662 \text{ cm}^{-1}$ . Aussagekräftiger sind jedoch in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren das meist gut lokalisierbare Singulett des Furan-4-H ( $\delta = 6.86–7.19$ ; nur die Triazinyl-Derivate **3d** und **e** zeigen diese Absorption bei

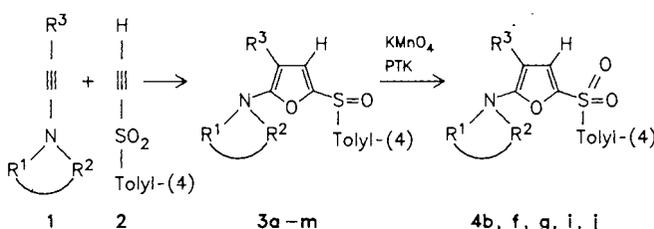
## Reactions of *N,N*-Dialkylinamines and $\beta$ -Acylinamines with Ethinyl (*p*-Tolyl) Sulfone

(1-Alkynyl)dialkylamines **1a–g** react like the corresponding *N*-(1-alkynyl)anilines **1h–m** with the sulfonylacetylene **2** to yield the 2-amino-5-(*p*-tolylsulfonyl)furans **3**. Five adducts are transformed by oxidation with potassium permanganate into the corresponding 5-sulfonylfurans **4**; **3a** and **b** and the (formerly described) anilinofurans **3n** and **o** are isomerised thermally to the maleic acid derivatives **5**.

merklich tieferem Feld:  $\delta = 7.51$  bzw.  $7.42$ ) und in den exemplarisch aufgenommenen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren das Dublett bei  $\delta \approx 121$  mit einer Kopplungskonstanten  $^1J = 176.7$  (**3b**),  $175.5$  (**3c**),  $183.8$  (**3e**) und  $179.3 \text{ Hz}$  (**3g**) des Furan-4-C. Daneben kennzeichnen in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren jeweils zwei Singulett, eins bei relativ hohem Feld ( $\delta = 99.29–106.65$ ), das andere bei relativ tiefem Feld ( $\delta = 157.30–163.53$ ) den „Enamin-Teil“ des Furan-Systems.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3k** beobachtet man zwei Signalsätze (im Verhältnis 1.8:1.0; z. B. bei den Singulett

Schema 1



1, 3, 4	R <sup>1</sup> ————— R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	—[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> —O—[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> —	Me
b	—[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> —O—[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> —	Ph
c	CH <sub>2</sub> Ph	Me Ph
d	Et	Et C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>a)</sup>
e	—[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> —O—[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> —	C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>a)</sup>
f	—[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> —O—[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> —	C(O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Ph-(4)
g	—[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> —O—[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> —	C(O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)
h	Me	Ph C(O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-(4)
i	Me	Ph C(O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Ph-(4)
j	Me	Ph C(O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)
k	Me	Ph C(O)CH(Cl)Ph
f	Me	Ph C(O)Styryl-(E)
m	Me	Ph C(O)CH <sub>2</sub> l

<sup>a)</sup> C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>: 4,6-Dichlor-1,3,5-triazin-2-yl

der *N*-Methyl-Protonen oder des benzyllischen Methin-Protons). Diese werden, da in **3k** zwei chirale Zentren vorhanden sind, durch das Auftreten zweier diastereomerer Racematpaare verursacht.

Das Iodatatom in **3m** läßt sich relativ leicht durch Nucleophile substituieren, wobei die Sulfonylfuran-Struktur erhalten bleibt. Im experimentellen Teil ist die Umsetzung mit 4-Hydroxybiphenyl beschrieben.

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Furan-Derivate **3** und **4**

Furan 3, 4	C=O	IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ] <sup>a)</sup> C=C-Bereich	S=O-Bereich (3) SO <sub>2</sub> -Bereich (4)	N-Alkyl, Furan-H	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ-Werte)	Andere Signale
<b>3a</b> <sup>b)</sup>	—	1635 vs. br; 1591 s; 1488 s; 1440 s, br	1147 s; 1113 vs; 1082 s; 1067 m; 1029 s <sup>c)</sup> ; 1014 m	3.08 (m, 4H, NCH <sub>3</sub> ); 3.70 (m, 4H, OCH <sub>3</sub> ); 6.50 (s, 1H)	1.90 (s, 3H, Furyl-Me); 2.40 (s, 3H, Aryl-Me); 7.30; 7.54 (AA'BB', je 2H, Aryl-H)	
<b>3b</b>	—	1605 vs; 1595 vs; 1503 vs; 1490 Sh; 1450 s	1112 vs; 1101 s; 1083 m; 1069 m; 1051 vs <sup>c)</sup> ; 1046 Sh	3.09 (m, 4H, NCH <sub>3</sub> ); 3.70 (m, 4H, OCH <sub>3</sub> ); 6.87 (s, 1H)	2.43 (s, 3H, Aryl-Me); 7.2–7.5 (m, 7H, Aryl-H); 7.62 (AA'-Teil, 2H)	
<b>4b</b>	—	1597 s, br; 1524 s, br; 1500 Sh	1323 s; 1315 Sh; 1157 s; 1120 s	3.14 (m, 4H, NCH <sub>3</sub> ); 3.73 (m, 4H, OCH <sub>3</sub> ); 7.31 (s, 1H)	2.43 (s, 3H, Aryl-Me); 7.2–7.5 (m, 7H, Aryl-H); 7.88 (AA'-Teil, 2H)	
<b>3c</b>	—	1598 vs*; 1514 vs*; 1488 s*	1146 m; 1131 m; 1119 m; 1092 m; 1079 s; 1068 m; 1040 vs* <sup>c)</sup> ; 1011 s	2.63 (s, 3H, NMe); 4.12; 4.29 (AB, je 1H, <i>J</i> = 14.7 Hz, NCH <sub>2</sub> Ph)/6.90 (s, 1H)	2.40 (s, 3H, Aryl-Me); 7.0–7.4 (m, 12H, Aryl-H); 7.60 (AA'-Teil, 2H)	
<b>3d</b>	—	1592 s; 1503 vs. br; 1452 s, br	1151 m, br; 1097 m; 1082 m; 1050 m <sup>c)</sup> ; 1038 m <sup>c)</sup>	1.16 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 6H); 3.37–3.71 (m, 4H); 7.51 (s, 1H)	2.42 (s, 3H, Aryl-Me); 7.33; 7.58 (AA'BB', je 2H, Aryl-H)	
<b>3e</b>	—	1595 s, br; 1503 vs*; 1486 vs* <sup>c)</sup> ; 1453 s*	1148 m; 1114 s; 1086 s; 1052 s, br* <sup>c)</sup>	3.60 (m, 4H, NCH <sub>3</sub> ); 3.78 (m, 4H, OCH <sub>3</sub> ); 7.42 (s, 1H)	2.44 (s, 3H, Aryl-Me); 7.35; 7.59 (AA', BB', je 2H, Aryl-H)	
<b>3f</b>	1649 vs*	1602 s; 1580 s; 1565 vs*; 1535 vs	1119 s; 1111 Sh; 1085 s; 1070 s* <sup>c)</sup> ; 1045 vs <sup>c)</sup>	3.52 (m, 4H, NCH <sub>3</sub> ); 3.74 (m, 4H, OCH <sub>3</sub> ); 7.10 (s, 1H)	2.41 (s, 3H, Aryl-Me); 7.1–7.9 (m, 13H, Aryl-H)	
<b>4f</b>	1655 Sh; 1636 vs	1603 m; 1580 Sh*; 1547 vs, br*	1332 s; 1310 m; 1148 vs; 1119 s; 1095 s	3.60 (m, 4H, NCH <sub>3</sub> ); 3.81 (m, 4H, OCH <sub>3</sub> ); 7.36 (s, 1H)	2.43 (s, 3H, Aryl-Me); 7.2–7.8 (m, 13H, Aryl-H)	
<b>3g</b>	1633 vs*	1600 s; 1570 vs*; 1540 vs, br* <sup>c)</sup> ; 1510 s; 1490 Sh; 1350 vs <sup>d)</sup>	1129 m; 1110 s; 1087 s; 1071 s; 1047 s <sup>c)</sup> ; 1013 m	3.47–3.83 (m, 8H, Morpholin-H)/6.89 (s, 1H)	2.42 (s, 3H, Aryl-Me); 7.33; 7.55 (AA'BB', je 2H, Tolyl-H); 7.86; 8.31 (AA'BB', je 2H, Acylaryl-H)	
<b>4g</b>	1658 Sh; 1636 vs, br	1600 s; 1580 vs, br*; 1530 vs, br* <sup>c)</sup> ; 1510 Sh	1353 vs* <sup>d)</sup> ; 1320 vs* <sup>c)</sup> ; 1292 s, br* <sup>c)</sup> ; 1147 vs; 1129 s; 1110 s; 1097 s	3.66 (m, 4H, NCH <sub>3</sub> ); 3.81 (m, 4H, OCH <sub>3</sub> ); 7.12 (s, 1H)	2.45 (s, 3H, Aryl-Me); 7.32; 7.83 (AA'BB', je 2H, Tolyl-H); 7.82; 8.30 (AA'BB', je 2H, Acylaryl-H)	
<b>3h</b>	1632 s	1600 s; 1581 s; 1563 Sh; 1544 vs; 1522 s	1082 m; 1039 m <sup>c)</sup> ; 1032 Sh	3.33 (s, 3H, NMe); 7.02 (s, 1H)	2.38; 2.43 (2 s, je 3H, 2 Aryl-Me); 6.8–7.33 (m, 9H, Aryl-H); 7.53; 7.56 (2 AA'-Teile, je 2H)	
<b>3i</b>	1654 vs; 1648 vs	1603 s; 1581 s; 1559 vs, br; 1523 s, br; 1490 s, br	1118 m; 1106 m; 1087 s; 1075 m; 1045 s <sup>c)</sup>	3.36 (s, 3H, NMe); 7.07 (s, 1H)	2.44 (s, 3H, Aryl-Me); 6.8–7.7 (m, 18H, Aryl-H)	
<b>4i</b>	1642 s, br*	1600 m* <sup>c)</sup> ; 1546 vs, br* <sup>c)</sup> ; 1494 m*	1321 s; 1158 Sh; 1140 vs	3.48 (s, 3H, NMe); 7.29 (s, ?)	2.49 (s, 3H, Aryl-Me); 6.9–7.8 (m, 18H, Aryl-H)	
<b>3j</b>	1643 s, br	1600 m; 1550 vs, br* <sup>c)</sup> ; 1520 Sh; 1492 m, br; 1344 s <sup>d)</sup>	1110 w; 1085 s; 1072 m; 1039 s <sup>c)</sup> ; 1014 w	3.39 (s, 3H, NMe); 6.69 (s, 1H)	2.45 (s, 3H, Aryl-Me); 6.7–7.7 (m, 11H, Aryl-H); 8.16 (AA'-Teil, 2H)	
<b>4j</b>	1654 Sh; 1646 Sh; 1632 s	1598 s; 1587 s; 1560 vs, br* <sup>c)</sup> ; 1542 vs, br* <sup>c)</sup> ; 1518 s; 1491 s	1345 s <sup>d)</sup> ; 1333 s; 1317 m; 1151 s; 1098 s	3.47 (s, 3H, NMe); 7.29 (s, 1H)	2.47 (s, 3H, Aryl-Me); 6.8–7.4 (m, 7H, Aryl-H); 7.64; 8.20 (AA'BB', je 2H, Acylaryl-H); 7.80 (AA'- Teil, 2H, Tolyl-H)	
<b>3k</b>	1685 Sh; 1679 s	1595 m; 1582 m; 1550 vs, br* <sup>c)</sup> ; 1530 Sh; 1490 s	1153 m, br; 1092 s; 1080 m; 1046 s <sup>c)</sup> ; 1032 Sh	3.35; 3.40 (2 s, 1.8:1.0), zus. 3H, NMe)/ 7.04 (s)	2.44 (s, 3H, Aryl-Me); 5.62; 5.71 (2 s; 1.0:1.8, zus. 1H, PhClCH); 6.8–7.6 (m, 14H, Aryl-H)	
<b>3l</b>	1660 s	1600 vs, br* <sup>c)</sup> ; 1581 s; 1575 s; 1552 vs* <sup>c)</sup> ; 1528 vs* <sup>c)</sup> ; 1491 vs	1153 s* <sup>c)</sup> ; 1100 s* <sup>c)</sup> ; 1082 s; 1047 vs <sup>c)</sup> ; 1030 Sh	3.44 (s, 3H, NMe); 7.19 (s, ?)	2.44 (s, 3H, Acyl-Me); 6.9–7.6 (m, 16H, Aryl-H, Olefin-H)	
<b>3m</b>	1662 vs; 1652 Sh	1598 w; 1588; 1540 vs, br* <sup>c)</sup> ; 1490 m, br	1137 m; 1117 w, br; 1080 m, br; 1031 s, br <sup>c)</sup> ; 1011 m	3.43 (s, 3H, NMe); 7.04 (s, 1H)	2.44 (s, 3H, Aryl-Me); 3.80; 3.86 (AB, <i>J</i> = 9.6 Hz, je 1H, CH <sub>2</sub> ) <sup>c)</sup> ; 6.9–7.4 (m, 7H, Aryl-H); 7.58 (AA'-Teil, 2H)	

<sup>a)</sup> Die mit \* gezeichneten Absorptionen sind verästelt. — <sup>b)</sup> **3a** ist bisher nur als rotbraunes, rohes Öl erhalten worden; IR (Film). — <sup>c)</sup> Bande, die wir direkt der S=O-Gruppe zuordnen. — <sup>d)</sup> Absorption der symm. Schwingung der Nitro-Gruppe. — <sup>e)</sup> AB-Charakter nur im 200-MHz-NMR-Spektrum gut erkennbar.

#### Anhang: MS- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten einiger Beispiele

MS (70 eV): **3b**: *m/z* (%) = 383 (1) [M<sup>+</sup> + O], 368 (1) [M<sup>+</sup> + H], 367 (1) [M<sup>+</sup>], 352 (4), 351 (14) [M<sup>+</sup> - O], 278 (19) [TolSSO, Tol], 246 (48), 229 (45) [M<sup>+</sup> - TolSO - H (?)], 200 (22), 171 (10), 170 (12), 155 (17), 143 (12), 140 (11), 139 (82) [TolSO], 124 (36), 123 (99) [TolS], 121 (10), 115 (19), 105 (16), 103 (20), 102 (31), 91 (100) [Tolyl], 77 (46), 56 (49), 45 (43).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): **3b**: δ = 21.45 (q, *J* = 126.8 Hz, Aryl-CH<sub>3</sub>), 48.52 (t, *J* = 138.0 Hz, NCH<sub>3</sub>), 66.49 (t, *J* = 143.8 Hz, OCH<sub>3</sub>), 106.65 (s, C-3), 120.63 (d, *J* = 176.7 Hz, C-4), 125.33, 126.95, 127.33, 128.87, 130.07 (5 d, *J* = 159–164 Hz, Aryl-CH), 132.62, 138.58, 141.65 (3 s, *ipso*-C), 145.21, 157.30 (2 s, C-5, C-2). — **3c**: δ = 21.40 (q, *J* = 126.5 Hz, Aryl-CH<sub>3</sub>), 37.87 (q, *J* = 137.3 Hz, NCH<sub>3</sub>), 56.45 (t, *J* = 137.1 Hz, NCH<sub>2</sub>Ph), 105.13 (s, C-3), 121.86 (d, *J* = 175.5 Hz, C-4), 125–130 (8 d, Aryl-CH), 132.86, 136.88, 138.64, 141.00 (4 s, *ipso*-C), 143.33, 157.67 (2 s, C-5, C-2). — **3e**: δ = 21.49 (q, *J* = 126.3 Hz, Aryl-CH<sub>3</sub>), 49.32 (t, *J* = 141.2 Hz, NCH<sub>3</sub>), 66.34 (t, *J* = 145.2 Hz, OCH<sub>3</sub>), 99.29 (s, C-3), 120.24 (d, *J* = 183.8 Hz, C-4), 125.13, 130.25 (2 d, *J* = 163.7, 160.8 Hz, Aryl-CH), 137.69, 142.17 (2 s, *ipso*-C), 145.12, 163.53 (2 s, C-5, C-2), 168.94, 170.65 (2 s, Triazin-C). — **3g**: δ = 21.49 (q, *J* = 126.5 Hz, Aryl-CH<sub>3</sub>), 47.87 (t, *J* = 141.3 Hz, NCH<sub>3</sub>), 66.28 (t, *J* = 145.0 Hz, OCH<sub>3</sub>), 101.06 (s, C-3), 122.21 (d, *J* = 179.3 Hz, C-4), 123.97, 125.05, 129.75, 130.23 (4 d, *J* = 161–168 Hz, Aryl-CH), 137.74, 142.09, 142.47, 145.23, 149.77 (5 s, 4 *ipso*-C, C-5), 163.46 (s, C-2), 185.86 (s, C=O). — **4b**: δ = 21.62 (q, *J* = 126.7 Hz, Aryl-Me), 48.38 (t, *J* = 138.1 Hz, NCH<sub>3</sub>), 66.43 (t, *J* = 143.6 Hz, OCH<sub>3</sub>), 106.74 (s, C-3), 121.43 (d, *J* = 179.4 Hz, C-4), 127.18, 127.43, 127.79, 128.90, 130.12 (5 d, *J* = 159–166 Hz, Aryl-CH), 132.21, 138.25, 140.92, 144.49 (3 *ipso*-C, C-5), 156.97 (s, C-2).

Das bisher lediglich als braunes Öl erhaltene Furan **3a** ist durch seine  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten (s. Tab. 1) und vor allem durch seine Umwandlung in das Maleinsäure-Derivat **5a** (s. unten) hinreichend charakterisiert.

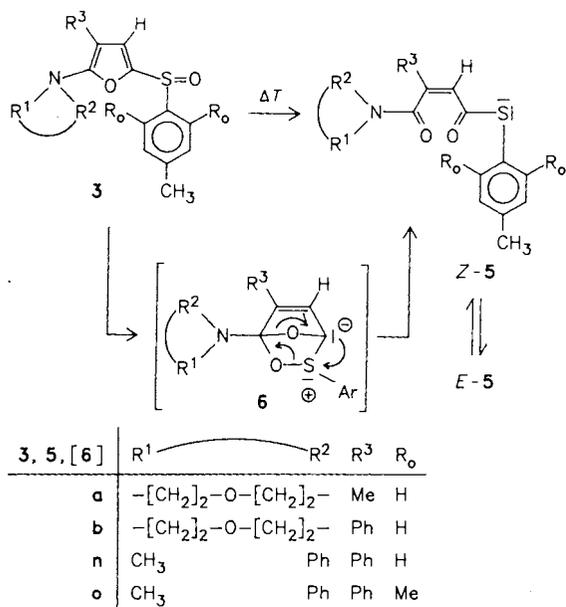
Zur präparativen Absicherung der Sulfoxid-Gruppierung in den Furanen **3** wurden einige Vertreter mit Kaliumpermanganat oxidiert (s. **3b, f, g, i** und **j**). Dabei werden Produkte mit durchweg höheren-Schmelzpunkten isoliert, deren Strukturen durch elementaranalytische (s. Experimenteller Teil) und vor allem durch IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten (s. Tab. 1) als Furyltolylsulfone **4** bestätigt werden. Besonders charakteristisch sind in den IR-Spektren von **4** (verglichen mit denen von **3**) das Auftreten neuer intensiver Absorptionen bei  $\tilde{\nu} = 1323\text{--}1333$  und  $1140\text{--}1157\text{ cm}^{-1}$  für die Schwingungen der Sulfonyl-Gruppe und das Verschwinden einer intensiven Absorption im Sulfoxid-Bereich bei  $\tilde{\nu} = 1030\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ . In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren fällt besonders auf, daß (bedingt durch den größeren Elektronenzug der Sulfonyl-Gruppe) das Furan-4-H von **4** um 0.23 bis 0.44 ppm bei tieferem Feld absorbiert als das von **3**.

### Isomerisierung der Furane **3** zu den Maleinsäure-Derivaten **5**

Die Furan-Derivate **3** sind thermisch nicht sehr stabil, besonders nicht jene mit einer Dialkylamino-Gruppe. Oft beobachtet man bereits bei der Isolierung der Furane Zersetzungsercheinungen oder auch den Beginn der Isomerisierung von **3** zu **5**, falls man nicht (z. B. bei der Entfernung des Lösungsmittels) höhere Temperaturen vermeidet. Einige Derivate, z. B. die beiden Morpholino-Derivate **3a** und **b**, aber auch die bereits beschriebenen Anilino-Verbindungen **3n** und **3o**<sup>2)</sup>, lassen sich gezielt in die betreffenden Butendisäure-Derivate **5** überführen (s. Schema 2).

Die Konstitution der Isomerisierungsprodukte **5** ist vorrangig durch das Auftreten zweier IR-Absorptionen im Car-

Schema 2



bonyl-Bereich gesichert, einer intensiven bei  $\tilde{\nu} = 1675\text{ cm}^{-1}$  für den Thioester und einer sehr intensiven, breiten bei  $\tilde{\nu} = 1620\text{--}1652\text{ cm}^{-1}$  für das Amid.

In den exemplarisch aufgenommenen  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **5a** und **5n** ergeben diese beiden Carbonyl-Gruppen Singulets bei  $\delta \approx 186$  bzw. 168. Das ehemalige Furan-4-C ist nun für ein Dublett verantwortlich, das zwar mit ähnlicher chemischer Verschiebung ( $\delta = 123.89$  bzw. 122.10) wie in den Spektren von **3** auftritt, dessen Kopplungskonstante jedoch nun in dem für Vinyl-Kohlenstoff-Atome üblichen Bereich liegt ( $^1J \approx 163\text{ Hz}$ ).

Strukturbestätigend ist auch, daß in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **5a** und **b** zwei verschiedene Multipletts (je 2H) für die beiden *N*-Methylen-Gruppen des Morpholin-Systems auftreten. Dieser Effekt wird durch die gehinderte Rotation um die C–N-Bindung im Amid-System verursacht, die dafür sorgt, daß beide Methylen-Gruppen verschiedene chemische Umgebung besitzen. Daß nun ein einfaches Olefin-System vorliegt, erkennt man an der auftretenden Allyl-Kopplung zwischen dem Vinyl-Proton und den Methyl-Protonen ( $^4J = 1.6\text{ Hz}$ ) im Spektrum von **5a**. Die Konfigurationsaufklärung der erhaltenen Produkte erwies sich als nicht so einfach; während die beiden Morpholino-Produkte **5a** und **5b** in nur einer diastereomeren Form vorliegen, erkennt man an den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (teilweise auch am  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum) von **5n**, daß jeweils zwei Isomere in unterschiedlichen Anteilen vorhanden sind. Daß es sich dabei um *E/Z*-Isomere und nicht etwa um Carboxamid-Rotamere handelt, läßt sich an den großen  $\Delta\delta$ -Werten der beiden Vinyl-Protonensignale ablesen [**5n**:  $\delta = 6.24$  und  $6.69$  (85:15); **5o**:  $\delta = 6.31$  und  $6.77$  (85:15)]. Unter Berücksichtigung der Anisotropieeffekte ordnen wir den in geringerer Menge vorliegenden Isomeren (mit dem Vinyl-Tiefeldsignal) die *E*-Konfiguration zu. **5a** besitzt nach Vergleich mit Literaturdaten<sup>6)</sup> die Citraconsäure- und nicht die Mesaconsäure-Struktur<sup>7)</sup>.

Die Lage des Vinyl-Protonen-Signals von **5b** ( $\delta = 6.65$ ) könnte auf die *E*-Konfiguration hindeuten, falls man diesen Wert lediglich mit den analogen Werten von **5n** und **5o** vergleicht. Da jedoch die Amin-Komponenten unterschiedlich sind und Daten der konfigurationsisomeren Form nicht zur Verfügung stehen, wäre diese Zuordnung sehr zweifelhaft. Vergleicht man nämlich die Werte der Morpholino-Derivate **5a** und **5b** miteinander und berücksichtigt hier die Auswirkungen von Methyl- und Phenyl-Gruppe auf die chemische Verschiebung des Vinyl-Protons, muß auch **5b** die *Z*-Konfiguration zugeordnet werden, zumal bei der  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Verfolgung der Isomerisierung von **3b** zu **5b** nie Hinweise auf ein Vinyl-Protonen-Signal bei höherem Feld auftreten. Vorgegeben durch die Struktur der Furan-Edukte **3** sollten zwangsläufig primär die *Z*-Isomeren entstehen, die dann anschließend sehr wohl teilweise zu den *E*-Formen (s. **5n** und **5o**), jedoch nicht vollständig (ohne jeglichen Hinweis auf die *Z*-Form), isomerisieren sollten.

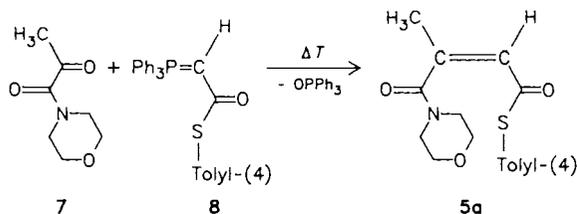
Einen plausiblen Mechanismus für die Umwandlung von **3** in **5** anzugeben, erscheint nicht einfach; formal sollte in einer der Pummerer-Reaktion analogen Umsetzung das

Sauerstoff-Atom der Sulfoxid-Gruppierung an das benachbarte Kohlenstoff-Atom abgegeben werden, wobei sich gleichzeitig der Heterocyclus öffnet. Eine recht elegante Lösung dieses mechanistischen Problems könnte das bicyclische Oxy-sulfoniumylid **6** bieten, das in einer electrocyclischen Reaktion durch Bindung des Sulfoxid-Sauerstoffs von **3** am Furan-2-C entstehen würde. Eine Bindungsumordnung im Sinne der Pfeile ergibt dann zwanglos das *Z*-Butendisäure-Derivat (s. Schema 2).

### Unabhängige Synthese von **5a** mit Hilfe der Wittig-Reaktion<sup>8)</sup>

Zur weiteren Absicherung der Struktur der Isomerisierungsprodukte **5** haben wir versucht, einen unabhängigen Syntheseweg für eines der Produkte zu finden. Die Carbonyl-Olefinierung nach Wittig sollte uns eine präparative Alternative liefern. Tatsächlich reagierte das (*p*-Tolylthio)carbonylylid **8** mit dem Brenztraubensäuremorpholid **7**, allerdings in recht mäßiger Ausbeute, unter Bildung von **5a** (s. Schema 3).

Schema 3



Das nach längerem Erhitzen in Benzol und unter Säurekatalyse<sup>9)</sup> erhaltene Produkt erwies sich als identisch mit dem durch Isomerisierung des Furans **3a** erhaltenen Produkt **5a**. Erstaunlich war, daß auch hier ausschließlich das Citraconsäure-Derivat entstand. Andererseits sind Umsetzungen resonanzstabilisierter Ylide mit  $\alpha$ -Diketo-Verbindungen bekannt, bei denen ebenfalls in mäßiger Ausbeute nur das *Z*-Produkt entsteht<sup>10)</sup>.

Wir danken Frau M. Alester für die Durchführung der Elementaranalysen und die Aufnahme einiger IR-Spektren, Frau H. Ruzek für die Aufnahme der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren und einiger 200-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren und Herrn G. Haage für die Aufnahme einiger Massenspektren, sowie den Herren R. Breuer, L. Scherer und H.-J. Schlindwein für die Mitarbeit an diesem Projekt im Rahmen ihrer Fortgeschrittenarbeiten. Dank gebührt an dieser Stelle auch dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

### Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gerät 397 der Fa. Perkin-Elmer; Bandenintensitäten und -formen: vs = sehr stark, m = mittel, w = schwach, Sh = Schulter, br = breit. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Gerät EM 390 (90 MHz) der Fa. Varian und WP 200 (200 MHz) der Fa. Bruker; jeweils Tetramethylsilan als interner Standard. — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Gerät WP 200 (50.28 MHz) der Fa. Bruker. — Massenspektren: Gerät Varian MAT 311. — Elementaranalysen: Elemental Analyzer 240 der Fa. Perkin-Elmer. — Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte: Gerät FP 5 der Fa. Mettler — Petrolether: Siedebereich 40–70°C. — Säulenchromatographische Filtration: Aluminiumoxid, Aktivität 1, neutral, der Fa. Macherey-Nagel.

#### 1) Ausgangsverbindungen

Ethynyl(4-tolyl)sulfon (**2**) ist beschrieben<sup>11)</sup>. — Die eingesetzten Inamine wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert (**1a, b**<sup>12)</sup>, **1d**<sup>13)</sup>, **1g**<sup>14)</sup>, **1h–j, l**<sup>15)</sup>) oder analog diesen Synthesen neu hergestellt: **1c, e, f, k** (Ausnahme: **1m**).

*N*-Benzyl-*N*-methyl(2-phenylethynyl)amin (**1c**): Zu einer Mischung von 60 ml einer 15proz. Butyllithium-Lösung (in Hexan) und 40 ml wasserfreiem Ether wird bei –20°C eine Lösung von 17.5 g (60 mmol) *N*-Benzyl-*N*-methyl(1,2-dichlor-2-phenylvinyl)amin (Darstellung nachstehend) in 100 ml Ether getropft. Nach Entfernen des Kältebades und 20 h Rühren bei Raumtemp. gießt man in 300 ml Ether, der mit dem gleichen Volumen eiskalten Wassers unterschichtet ist. Nach Trocknen der abgetrennten Etherphase mit Calciumchlorid entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und destilliert den Rückstand im Hochvakuum. Man erhält so 10.2 g (77%) **1c**; gelbe, ölige Flüssigkeit mit Sdp. 125–128°C/0.02–0.05 Torr. — IR (Film): 2220 cm<sup>-1</sup> vs (C≡C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.77 (s, 3H, NMe), 4.12 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>Ph), 7.10–7.41 (m, 10H, Aryl-H).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N (221.3) Ber. C 86.84 H 6.83 N 6.33  
Gef. C 86.9 H 6.93 N 6.3

*N*-Benzyl-*N*-methyl(1,2-dichlor-2-phenylvinyl)amin: Eine Mischung von 77.10 g (0.25 mol) *N*-Benzyl-*N*-methyl-2,2-dichlor-2-phenylacetamid (Darstellung nachstehend), 65.20 g (0.25 mol) Triphenylphosphan und 25 ml Toluol wird 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. setzt man 300 g wasserfreien Ether zu, saugt das darin schwerlösliche Triphenylphosphan ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Nach Destillation des Rückstandes im Hochvak. erhält man das als *E/Z*-Isomerengemisch vorliegende, mehr oder weniger hydrolyseempfindliche Dichlorenamin; man erhält so 20.50 g (28%) eines gelben, viskosen Öls mit Sdp. 160–170°C/0.1 Torr. — IR (KBr): 1655 cm<sup>-1</sup> vs (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.42 und 2.60 (s, 3H, Verhältnis 30:70, NMe), 3.73 und 3.98 (s, 2H, Verhältnis 70:30, NCH<sub>2</sub>Ph), 6.80–7.47 (m, 10H, Aryl-H).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>N (292.2) Ber. C 65.77 H 5.17 N 4.79  
Gef. C 66.7 H 5.51 N 4.8

*N*-Benzyl-2,2-dichlor-*N*-methyl-2-phenylacetamid: Eine Lösung von 36.4 g (0.3 mol) *N*-Methylbenzylamin und 23.7 g (0.3 mol) Pyridin in 250 ml Toluol wird unter Eiskühlung langsam mit 66.9 g (0.3 mol) 2,2-Dichlor-2-phenylacetylchlorid<sup>16)</sup> versetzt. Man erhitzt 1 h unter Rückfluß, beläßt 16 h bei Raumtemp. und saugt das ausgefallene Pyridiniumchlorid ab. Zur restlosen Entfernung des letzteren schüttelt man die organische Phase zweimal mit etwa 100 ml Wasser, trocknet die Toluol-Phase mit Calciumchlorid und dampft sie i. Vak. ein. Durch Kristallisation erhält man aus Ethanol 64.7 g (70%) farblose Kristalle mit Schmp. 75–76°C. — IR (KBr): 1662 cm<sup>-1</sup> vs (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.73 (s, 3H, NMe), 4.65 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>Ph), 7.33–7.77 (m, 10H, Aryl-H).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>NO (308.2) Ber. C 62.35 H 4.91 N 4.54  
Gef. C 62.4 H 4.97 N 4.4

2,4-Dichlor-6-(2-morpholinoethyl)-1,3,5-triazin (**1e**): Eine Lösung von 4.00 g (10 mmol) *N*-(2-Tributylstannylethynyl)morpholin<sup>17)</sup> in 30 ml wasserfreiem Ether wird unter Eiskühlung langsam mit 1.84 g (10 mmol) 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin versetzt. Dabei entsteht sofort ein hellbrauner Niederschlag, der nach einigen Minuten bei Raumtemp. abgenutscht wird. Durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether erhält man 0.92 g (37%) **1e** als ockergelbe Kri-

stalle mit dem Schmelzpunkt 146–147°C. – IR (KBr): 2185  $\text{cm}^{-1}$  vs (C $\equiv$ C), 1560 s, 1505 s (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.61$ , 3.78 (2 m, Morpholin-H).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}$  (259.1) Ber. C 41.72 H 3.11 N 21.62  
Gef. C 41.2 H 3.09 N 21.4

*1-(4-Biphenyl)-3-morpholino-2-propin-1-on (1f)*: Zu 2.73 g (10.0 mmol) *N*-(2-Trimethylstannylethinyl)morpholin<sup>14)</sup> in 20 ml absol. Ether werden innerhalb 15 min unter Eiskühlung 2.17 g (10.0 mmol) 4-Phenylbenzoylchlorid in 20 ml absol. Ether getropft. Nach 13 h bei Raumtemp. werden die ausgefallenen orangefarbenen Kristalle abgesaugt und aus Ether/Petrolether umkristallisiert. Man erhält 1.00 g (35%) **1f** als farblose Kristalle mit Schmp. 127–128°C. – IR (KBr): 2230  $\text{cm}^{-1}$  m, 2162 vs, br (C $\equiv$ C), 1608 vs, 1600 vs (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.45$  [m, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 3.77 [m, 4H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 7.36–7.73 (m, 5H, Aryl-H), 7.85 (AA'BB'-System,  $J_{AB} \approx 8$  Hz, 4H, Aryl-H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (291.4) Ber. C 78.31 H 5.88 N 4.81  
Gef. C 77.7 H 6.01 N 4.8

*1-Chlor-4-(N-methylphenylamino)-1-phenyl-3-butin-2-on (1k)*: Zu einer Lösung von 4.20 g (10.0 mmol) *N*-Methyl-*N*-(2-tributylstannylethinyl)anilin<sup>18)</sup> in 10 ml absol. Ether werden innerhalb 15 min unter Eiskühlung 1.89 g (10.0 mmol) 2-Chlor-2-phenylacetylchlorid in 20 ml Ether getropft. Nach 2 h bei Raumtemp. entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und nimmt das verbleibende rohe Öl mit wenig Ether/Petrolether auf. Die ausgefallenen Kristalle werden aus Ether/Petrolether umkristallisiert und man erhält 1.61 g (57%) **1k** als hellbeige Kristalle mit Schmp. 84–85°C. – IR (KBr): 2160  $\text{cm}^{-1}$  vs, br (C $\equiv$ C), 1659 vs, 1639 vs (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.37$  (s, 3H, NMe), 5.39 (s, 1H, CHClPh), 7.0–7.6 (m, 10H, Aryl-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClNO}$  (283.5) Ber. C 72.02 H 4.98 N 4.94  
Gef. C 71.9 H 5.13 N 4.9

*1-Iod-4-(N-methylphenylamino)-3-butin-2-on (1m)*: Zu einer Lösung von 1.26 g (5.00 mmol) 1-Brom-4-(methylphenylamino)-3-butin-2-on<sup>19)</sup> in 10 ml Aceton tropft man innerhalb 5 min 4 ml einer Natriumiodid-Lösung (5 g NaI in 20 ml Aceton): sofortige Abscheidung von Natriumbromid. Nach Abfiltrieren dieses Salzes und Einengen des Filtrats i. Vak. bleibt ein kristalliner Rückstand zurück, den man in wenig Ether aufschlämmt. Nach Abfiltrieren, Kühlen und Anreiben isoliert man 1.20 g (80%) **1m**; aus Dichlormethan/Ether hellbeige Kristalle mit Schmp. 95–96°C. – IR (KBr): 2178  $\text{cm}^{-1}$  (C $\equiv$ C), 1629 (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.44$  (s, 3H, NMe), 3.95 (s, 2H, CH<sub>2</sub>I), 6.9–7.5 (m, 5H, Aryl-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{INO}$  (299.1) Ber. C 44.17 H 3.37 N 4.68  
Gef. C 43.8 H 3.41 N 4.6

## 2. Umsetzungen

*2-Amino-5-(p-tolylsulfonyl)furane 3*. – *Allgemeine Vorschrift*: Eine Lösung von je 5 mmol Inamin (**1a–m**) und Ethinyl(*p*-tolyl)sulfon (**2**) in 15 ml Dichlormethan wird bei Raumtemp. einige Stunden bzw. Tage (s. Tab. 2) gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. isoliert man die Furane **3** nach folgenden Methoden:

A) Man nimmt den Rückstand in wenig Ether auf, kühlt, reibt an und erhält kristalline Verbindungen, die aus Chloroform/Ether umkristallisiert werden (**3d, e, h, i, k–m**).

B) Man filtriert (d. h. chromatographiert mit hoher Tropfgeschwindigkeit) den Rückstand über etwa 20 g neutralem Aluminiumoxid in einer kleinen Säule mit 150 ml Chloroform/Ether (9:1). Nach Entfernen des Elutionsmittels i. Vak. bringt man wie bei A) beschrieben zur Kristallisation, evtl. unter Zugabe von wenig Petrolether und kristallisiert aus Chloroform/Ether/Petrolether um (**3b, c, f, g, j**).

Ausnahme: **3a** wurde bisher nur als rohes Öl isoliert; s. Tab. 2, Fußnote<sup>c)</sup>. – Physikalische und elementaranalytische Daten der Furanderivate **3a–m** sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

*3-[2-(4-Biphenyloxy)acetyl]-2-(N-methylphenylamino)-5-(p-tolylsulfonyl)furan (3m')*: Eine Lösung von 0.40 g (0.86 mmol) **3m** in 20 ml Dichlormethan wird mit einer Lösung von 0.15 g (0.88 mmol) 4-Hydroxybiphenyl, 0.50 g Natriumhydroxid und einer Spatelspitze Tetrabutylammoniumbromid in 20 ml Wasser überschichtet. Nach kräftigem Rühren (2 d bei Raumtemp.) werden die Phasen getrennt, und die wäßrige Phase wird noch zweimal mit 20 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 25 ml Wasser und 25 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit Ether/Petrolether versetzt und liefert 0.21 g (64%) **3m'**; aus Chloroform/Ether/Petrolether hellbeige Kristalle mit Schmp. 121–122°C. – IR (KBr): 1689  $\text{cm}^{-1}$  s (C=O), 1085 m, 1068 m, 1046 m (S=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.42$  (s, 3H, Aryl-Me), 3.40 (s, 3H, NMe), 4.90 (s, 2H, Biphenyl-OCH<sub>2</sub>), 6.7–7.6 [m, 19H, 18 Aryl-H; darunter s bei  $\delta = 7.23$  (?) für Furan-4-H].  $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{S}$  (521.6) Ber. C 73.69 H 5.22 N 2.69  
Gef. C 72.8 H 5.38 N 2.6

*2-Amino-5-(p-tolylsulfonyl)furane 4*. – *Allgemeine Vorschrift*: Die Lösungen von 1.0 mmol Furan **3b, f, g, i, j** in 20 ml Dichlormethan werden mit einer Lösung von 0.33 g (2.0 mmol) Kaliumpermanganat in 20 ml Wasser überschichtet. Nach Zugabe von 23 mg (0.1 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid wird die Mischung 1 d bei Raumtemp. kräftig durchmischt. Man filtriert, wäscht den Filterkuchen mit 10–30 ml Dichlormethan, 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 Natriumchlorid-Lösung behandelt. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man aus Ether (Methode C, Tab. 2: **4b, f**) oder nach Säulenchromatographie des Rückstands an 40 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Chloroform/Ether (1:1) und Aufnahme der so gereinigten Substanzen in Ether/Petrolether (Methode D, Tab. 2: **4g, i, j**) kristalline Verbindungen, die aus Chloroform/Ether umkristallisiert werden. – Spektroskopische Daten s. Tab. 1.

*Isomerisierung der 2-Amino-5-sulfonylfurane 3 zu den Maleinsäure-Derivaten 5*. – *Allgemeine Vorschrift*: Man erwärmt 1.0 g (3.3 mmol) des rohen Öls von **3a** in Substanz auf etwa 50°C im Wasserbad und die Lösung von 1.0 g (2.7, 2.6, 2.4 mmol) der Furane **3b, n, o** in 15 ml Acetonitril unter Rückfluß jeweils 3 h. Nach Abkühlen entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und isoliert nach Zugabe von Ether, Kühlen und Anreiben **5n** und **5o** als kristalline Verbindungen. Die rohen Öle von **5a** und **5b** werden zunächst rasch an 20 g Aluminiumoxid (neutral) mit 150 ml Chloroform/Ether (9:1) chromatographiert bzw. filtriert. Nach Entfernen des Elutionsmittels i. Vak. und Aufnahme der Rückstände in Ether lassen sich auch **5a** und **5b** kristallin gewinnen.

*(Z)-3-(Morpholinocarbonyl)thiocrotonsäure-S-(p-tolyl)ester (5a)*: Aus Chloroform/Ether 0.36 g (36%) farblose Kristalle mit Schmp. 151–153°C. – IR (KBr): 1675  $\text{cm}^{-1}$  s, 1630 Sh, 1620 vs, br, 1593 m (C=O/C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.07$  (d,  $J = 1.6$  Hz, 3H, Vinyl-Me), 2.37 (s, 3H, Aryl-Me), 3.29 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.6 (m, 6H, NCH<sub>2</sub>/2 OCH<sub>2</sub>), 6.12 (q,  $J = 1.6$  Hz, 1H, Vinyl-H), 7.20, 7.29 (AA'BB'-System, je 2H, Toly-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.32$ , 21.73 (2 q,  $J = 127.0$ , 130.0 Hz, Aryl-Me, Vinyl-Me), 41.42, 46.18 (2 t,  $J = 140.1$ , 138.2 Hz, 2 NCH<sub>2</sub>), 66.38 (t,  $J = 145.2$  Hz, 2 OCH<sub>2</sub>), 123.89 (d,  $J = 163.3$  Hz, C-2), 124.02, 140.07 (2 s, ipso-

Tab. 2. Dargestellte Furan-Derivate 3 und 4

...-5-( <i>p</i> -tolylsulfinyl)furan 3 ...-5-( <i>p</i> -tolylsulfonyl)furan 4	Ausbeute (Reaktionszeit/ Isolierung) <sup>a)</sup>	Schmp. <sup>b)</sup> (Farbe)	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse		
				C	H	N
3-Methyl-2-morpholino... (3a) <sup>c)</sup>	— <sup>c)</sup> (4 h/—)	— <sup>c)</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> S (305.4)	Ber. 62.93 Gef. —	6.27 —	4.59 —
2-Morpholino-3-phenyl... (3b)	44% (3 h/B)	107–108 °C (hellbeige)	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> S (367.5)	Ber. 68.63 Gef. 68.4	5.76 5.83	3.81 3.7
2-( <i>N</i> -Methylbenzylamino)-3-phenyl... (3c)	32% (0.5 h/B)	83–85 °C (hellbeige)	C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> S (401.5)	Ber. 74.79 Gef. 74.9	5.77 5.82	3.49 3.4
3-(4,6-Dichlor-1,3,5-triazin-2-yl)-2-(diethylamino)... (3d)	32% (3 d/A)	57–59 °C (gelb)	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S (425.3)	Ber. 50.83 Gef. 50.6	4.27 4.33	13.17 13.2
3-(4,6-Dichlor-1,3,5-triazin-2-yl)-2-morpholino... (3e)	72% (5 d/A)	115–117 °C (sandfarben)	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S (439.3)	Ber. 49.21 Gef. 49.2	3.67 3.77	12.75 12.9
2-Morpholino-3-(4-phenylbenzoyl)... (3f)	81% (7 d/B)	133–135 °C (hellgelb)	C <sub>28</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub> S (471.6)	Ber. 71.31 Gef. 71.5	5.34 5.50	2.97 3.0
2-Morpholino-3-(4-nitrobenzoyl)... (3g)	86% (6 d/B)	121–124 °C (gelb)	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S (440.5)	Ber. 59.99 Gef. 60.1	4.58 4.72	6.26 6.4
2-( <i>N</i> -Methylphenylamino)-3-( <i>p</i> -toluoyl)... (3h)	35% (6 d/A)	101–102 °C (beige)	C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> S (429.5)	Ber. 72.71 Gef. 72.2	5.40 5.45	3.26 3.2
2-( <i>N</i> -Methylphenylamino)-3-(4-phenylbenzoyl)... (3i)	56% (7 d/A)	118–121 °C (ockerfarben)	C <sub>31</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> S (491.6)	Ber. 75.74 Gef. 75.6	5.13 5.24	2.85 2.8
2-( <i>N</i> -Methylphenylamino)-3-(4-nitrobenzoyl)... (3j)	54% (6 d/B)	118–119 °C (leuchtend gelb)	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S (460.5)	Ber. 65.21 Gef. 65.5	4.38 4.53	6.08 6.2
3-(2-Chlor-2-phenylacetyl)-2-( <i>N</i> -methylphenylamino)... (3k)	56% (10 d/A)	99–100 °C (farblos)	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>3</sub> S (464.0)	Ber. 67.30 Gef. 67.0	5.00 4.94	3.02 3.1
( <i>E</i> )-3-(Cinnamoyl)-2-( <i>N</i> -methylphenylamino)... (3l)	72% (9 d/A)	119–121 °C (leuchtend gelb)	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> S (441.5)	Ber. 73.45 Gef. 72.9	5.25 5.31	3.17 3.1
3-(Iodacetyl)-2-( <i>N</i> -methylphenylamino)... (3m)	56% (4 d/A)	85–86 °C (gelb)	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> INO <sub>3</sub> S (479.3)	Ber. 50.12 Gef. 50.4	3.78 3.90	2.92 3.0
2-Morpholino-3-phenyl... (4b)	37% (1 d/C)	110–112 °C hellbeige	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub> S (383.5)	Ber. 65.77 Gef. 65.8	5.52 5.59	3.65 3.7
2-Morpholino-3-(4-phenylbenzoyl)... (4f)	49% (1 d/C)	150–153 °C farblos	C <sub>28</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub> S (487.6)	Ber. 68.97 Gef. 68.6	5.17 5.19	2.87 2.8
2-Morpholino-3-(4-nitrobenzoyl)... (4g)	53% (1 d/D)	163–165 °C gelb-orange	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S (456.6)	Ber. 57.87 Gef. 58.7	4.42 4.57	6.14 6.2
2-( <i>N</i> -Methylphenylamino)-3-(4-phenylbenzoyl)... (4i)	47% (1 d/D)	121–123 °C hellbeige	C <sub>31</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub> S (507.6)	Ber. 73.35 Gef. 74.0	4.96 5.16	2.76 2.7
2-( <i>N</i> -Methylphenylamino)-3-4-nitrobenzoyl... (4j)	38% (1 d/D)	168–169 °C gelb	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S (476.5)	Ber. 63.02 Gef. 63.0	4.23 4.36	5.88 5.8

a) Dauer der Umsetzung bei Raumtemp.; Isolierungsmethoden: A, B (3); C, D (4) s. Experimenteller Teil. — b) Schmelzen stets unter Zersetzungerscheinungen. — c) 3a wurde bisher nur als rotbraunes, rohes Öl isoliert, daher ist die Angabe des exakten Ausbeutewertes nicht möglich; es wurde auch keine passende Elementaranalyse erhalten. Struktur von 3a jedoch durch spektroskopische Daten und durch Weiterreaktion zu 5a bewiesen.

C), 130.32, 134.56 (2 d,  $J = 159.1, 163.6$  Hz, je 2 Aryl-CH), 147.19 (s, C-3), 169.29, 186.38 (2 s, 2 C=O). — MS (17 eV):  $m/z$  (%) = 305 (1) [M<sup>+</sup>], 182 (100) [M<sup>+</sup> – STolyl], 124 (21) [HSTolyl].

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S (305.4) Ber. C 62.93 H 6.27 N 4.59  
Gef. C 62.7 H 6.19 N 4.5

(*Z*)-3-(Morpholinocarbonyl)thiozimtsäure-*S*-(*p*-tolyl)ester (5b): Aus Chloroform/Ether 0.20 g (20%) graue Kristalle mit Schmp. 128–130 °C. — IR (KBr): 1674 cm<sup>-1</sup> s, 1641 vs, br (C=O), 1588 s, 1569 m (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.38 (s, 3H, Aryl-Me), 3.25, 3.47 (2 m, je 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.73 (br. „s“, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6.65 (s, 1H, Vinyl-H), 7.23, 7.33 (AA'BB'-System, je 2H, Toly-H), 7.4–7.6 (m, 5H, Aryl-H). — MS (17 eV):  $m/z$  (%) = 367 (1) [M<sup>+</sup>], 244 (100) [M<sup>+</sup> – STolyl], 124 (52) [HSTolyl], 114 (12), 91 (9).

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>S (367.5) Ber. C 68.63 H 5.76 N 3.81  
Gef. C 68.4 H 5.87 N 3.7

(*Z/E*)-3-(*N*-Methylphenylcarbamoyl)thiozimtsäure-*S*-(*p*-tolyl)ester (5n): Aus Chloroform/Ether 0.57 g (57%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 171–173 °C. — IR (KBr): 1675 cm<sup>-1</sup> s, 1662 Sh, 1642 vs, br (C=O), 1585 s, 1569 m, 1559 Sh (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

δ = 2.39 (s, 3H, Aryl-Me), 3.15, 3.35 (2 s, zus. 3H, NMe, *E:Z* = 13:87), 6.24, 6.69 (2 s, zus. 1H, Vinyl-H, *Z:E* = 83:17), 6.8–7.7 (m, 14H, Aryl-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.30 (q,  $J = 126.8$  Hz, Aryl-Me), 36.68, 38.65 (2 q,  $J \approx 140$  Hz, *Z/E*-NMe), 120.83, 122.10 (2 d,  $J = 162.7$  Hz, *E/Z*-C-2), 122–135 (d, s, arom. CH/C), 140.02, 142.73, 149.09 (3 s, 2 *ipso*-C, C-3), 167.92, 186.70 (2 s, 2 C=O). — Kleine Signale bei δ = 142.47, 148.37, ≈ 168 deuten auf die Anwesenheit des *E*-Isomeren hin (?).

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S (387.5) Ber. C 74.39 H 5.46 N 3.61  
Gef. C 74.1 H 5.55 N 3.6

(*Z/E*)-3-(*N*-Methylphenylcarbamoyl)thiozimtsäure-*S*-mesityl-ester (5o): Aus Chloroform/Ether hellbeige Kristalle mit Schmp. 170–171 °C. — IR (KBr): 1678 cm<sup>-1</sup> s, 1652 vs, 1636 Sh, 1595 Sh, 1587 s, 1569 m (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.31, 2.33, 2.36 (3 s, 36:54:10, zus. 9H, Mesityl-CH<sub>3</sub>), 3.16, 3.34 (2 s, zus. 3H, NMe, *E:Z* = 11:89), 6.31, 6.77 (2 s, zus. 1H, Vinyl-H, *Z:E* = 81:19), 6.8–7.4 (m, 12H, Aryl-H).

C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>S (415.6) Ber. C 75.14 H 6.06 N 3.37  
Gef. C 74.9 H 6.07 N 3.4

**Darstellung von 5a mit Hilfe der Wittig-Reaktion**<sup>9</sup>: Eine Mischung von 3.0 g (7.0 mmol) Brenztraubensäuremorpholid (7), 1.1 g (7.0 mmol) 2-(Triphenylphosphoranyliden)thioessigsäure-*S*-(*p*-tolyl)ester (8) (Darstellung von 7 und 8 nachstehend) und 0.73 g (6.0 mmol) Benzoesäure in 70 ml Benzol wird 3 d unter Rückfluß erhitzt. Die in Abständen von 24 h aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Reaktionsmischung zeigen, daß 5a entsteht, daß aber auch der Anteil an Zersetzungsprodukten (z. B. Thiokresol) stark zunimmt. Man entfernt schließlich das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an 50 g Kieselgel mit 500 ml Chloroform/Ether (9:1). Die erste Fraktion (ca. 200 ml) wird abermals an 50 g Kieselgel mit 500 ml Essigester chromatographiert bzw. gereinigt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und erhält nach Aufnahme des gelben, öligen Rückstands in Ethanol, Kühlen und Anreiben 0.21 g (10%) farblose Kristalle, deren spektroskopische und analytische Daten mit denen von 5a identisch sind.

**Brenztraubensäuremorpholid (7)**<sup>19</sup>: Zu einer Lösung von 8.72 g (0.10 mol) Morpholin in 120 ml Toluol werden unter Eiskühlung 5.33 g (0.05 mol) Pyruvoylchlorid<sup>20</sup> getropft. Man entfernt das Kältebad und rührt ca. 12 h bei Raumtemp. Nach Absaugen des ausgefallenen Morpholiniumchlorids (5.77 g, 93%) und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand zweimal im Kugelrohr destilliert. Man erhält so 5.67 g (72%) 7 als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 150–160 C/12 Torr. – IR (Film): 1708 cm<sup>-1</sup> vs, 1638 vs, br (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.44 (s, 3H, COMe), 3.4–3.9 (m, 8H, Morpholin-H).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (157.2) Ber. C 53.48 H 7.05 N 8.91  
Gef. C 52.8 H 7.01 N 9.1

**2-(Triphenylphosphoranyliden)thioessigsäure-*S*-(*p*-tolyl)ester (8)**: Eine Mischung von 20.0 g (39 mmol) des nachstehend beschriebenen Phosphonium-Salzes und 13.2 g (130 mmol) Triethylamin in 200 ml Chloroform wird 4 h bei Raumtemp. gerührt. Man gießt die Reaktionsmischung in 200 ml Wasser, trennt die Phasen und schüttelt die organische Phase noch zweimal mit 100 ml Wasser aus. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat entfernt man das Lösungsmittel i. Vak., versetzt mit Petrolether (ggf. anreiben!) und erhält so 10.5 g (63%) 8; farblose Kristalle mit Schmp. 184–187°C. – IR (KBr): 1594 cm<sup>-1</sup> s, 1583 Sh, 1560 m (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.27 (s, 3H, Aryl-Me), 3.59 (d, *J* = 22.0 Hz, 1H, PCH), 6.9–7.8 (m, 19H, Aryl-H).

C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>OPS (426.5) Ber. C 76.04 H 5.44  
Gef. C 75.6 H 5.59

**Triphenyl[(*p*-tolylthio)carbonylmethyl]phosphoniumbromid**: Eine Lösung von 57.3 g (0.23 mol) des nachstehend beschriebenen Thioesters (als rohes Öl) und 61.3 g (0.23 mol) Triphenylphosphan in 300 ml Toluol wird bei Raumtemp. 1 d gerührt. Man erhält dabei als schwerlöslichen Niederschlag 102.0 g (86%) des Phosphonium-Salzes; farblose Kristalle mit Zersetzungserscheinungen oberhalb 210°C. – IR (KBr): 1682 cm<sup>-1</sup> vs, br (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.31 (s, 3H, Aryl-Me), 5.98 (d, *J* = 13.3 Hz, 2H, PCH<sub>2</sub>), 7.13 (AA'BB'-System, Toly-H), 7.5–8.1 (m, 15H, PPh<sub>3</sub>).

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>BrOPS (507.4) Ber. C 63.91 H 4.72  
Gef. C 64.2 H 4.92

**2-Bromthioessigsäure-*S*-(*p*-tolyl)ester**: Zu einer Mischung von 37.30 g (0.3 mol) *p*-Thiokresol und 23.70 g (0.3 mol) Pyridin in 200 ml Ether werden innerhalb 20 min unter Eiskühlung 60.60 g (0.3 mol) Bromacetyl bromid getropft. Man entfernt das Kältebad, rührt ca. 12 h bei Raumtemp. und saugt das ausgefallene Pyridiniumbromid ab (40.00 g, 83%). Zu dessen restloser Entfernung schüttelt man die organische Phase dreimal mit 200 ml Wasser aus, trocknet mit Calciumchlorid und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Zurück

bleiben 63.87 g (87%) eines gelben Öls, von dem (um eine exakte Elementaranalyse zu erhalten) 6.55 g in Ethanol aufgenommen und im Aceton/Trockeneis-Bad (–70°C) zur Kristallisation gebracht werden (evtl. anreiben!). Man saugt schnell ab und erhält so 4.72 g des Thioesters als farblose Kristalle mit Schmp. 27–28°C. – IR (KBr): 1697 cm<sup>-1</sup> vs, br (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.38 (s, 3H, Aryl-Me), 4.07 (s, 2H, BrCH<sub>2</sub>), 7.23, 7.34 (AA'BB'-System, zus. 4H, Toly-H).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>BrOS (245.1) Ber. C 44.10 H 3.70  
Gef. C 44.0 H 3.65

#### CAS-Registry-Nummern

1a: 19006-26-9 / 1b: 38426-49-2 / 1c: 115592-39-7 / 1d: 69943-22-2 / 1e: 115592-40-0 / 1f: 115592-41-1 / 1g: 80915-41-9 / 1h: 80608-38-4 / 1i: 80608-39-5 / 1j: 80608-42-0 / 1k: 115592-42-2 / 1l: 69943-14-2 / 1m: 115592-43-3 / 2: 13894-21-8 / 3a: 115592-44-4 / 3b: 115592-45-5 / 3c: 115592-46-6 / 3d: 115592-47-7 / 3e: 115592-48-8 / 3f: 115592-49-9 / 3g: 115592-50-2 / 3h: 115592-51-3 / 3i: 115592-52-4 / 3j: 115592-53-5 / 3k: 115592-54-6 / 3l: 115592-55-7 / 3m: 115592-56-8 / 3m': 115592-65-9 / 3n: 89438-33-5 / 3o: 105066-05-5 / 4b: 115592-57-9 / 4f: 115592-58-0 / 4g: 115592-59-1 / 4i: 115592-60-4 / 4j: 115592-61-5 / 5a: 115603-33-3 / 5b: 115592-66-0 / (E)-5n: 115592-67-1 / (Z)-5n: 115592-68-2 / (E)-5o: 115592-69-3 / (Z)-5o: 115592-70-6 / 7: 38382-92-2 / 8: 115592-71-7 / (E)-*N*-Benzyl-*N*-methyl(1,2-dichlor-2-phenylvinyl)amin: 115592-62-6 / (Z)-*N*-Benzyl-*N*-methyl(1,2-dichlor-2-phenylvinyl)amin: 115592-63-7 / *N*-Benzyl-*N*-methyl-2,2-dichlor-2-phenylacetamid: 115592-64-8 / 2,2-Dichlor-2-phenylacetylchlorid: 4773-36-8 / *N*-Methylbenzylamin: 103-67-3 / *N*-(2-Tributylstannylethinyl)morpholin: 102265-89-4 / 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin: 108-77-0 / 4-Phenylbenzoylchlorid: 14002-51-8 / *N*-Methyl-*N*-(2-tributylstannylethinyl)anilin: 69943-09-5 / 2-Chlor-2-phenylacetylchlorid: 2912-62-1 / 4-Hydroxybiphenyl: 92-69-3 / Morpholin: 110-91-8 / Pyruvoylchlorid: 5704-66-5 / 2-Bromthioessigsäure-*S*-(*p*-tolyl)ester: 115592-72-8 / Bromacetyl bromid: 598-21-0 / [(*p*-Tolythio)carbonylmethyl]triphenylphosphoniumbromid: 115592-73-9 / 1-Brom-4-(methylphenylamino)-3-butin-2-on: 80608-12-4

<sup>1</sup> G. Himbert, S. Kosack, G. Maas, *Angew. Chem.* **96** (1984) 308; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 321.

<sup>2</sup> S. Kosack, G. Himbert, *Chem. Ber.* **120** (1987) 71.

<sup>3</sup> S. Lit.<sup>21</sup> Fußnote 18.

<sup>4</sup> J. J. Eisch, J. E. Galle, L. E. Hallenbeck, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1608.

<sup>5</sup> Der S=O-Gruppe ordnen wir eine meist sehr intensive Absorption bei  $\tilde{\nu} \approx 1030-1050$  cm<sup>-1</sup> zu, denn diese verschwindet bei der Oxidation zu den Sulfonen 4.

<sup>6</sup> R. M. Letcher, R. M. Acheson, *Org. Magn. Reson.* **16** (1981) 316; L. M. Jackman, R. H. Wiley, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2886; T. Anthonson, S. Hagen, M. A. Kazi, S. W. Shah, S. Tagar, *Acta Chem. Scand., Ser. A.* **30** (1976) 91; Lehrbücher der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie.

<sup>7</sup> Eine 2stdg. Bestrahlung von 5a in Benzol (Quecksilber-Hochdrucklampe TQ 150, Fa. Heraeus) lieferte ein nicht trennbares Gemisch von Produkten. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte aber neben den Signalen von 5a auch ein 1H-Quartett bei  $\delta$  = 6.71 und ein 3H-Dublett bei  $\delta$  = 2.22 (<sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz), die wir versuchsweise der *E*-Form von 5a zuordnen.

<sup>8</sup> Übersicht: H. J. Bestmann, R. Zimmermann in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. E1, S. 616ff., Thieme, Stuttgart 1982.

<sup>9</sup> C. Ruchardt, P. Bause, S. Eichler, *Chem. Ber.* **100** (1967) 1144.

<sup>10</sup> E. Ritchie, W. C. Taylor, *Aust. J. Chem.* **24** (1971) 2137.

<sup>11</sup> S. N. Bhattacharya, B. M. Josiah, D. R. M. Walton, *Organomet. Chem. Synth.* **1** (1970) 145.

<sup>12</sup> S. Kosack, G. Himbert, *Chem. Ber.* **121** (1988) 833; dort auch Hinweis auf Publikationen von H. G. Viehe et al., die die gleichen Inamine aber auf anderem Wege herstellen.

<sup>13</sup> G. Himbert, *Angew. Chem.* **91** (1979) 432; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 405.

- <sup>14)</sup> M. Feustel, G. Himbert, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 196.  
<sup>15)</sup> G. Himbert, M. Feustel, M. Jung, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1907.  
<sup>16)</sup> A. J. Speziale, L. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 1868.  
<sup>17)</sup> G. Himbert, R. Giesa, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 292.  
<sup>18)</sup> G. Himbert, L. Henn, R. Hoge, *J. Organomet. Chem.* **184** (1980) 317.  
<sup>19)</sup> Brenztraubensäuremorpholid ist zwar bereits mehrmals in der Lit. erwähnt, jedoch ohne Angabe analytischer und spektroskopischer Daten: <sup>19a)</sup> G. Fischer, A. Schellenberg, *Tetrahedron* **28** (1972) 4113. — <sup>19b)</sup> G. Fischer, G. Küllertz, A. Schellenberg, *Tetrahedron* **29** (1973) 4313. — <sup>19c)</sup> F. Ozawa, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1982**, 865. — <sup>19d)</sup> F. Ozawa, T. Sugimoto, Y. Yuasa, M. Santra, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Organometallics* **3** (1984) 683.  
<sup>20)</sup> J. Häusler, U. Schmidt, *Chem. Ber.* **107** (1974) 145.

[138/88]