

Propiniminium-Salze: Ambifunktionelle Reaktivität gegenüber S- und N-Nucleophilen

Gerhard Maas^{*a}, Ernst-Ulrich Würthwein^b, Berndt Singer^a, Theo Mayer^a und Detlev Krauss^a

Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern^a,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Organisch-chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität Münster^b,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 18. Mai 1989

Key Words: Allenes, 1,3-diamino- and 1-amino-3-thio- / Propene iminium salts / Propyne iminium salts / MO calculations

Für die Propiniminium-Ionen **2a–d** werden ab-initio- (3-21G//3-21G für **2a**) und MNDO-Rechnungen (**2a–d**) durchgeführt. Danach stabilisiert die Aminogruppe die Propargylkation-eindeutig gegenüber der Allenylkation-Struktur. Die höchste positive Ladungsdichte befindet sich am aminosubstituierten Kohlenstoffatom. — Umsetzungen der 2-Propiniminium-triflate **6a, b** mit Thiolen, Thiolaten, Morpholin, Lithium-morpholid und Phenylhydrazin zeigen, daß nur in einigen Fällen unter kinetisch kontrollierten Bedingungen der erwartete C-1-Angriff erfolgt, ansonsten wird C-3-Angriff gefunden. Letzterer führt in Abwesenheit von Protonquellen zu 1,3-donorsubstituierten Allenen (**8, 10, 12**), andernfalls entstehen deren C-2-protonierte Formen (**9, 11, 13–15**).

Propyne Iminium Salts: Ambifunctional Reactivity towards Sulfur and Nitrogen Nucleophiles

Propyne iminium ions **2a–d** have been studied by both ab initio (3-21G//3-21G for **2a**) and MNDO calculations (**2a–d**). It is found that the amino group stabilizes the propargyl cation structure at the expense of the allenyl cation structure. Furthermore, the highest positive charge density is located at the amino-substituted carbon atom. — Reactions of 2-propyne iminium triflates **6a, b** with thiols, thiolates, morpholine, lithium morpholide, and phenylhydrazine have been investigated. C-1 attack at **6**, expected under kinetically controlled conditions, is observed in a few cases only. In all other cases, products resulting from C-3 attack takes place leading either to 1,3-donorsubstituted allenes (**8, 10, 12**) in the absence of proton sources or to their C-2-protonated forms (**9, 11, 13–15**) otherwise.

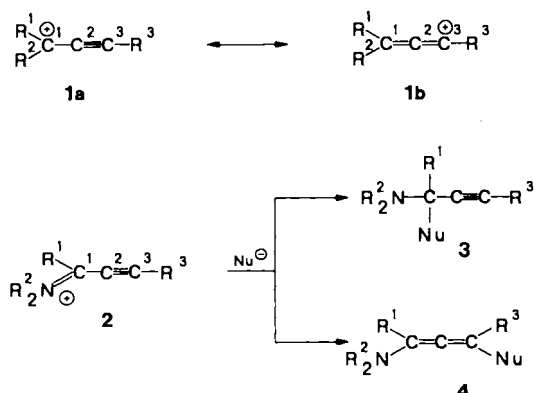
Im System Propargyl-Kation/Allenyl-Kation (**1a** ↔ **1b**) stabilisieren Donor-Substituenten an C-1 die Alkin-Form¹⁾. Handelt es sich um einen Amino-Substituenten, so liegen daher Propiniminium-Ionen **2** vor. Während die erwartete hohe Reaktivität der Dreifachbindung von Iminium-substituierten Alkinen in [2+2]⁻²⁾ und [2+4]⁻²⁻⁴⁾-Cycloadditionen an geeignete π -Systeme experimentell belegt ist, fehlen Untersuchungen über die Reaktivität gegenüber Nucleophilen. Der nucleophile Angriff an **2** kann prinzipiell nicht nur an C-1, sondern auch an C-3 erfolgen, wobei Propargyl-Derivate **3** oder Aminoallene **4** entstehen können. Diese Alternative besteht bekanntlich auch bei der über

kurzlebige kationische Zwischenstufen verlaufenden Umlagerung von Propargyl-Derivaten in Allene, in mechanistisch modifizierter Form auch bei der Konkurrenz von S_N2 - und S_N2' -Reaktionen an neutralen Propargyl-Verbindungen⁵⁾.

Wir berichten hier über einige nucleophile Additionen an Propiniminium-Ionen des Typs **2** in Verbindung mit MO-Rechnungen zum Bindungszustand und zur Ladungsverteilung in diesen Systemen.

MO-Rechnungen

Die Geometrie des unsubstituierten Propiniminium-Ions, $C_3H_4N^+$ (**2a**), wurde für die C_s -optimierte Struktur sowohl nach ab-initio- (3-21G//3-21G) sowie semiempirischen Methoden (MNDO) berechnet (Abb. 1). Die Übereinstimmung bezüglich der Bindungslängen der C_3 -Kette ist befriedigend. Die ab-initio-Ergebnisse zeigen darüber hinaus nur geringfügige Abweichungen zu kürzlich publizierten Daten aus Rechnungen, bei denen ein 6-31G*-Basissatz^{1a)} verwendet wurde. Gegenüber dem unsubstituierten Kation (**1a** ↔ **1b**, $R^1 - R^3 = H$), dessen Geometrie schon früher nach verschiedenen ab-initio-Verfahren berechnet worden war (6-31G*^{1a)}, 4-31+G⁶⁾, STO-3G⁷⁾), findet man eine Verlängerung der C-1–C-2–Bindung und eine Verkürzung der C-2–C-3-Bindung. Der Vergleich mit experimentellen Bindungslängen [$d(C=C) = 1.189(10) \text{ \AA}^8)$, $d(C_{sp^2}-C_{sp}) = 1.431(14) \text{ \AA}^8)$, $d(C=N) = 1.279(8) \text{ \AA}$ in Aryliminen⁸⁾,



$d(\text{C}=\text{N}) = 1.302 \text{ \AA}$ im Isopropyliden-dimethylammonium-Ion⁹⁾ erlaubt die Interpretation, daß dieses $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}^+$ -Isomer eindeutig als Propiniminium-Ion (**2a**) und nicht als Amino-substituiertes Allenyl-Kation (**1b**, R^1 oder $\text{R}^2 = \text{NH}_2$) vorliegt. In den substituierten Systemen **2b–d** sind nach den MNDO-Ergebnissen nur geringfügige Tendenzen zugunsten der Allenylkation-artigen Struktur festzustellen (Tab. 1). Die Begünstigung dieser Struktur durch einen Phenyl-Substituenten an C-3 wurde auch für das System $\mathbf{1a} \leftrightarrow \mathbf{1b}$ festgestellt^{1b)}. Eine vollständige Geometrie-Optimierung von **2b** ergab, daß die koplanare Anordnung im Kation energetisch am günstigsten ist; sie ermöglicht eine durchgehende Konjugation des beteiligten π -Systems. Die Rotationsbarriere von $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ für den Phenylring an C-3 wird von MNDO jedoch möglicherweise unterschätzt.

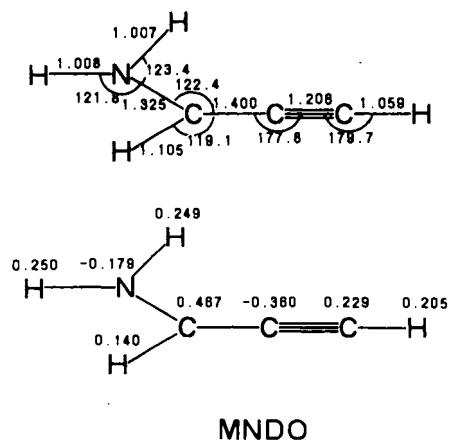
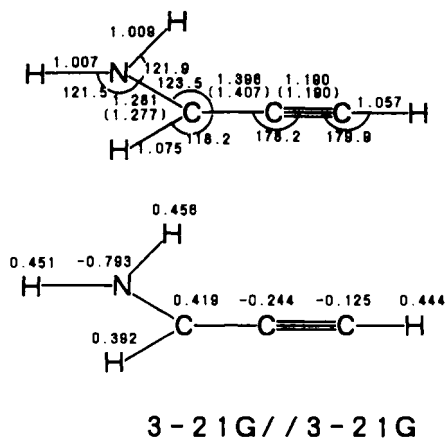
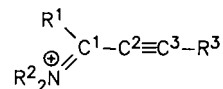


Abb. 1. Vergleich von Ergebnissen aus ab-initio- und semiempirischen Rechnungen für **2a**. Oben: Geometrie (C_s -optimiert); Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]. – Unten: Ladungsdichten. – Zahlen in Klammern: Werte aus Lit.^{1a)} (6-31G*)

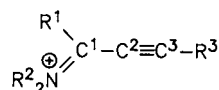
Zur Abschätzung der ambifunktionellen Reaktivität von Propiniminium-Ionen **2** gegenüber Nucleophilen benötigt man die Kenntnis von Ladungsdichten und LUMO-Koeffizienten an C-1 und C-3. Wie Abb. 1 für die Ladungsverteilung in **2a** zeigt, kommen hier ab-initio- und MNDO-Verfahren zu numerisch sehr verschiedenen Werten, jedoch

Tab. 1. Aus MNDO-Rechnungen erhaltene Bildungsenthalpien [kcal mol^{-1}] und Bindungsabstände [\AA] für **2a–d** (C_s -Symmetrie)



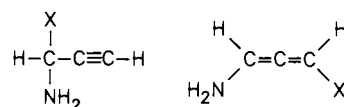
Verbindung	R ¹	R ²	R ³	ΔH_f	C ¹ –C ²	C ² –C ³	C ¹ –N
2a	H	H	H	228.9	1.400	1.206	1.325
2b	H	H	Ph	236.9	1.383	1.217	1.333
2c	H	Me	Ph	237.3	1.388	1.215	1.341
2d	Me	Me	Ph	232.2	1.400	1.214	1.348

Tab. 2. Ladungsdichten und LUMO-Koeffizienten (in Klammern) in Propiniminium-Ionen **2a–d** (MNDO-Ergebnisse)



Verbindung	R ¹	R ²	R ³	N	C ¹	C ²	C ³
2a	H	H	H	-0.179 (-0.472)	0.467 (0.758)	-0.360 (0.068)	0.229 (-0.444)
2b	H	H	Ph	-0.215 (-0.414)	0.452 (0.682)	-0.377 (0.069)	0.270 (-0.480)
2c	H	Me	Ph	-0.273 (-0.417)	0.433 (0.678)	-0.358 (0.084)	0.243 (-0.468)
2d	Me	Me	Ph	-0.270 (-0.419)	0.402 (0.684)	-0.347 (0.078)	0.225 (-0.447)

Tab. 3. Bildungsenthalpien (aus MNDO-Rechnungen) für S,N- und N,N-Acetale vom Typ **3** und isomere Allene vom Typ **4**



X	ΔH_f [kcal mol^{-1}]	ΔH_f [kcal mol^{-1}]	$\Delta \Delta H_f$
SH	54.78	42.26	12.52
NH ₂	55.10	42.11	12.99
NHNH ₂	77.98	65.83	12.15

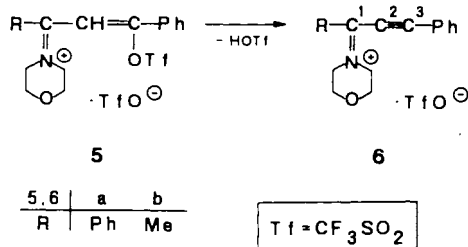
bleiben die qualitativen Unterschiede in beiden Fällen erhalten. Zur Behandlung der höher substituierten Systeme **2b–d**, die als Modellverbindungen für die im Experiment verwendeten Salze **6a, b** dienen sollen, genügt darum unseres Erachtens die weniger aufwendige MNDO-Methode. Wie Tab. 2 zeigt, führen die Substituenten in **2b–d** zu keiner grundsätzlichen Änderung gegenüber dem Stammsystem **2a**. In allen Fällen findet man an C-1 sowohl die deutlich höhere positive Ladungsdichte als an C-3 wie auch den größeren Orbitalkoeffizienten im LUMO.

Bei kinetisch kontrollierter Reaktionsführung – nur in diesem Fall ist die störungstheoretische Behandlung der chemischen Reaktivität angebracht¹⁰⁾ – wird somit sowohl der ladungskontrollierte wie auch der orbitalkontrollierte nucleophile Angriff an C-1 erfolgen, d.h. zu Propargyl-Derivaten **3** führen. Die Bildung von Allenen **4** kann andererseits für Reaktionen mit einem späten, produktähnlichen Übergangszustand erwartet werden, in dem sich die allgemein beobachtete thermodynamische Begünstigung von Allenen gegenüber isomeren Propargyl-Derivaten auswirken kann (vgl. die analoge Diskussion für Alkyl- bzw. Aryl-substituierte Systeme **1a** ↔ **1b**^{1b,11)}). Die berechneten (MNDO) Bildungswärmen für S,N- oder N,N-Acetale des Typs **3** und dazu isomere Allene vom Typ **4** (Tab. 3) verdeutlichen auch für diese Substituentenmuster die höhere Stabilität der Allen-Form.

In der Praxis können diese Voraussagen durch eine Reihe von Einflüssen überspielt werden, von denen die wichtigsten Solvatationseffekte für Kation und Anion, sterische Hinderung und Charge-Transfer-Wechselwirkungen sein dürften. Bei den im folgenden beschriebenen Umsetzungen von Propinimium-Salzen mit einfachen Stickstoff- bzw. Schwefel-Nucleophilen erwartet man aber keine entscheidende Störung durch den letztgenannten Faktor. Die mögliche Rolle des Lösungsmittels und sterischer Faktoren werden am Ende des nächsten Kapitels diskutiert.

Präparative Ergebnisse

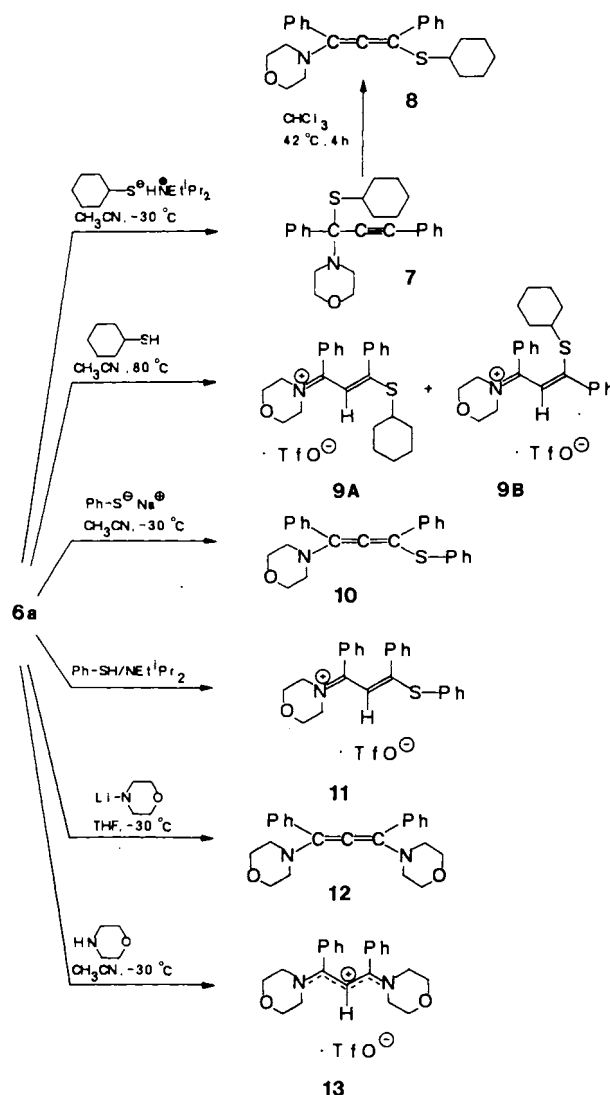
Die Propinimium-triflate **6a**, **b** sind durch thermische oder baseninitiierte HOTf-Eliminierung aus den 3-(Trifloxy)propenimium-triflaten **5a**, **b** zugänglich und können isoliert werden²⁾. Löslichkeit und Reaktivität von **6** schränken die Wahl des Solvens stark ein; die im folgenden beschriebenen Umsetzungen von **6a** wurden mit einer Ausnahme in Acetonitril durchgeführt, die von **6b** in Dichlormethan.



Umsetzung von **6a** mit Natrium-cyclohexanthiolat bei -30°C führt zum S,N-Acetal **7**. Diesem fehlt zwar die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Absorption im IR-Spektrum, jedoch wird die Alkin-Konstitution durch die ¹³C-NMR-Daten belegt. Ohne Isolierung läßt sich **6a** aus **5a** und Ethyldiisopropylamin erzeugen und direkt mit Natrium-cyclohexanthiolat zu **7** umsetzen. Läßt man **7** in Chloroform-Lösung stehen, so wandelt es sich langsam in das 1-Amino-3-thioallen **8** um. Durch Temperaturerhöhung wird diese Isomerisierung beschleunigt, wobei sich zur Vermeidung thermischer Zersetzung von **8** eine Temperatur von $40\text{--}45^{\circ}\text{C}$ als optimal er-

wiesen hat. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß von Säurespuren in CHCl₃ eine Katalyse der Umwandlung **7** → **8** ausgeht, deren Einzelschritte Protonierung am N-Atom von **7**, Dissoziation und Rekombination durch C-3-Angriff von Morpholin am 1-(Cyclohexylthio)propargyl-Kation sind. Die Alternative – Protonierung am S-Atom von **7** und Dissoziation in **6a** und C₆H₁₁SH – erscheint insofern wenig plausibel, als der C-3-Angriff von C₆H₁₁SH an **6a** erst bei höherer Temperatur (80°C) glatt abläuft. Beim stöchiometrischen Umsatz entsteht dabei die protonierte Form des Allens **8**, nämlich das 3-(Cyclohexylthio)propeniminium-triflat **9** als Isomergemisch **9A**, **B**. Dieses Salz kann auch direkt aus **5a** erhalten werden¹²⁾.

Die Reaktion von **6a** mit dem Thiophenolat-Ion unterscheidet sich in zweifacher Weise von der mit dem C₆H₁₁S[⊖]-Ion. Mit Natrium-thiophenolat erhält man auch unter den als kinetisch kontrolliert erachteten Bedingungen (-30°C) ausschließlich das Allen **10**, aber kein S,N-Acetal. Die größere Stabilität von PhS[⊖] gegenüber C₆H₁₁S[⊖] dürfte dafür verantwortlich sein, daß bereits unter diesen Bedingungen der Angriff des Schwefel-Nucleophils am Iminium-Kohlenstoff-Atom reversibel ist, so daß sich das thermodynamisch



günstigere Allen bilden kann. Will man das Allen isolieren, so darf das Gegenion des Thiophenolats nicht vom Typ $\text{HN}^{\oplus}\text{R}_3$ sein. Wie die Bildung des 3-(Phenylthio)propeniminium-triflats **11** (Konfigurationszuordnung s. unten) zeigt, ist das Allen **10** basisch genug, um auch das Ethyldiisopropylammonium-Ion zu deprotonieren. Diese Komplikation war bei der Umsetzung von **6a** mit $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{S}^{\ominus}\text{HN}^{\oplus}\text{Et}_2\text{Pr}_2$ entfallen, da dort nicht das Allen **8**, sondern das S,N-Acetal **7** Primärprodukt war (siehe oben).

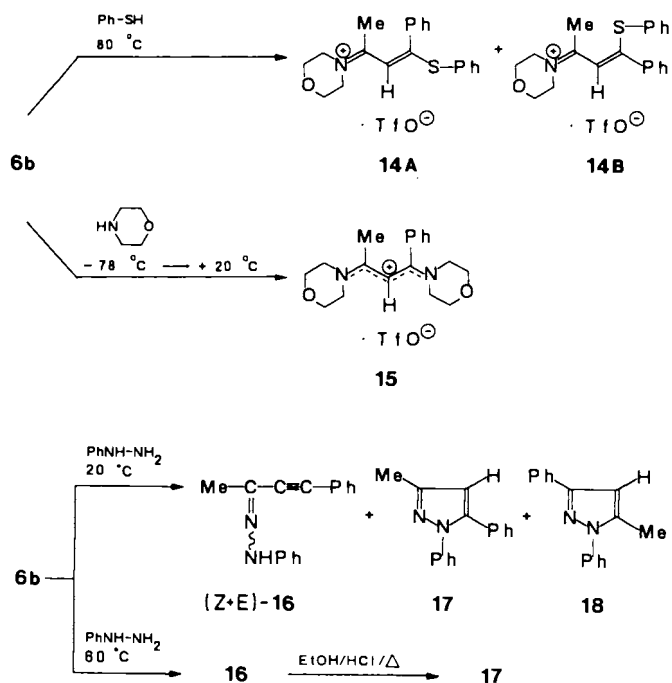
Umsetzung von **6a** mit Lithium-morpholid oder Morpholin führt schon bei -30°C ausschließlich zum C-3-Angriff, woraus im ersten Fall das 1,3-Diaminoallen **12**, im zweiten Fall dessen protonierte Form, das Vinamidinium-Salz **13** resultiert. Durch Vergleich von $\delta(2\text{-H})$ in **13** ($\delta = 5.80$), **14A** und **14B** ($\delta = 5.87$ und 6.80 , Konfigurationszuordnung siehe unten) und **15** ($\delta = 5.56^{12}$) ergibt sich die (1*E*,2*E*)-Konfiguration an der C_3 -Kette.

Gegenüber dem Propiniminium-Salz **6b** können Nucleophilie und Basizität eines Reagens miteinander in Konkurrenz treten. Dies scheint der Fall zu sein bei der Umsetzung mit Natrium-cyclohexanthiolat, woraus eine uneinheitliche, zur Polymerisation neigende Produktmischung resultierte. Es ist anzunehmen, daß hierbei primär Deprotonierung der Methyl-Gruppe zu einem Amino-1-buten-3-in erfolgt, dessen nucleophile Enamin-Funktion nun ihrerseits mit noch vorhandenem **6b** weiterreagieren kann (für ähnliche, allerdings kontrolliert verlaufende Reaktionsfolgen siehe Lit.¹²). Dagegen addieren sich Thiophenol oder Morpholin an **6b** in Analogie zu **6a** unter Bildung der Propeniminium-Salze **14** bzw. **15**.

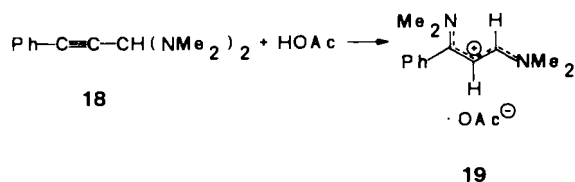
Die Konfigurationszuordnung von **11** und **14A, B** stützt sich auf ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten. In **14A** muß der Phenylring an C-3 aus sterischen Gründen senkrecht zur $\text{C}_3\text{N}^{\oplus}$ -Ebene stehen; Molekülmodelle zeigen, daß er in **14B** hingegen eine dazu koplanare Einstellung einnehmen kann. Somit liegt 1- CH_3 in **14A** im abschirmenden und 2-H in **14B** im entschirmenden Anisotropiebereich dieses Phenylrings. Dies erklärt, warum man im ^1H -NMR-Spektrum von **14A** sowohl für 1- CH_3 wie für 2-H deutliche Hochfeldverschiebungen gegenüber **14B** ($\Delta\delta = 0.83$ bzw. 0.93) findet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man für C-1, -2 und -3 beim Übergang von **14A** nach **14B** $\Delta\delta$ -Werte von 0.9 , 7.8 und -11.7 . Dies deutet darauf hin, daß der Konfigurationswechsel an C2–C3 stattgefunden hat. Da der Phenylring an C-3 in **14B** in der koplanaren Anordnung zur $\text{C}_3\text{N}^{\oplus}$ -Ebene auch zur Delokalisierung positiver Ladungsdichte an C-3 beitragen kann, wird die Hochfeldverschiebung von $\delta(\text{C-3})$ in **14B** verständlich. Das Salz **11** liegt im Rahmen der NMR-Genauigkeit isomerenrein vor. Die Zuordnung zur (1*E*,2*E*)-Reihe wird aus dem Vergleich mit den chemischen Verschiebungen $\delta(\text{C-2})$ und $\delta(\text{C-3})$ in **9A** und **14A** sowie $\delta(2\text{-H})$ in **14A** abgeleitet.

Daß auch mit Amin-Nucleophilen sowohl C-1- wie C-3-Angriff möglich ist, zeigt die Reaktion von **6b** mit Phenylhydrazin. Bei Raumtemp. erhält man eine Produktmischung der Hydrazone *E*-**16** und *Z*-**16** sowie der literaturbekannten¹³ Pyrazole **17** und **18** (^1H -NMR-spektroskopisch: *E,Z*-**16**:**17**:**18** = 3.7:3.1:2.9). C-1-Angriff (**16** und **17**) und C-3-Angriff (**18**) laufen hier also nebeneinander ab, wobei das im letzteren Fall primär gebildete 3-(Phenylhydrazino)propeniminium-Ion spontan cyclisiert. Führt man die Um-

setzung bei -60°C durch, erhält man laut ^1H -NMR-Spektrum hauptsächlich *E,Z*-**16** [$\delta(\text{CH}_3) = 2.10$ und 2.34] neben ca. 10% des Pyrazols **17**. Der C-3-Angriff unterbleibt in diesem Fall völlig. Unter Protonkatalyse läßt sich **16** quantitativ zu **17** cyclisieren.



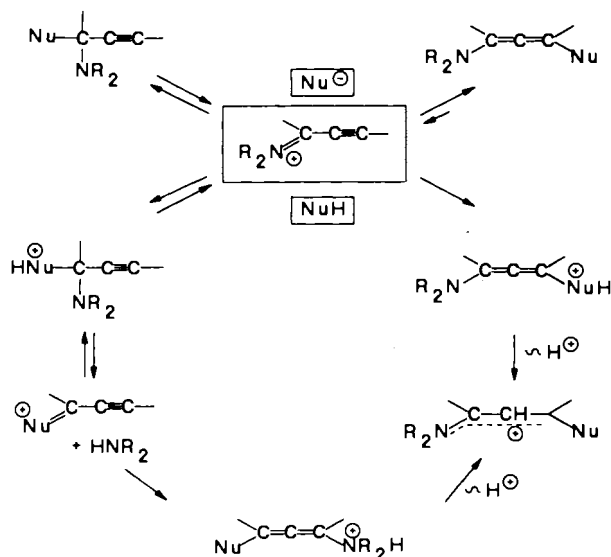
Die beschriebenen Ergebnisse lassen sich unter Berücksichtigung der Berechnungen wie folgt zusammenfassen (Schema 1): Der unter kinetisch kontrollierten Bedingungen erwartete nucleophile Angriff an C-1 der Propiniminium-Salze **6a, b** wird nur mit Cyclohexanthiolat (**6a** → **7**) und einem primären Amin (Phenylhydrazin, **6b** → **16**) beobachtet. Das Thiophenolat-Ion und das Morpholid-„Anion“ addieren sich hingegen glatt an C-3 von **6a**. Thiole, Phenylhydrazin und Morpholin gehen ebenfalls glatte C-3-Addition an **6a, b** ein. Beim C-3-Angriff kann man, wie die MND0-Ergebnisse (Tab. 3) nahelegen, wohl von thermodynamischer Reaktionskontrolle sprechen. Ein einheitliches mechanistisches Schema für diese Beobachtungen muß die Reversibilität des C-1-Angriffs einschließen. Dafür kann sowohl eine vergleichsweise niedrige Nucleophilie verantwortlich sein (z.B. $\text{PhS}^{\ominus} < \text{C}_6\text{H}_{11}\text{S}^{\ominus}$) oder die Anwesenheit von Protonen (protische Nucleophile, externe Protonquellen).



Lediglich die Reaktion von **6a** mit Lithium-morpholid fügt sich nicht in dieses Schema. Ein durch C-1-Angriff an **6a** gebildetes Aminoal müßte unter den Reaktionsbedingungen stabil sein. 1,1-Diamino-2-propine sind auf anderem

Weg bereits hergestellt worden^{14,15}), sie zeigen auch thermisch keine Tendenz zur Umlagerung. Das Aminal **18** wird erst bei der Einwirkung von Säure (im Einklang mit Schema 1) in das Vinamidinium-Salz **19** umgewandelt¹⁴.

Schema 1



Andererseits deuten die berechneten $\Delta\Delta H_f$ -Werte (Tab. 3) nicht darauf hin, daß die Bildungstendenz des Allens in diesem Fall deutlich ausgeprägter wäre als etwa mit den Thiolat-Nucleophilen. Es scheint aber denkbar, daß sterische Gegebenheiten den Angriff von Lithium-morpholid an C-1 von **6a** verhindern. Setzt man die Planarität der C_3N^{\oplus} -Einheit voraus, so muß der Phenylring an C-1 aus dieser Ebene herausgedreht sein. Ein Angriff an C-1 wird somit durch sterische Wechselwirkung zwischen dem Phenylring und dem Nucleophil erschwert. Diese Hinderung besteht weder beim Angriff desselben Nucleophils an C-3 noch bei der Addition der Thiolat-Ionen PhS^{\ominus} und $C_6H_5S^{\ominus}$ an C-1.

Lösungsmittelleffekte scheinen sich in den vorgestellten Beispielen nicht entscheidend auf die Konkurrenz von C-1- und C-3-Angriff auszuwirken. Zwar ist Acetonitril zur Solvatisierung von Kationen befähigt¹⁶ und könnte somit C-1, das Zentrum höherer positiver Ladungsdichte, gegen den nucleophilen Angriff abschirmen. Die mit **6b** in CH_2Cl_2 ausgeführten Reaktionen zeigen jedoch in Bezug auf Resultat und Bedingungen völlige Parallelen zu den analogen Umsetzungen mit **6a** in CH_3CN , d.h. das Produkt des C-1-Angriffs wird auch dann nicht erhalten, wenn das Solvens keine spezifisch gerichtete Wechselwirkung mit dem Kation zeigt.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß mit der Synthese von **8**, **10** und **12** aus einem Propiniminium-Salz und anionischen Nucleophilen ein neuer Weg zu 1,3-donorsubstituierten Allenen eröffnet wurde. Einige weitere Vertreter dieser bisher kaum bekannten Klasse von Allenen wurde — ebenso wie zuvor schon tri- und tetradonorsubstituierte Allene^{17–19} — durch Deprotonierung 1,3-donorsubstituierter Trimethin-Kationen erzeugt²⁰. Aufgrund der hohen

Basizität der elektronenreichen Allene muß auf die Abwesenheit von X-H-aciden Verbindungen ($X = O, S, N, etc.$) geachtet werden.

Dem Fonds der Chemischen Industrie wird für Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Experimenteller Teil

Spektroskopie und Analytik: Siehe Lit.²¹. Alle Umsetzungen wurden in getrockneten Lösungsmitteln und unter Argon oder trockenem Stickstoff durchgeführt. Zur Synthese der Propiniminium-triflate **6a, b** siehe Lit.²¹.

4-(1-Cyclohexylthio-1,3-diphenyl-2-propinyl)morpholin (**7**): a) Die Lösung von 1.90 g (3.30 mmol) **5a**²¹ in 40 ml Acetonitril wird mit 0.43 g (3.33 mmol) Ethyldiisopropylamin versetzt, 95 min gerührt und anschließend innerhalb von 20 min zu einer auf $-30^{\circ}C$ gekühlten Suspension von 0.46 g (3.33 mmol) Natrium-cyclohexanthiolat in 30 ml Acetonitril getropft. Nach weiteren 40 min bei $-30^{\circ}C$ wird das Solvens bei 0.001 Torr/ $20^{\circ}C$ entfernt und der Rückstand mit 5×20 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden vom Solvens befreit, und der Rückstand wird aus 20 ml Acetonitril bei $40^{\circ}C$ umkristallisiert: 0.87 g (67%) schwach gelbes **7**, Schmp. $83^{\circ}C$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1485\text{ cm}^{-1}$, 1445, 1260, 1115. — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.98\text{--}2.08$ (m, 10H, CH_2 , Cyclohexyl), 2.45–3.15 (m, 5H, 1H, Cyclohexyl, NCH_2), 3.76 (m, 4H, OCH_2), 7.15–8.00 (m, 10H, arom.). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 73.8$ (C-1), 84.2 (C-2), 90.2 (C-3).

$C_{25}H_{29}NOS$ (391.6) Ber. C 76.68 H 7.46 N 3.58
Gef. C 76.4 H 7.49 N 3.4

b) Zur Lösung von 0.16 g (1.24 mmol) Ethyldiisopropylamin und 0.15 ml (1.22 mmol) Cyclohexanthiol in 4 ml Acetonitril tropft man bei $-30^{\circ}C$ 0.50 g (1.18 mmol) **6a** in 10 ml Acetonitril. Dabei kristallisiert 0.30 g (65%) schwach gelbes **7** aus, das aus Acetonitril bei $40^{\circ}C$ umkristallisiert wird.

4-(3-Cyclohexylthio-1,3-diphenyl-1,2-propadienyl)morpholin (**8**): Die Lösung von 0.25 g (0.64 mmol) **7** in 25 ml Chloroform wird 4 h bei $42^{\circ}C$ gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels (0.001 Torr/ $20^{\circ}C$) wird der gelbe Rückstand in warmem (ca. $40^{\circ}C$) Acetonitril gelöst und der bei Raumtemp. gebildete Niederschlag abgesaugt: 0.14 g (56%) **8** als farblose Nadeln, Schmp. $102^{\circ}C$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1902\text{ cm}^{-1}$ (m, br., $C=C=C$). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.65\text{--}2.10$ (m, 10H, CH_2 , Cyclohexyl), 2.86 und 3.83 (AA'XX', NCH_2 und OCH_2 ; verdeckt vom AA'-Teil: CH, Cyclohexyl), 7.10–7.73 (m, 10H, arom.). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 24.8$, 25.3 (C-3,4, Cyclohexyl), 32.1 und 33.0 (diastereotope C-2, Cyclohexyl), 44.6 (SCH), 50.4 (NCH_2), 66.1 (OCH_2), 111.6 (SC=), 129.6 (NC=), 195.5 ($C=C=C$), 126.0, 126.7, 127.2, 127.5, 127.7, 127.8, 133.9, 136.0 (Phenyl-C).

$C_{25}H_{29}NOS$ (391.6) Ber. C 76.68 H 7.46 N 3.58
Gef. C 76.3 H 7.35 N 3.6

4-[(1E,2E)- und (1E,2Z)-3-Cyclohexylthio-1,3-diphenyl-2-propenyliden]morpholinium-trifluormethansulfonat (**9A, B**): Die Lösung von 0.65 g (1.53 mmol) **6a** und 0.19 g (1.55 mmol) Cyclohexanthiol in 30 ml Acetonitril wird 3 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt man mit Ether 0.50 g (60%) leuchtend gelbes **9** als Isomergemisch (**9A**:**9B** = 5:1), Schmp. $186^{\circ}C$. Spektroskopische Daten siehe Lit.¹².

4-(1,3-Diphenyl-3-phenylthio-1,2-propadienyl)morpholin (**10**): Zur Suspension von 0.31 g (2.35 mmol) Natrium-thiophenolat in 20 ml Acetonitril tropft man bei $-30^{\circ}C$ die Lösung von 1.00 g (2.35 mmol) **6a** in 20 ml Acetonitril. Dabei scheidet sich das Produkt aus

der Lösung ab. Nach 30 min wird abgesaugt und aus warmem Acetonitril umkristallisiert: 0.84 g (93%) **10** als leicht gelbliche Kristalle vom Schmp. 85°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1895 cm⁻¹ (C=C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.60 (m, NCH₂), 3.65 (m, OCH₂), 7.10 bis 7.80 (m, 15 H, Phenyl). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 50.8 (NCH₂), 66.9 (OCH₂), 113.0 (SC=), 130.8 (NC=), 198.8 (C=C=C).

C₂₅H₂₃NOS (385.5) Ber. C 77.9 H 6.01 N 3.63
Gef. C 77.4 H 6.06 N 3.8

4-[(1E,2E)-1,3-Diphenyl-3-phenylthio-2-propenyliden]morpholinium-trifluormethansulfonat (**11**): Zur Lösung von 0.18 g (1.63 mmol) Thiophenol und 0.22 g (1.70 mmol) Ethyldiisopropylamin in 10 ml Acetonitril tropft man bei -30°C innerhalb von 30 min 0.71 g (1.67 mmol) **6a** in 20 ml Acetonitril. Nach 1 h läßt man auf Raumtemp. kommen, engt auf 5 ml ein und fällt das Produkt mit Ether aus. Zur Reinigung wird nochmals aus Acetonitril/Ether umgefällt: 0.71 g (90%) schwachgelbes **11** vom Schmp. 139°C. — ¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃): δ = 3.76 („s“, 4H, NCH₂), 3.92 und 4.05 (jeweils m, 2H, OCH₂), 6.19 (s, 2-H), ca. 7.1–7.7 (m, 15H). — ¹³C-NMR: (CDCl₃): δ = 53.6, 53.8 (NCH₂), 65.7, 66.4 (OCH₂), 114.9 (2-C), 175.8, 177.5 (1-C und 3-C).

C₂₆H₂₄F₃NO₄S₂ (535.6) Ber. C 58.3 H 4.52 N 2.62
Gef. C 58.1 H 4.53 N 2.8

1,3-Dimorpholino-1,3-diphenyl-1,2-propadien (**12**): Zu einer auf -30°C gekühlten Lösung von 0.25 g (2.84 mmol) Morpholin in 10 ml THF tropft man unter Rühren 1.78 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan. Man rührt noch 30 min bei der gleichen Temp., fügt die Suspension von 1.21 g (2.84 mmol) **6a** in 25 ml THF zu und rührt noch 30 min. Danach läßt man das Reaktionsgemisch auf -5 bis 0°C kommen und entfernt das Lösungsmittel bei 0.01 Torr. Der gelblich-grüne Rückstand wird bei Raumtemp. schnell mit 4 × 25 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden bei -25°C auf ca. 5 ml eingengt, wobei sich das Produkt bereits in Form feiner hellgelber Kristalle abscheidet. Die Kristallisation wird durch Stehenlassen bei -78°C vervollständigt. Absaugen bei -78°C liefert 0.205 g (20%) **12** vom Schmp. 104°C (Zers.). Das Produkt ist hydrolyseempfindlich und thermolabil; schon nach 30 min bei Raumtemp. verfärbt sich die Substanz von Gelb nach Rot. Sie kann unter Schutzgas bei unter 0°C einige Zeit gelagert werden. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1900 cm⁻¹ (C=C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.8–3.1 (m, NCH₂), 3.7–4.0 (m, OCH₂), 7.3–7.7 (m, Phenyl). — ¹³C-NMR (CD₃CN, -30°C): δ = 50.8 (NCH₂), 66.9 (OCH₂), 127.2, 127.8, 128.3, 135.2 (Phenyl); 130.9 (C-1,3), 189.7 (C-2).

C₂₃H₂₆N₂O₂ (362.5) Ber. C 76.21 H 7.23 N 7.73
Gef. C 75.1 H 7.30 N 7.1

4-(3-Morpholino-1,3-diphenyl-2-propenyliden)morpholinium-trifluormethansulfonat (**13**): Zu 1.00 g (11.48 mmol) Morpholin in 10 ml Acetonitril tropft man bei -30°C 0.94 g (2.21 mmol) **6a** in 10 ml Acetonitril. Nach 30 min wird das Solvens und überschüssiges Morpholin i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Acetonitril/Ether umgefällt: 1.00 g (88%) orangefarbenes **13**, Schmp. 170°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1550 cm⁻¹ (s), 1530 (s), 1290, 1255, 1238, 1130, 1112, 1035 (alle s). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3.21 (m, NCH₂), 3.61 (m, NCH₂), 3.90 (m, OCH₂), 5.83 (s, 2-H), 6.8–7.3 (m, 10H). — ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 51.5, 52.1 (NCH₂), 66.6, 67.4 (OCH₂), 98.8 (C-2), 129.2 (d), 130.9 (d), 131.3 (s), 134.9 (d) (Phenyl); 174.6 (C-1,3).

C₂₄H₂₇F₃N₂O₅S (512.5) Ber. C 56.2 H 5.31 N 5.47
Gef. C 56.1 H 5.34 N 5.7

4-[(1E,2E)- und (1E,2Z)-1-Methyl-3-phenyl-3-phenylthio-2-propenyliden]morpholinium-trifluormethansulfonat (**14A, B**): Die Lösung von 0.93 g (2.56 mmol) **6b** in 35 ml Acetonitril wird mit 0.29 g (2.64 mmol) Thiophenol versetzt und 6 h unter Rückfluß erhitzt.

Man entfernt das Solvens bei 15 Torr, nimmt den roten öligen Rückstand in 10 ml Dichlormethan auf und gibt Ether zu. Dabei scheidet sich ein Öl ab, das sich bei -78°C zu einer zähen Masse verfestigt. Nach Abdekantieren der überstehenden Lösung wäscht man den Rückstand mehrfach mit Ether und trocknet ihn dann bei 0.01 Torr: 0.73 g (66%) orangefarbenes **14A, B** vom Schmp. 42°C (Isomerengemisch, A:B = 3:1). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1590 cm⁻¹ (s); 1275/1235/1165/1125/1040 (CF₃SO₃-Bereich). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.95 (s, CH₃, **14A**), 2.78 (s, CH₃, **14B**), 3.57–3.96 (m, Morpholin), 5.87 (s, 2-H, **14A**), 6.80 (s, 2-H, **14B**), 7.16–7.80 (m, Phenyl). — ¹³C-NMR (CD₃CN): Isomer **14A**: δ = 23.1 (CH₃), 52.7 und 53.7 (NCH₂), 66.2 (OCH₂), 116.8 (C-2, ¹J_{C,H} = 167.5 Hz), 167.0 (C-3), 179.3 (C-1, durch ²J-Kopplung mit CH₃ verbreitert). Isomer **14B**: δ = 23.2 (CH₃), 53.2 und 54.8 (NCH₂), OCH₂ (66.6), 124.6 (C-2, ¹J_{C,H} = 166.0 Hz), 155.3 (C-3), 180.2 (C-1, durch ²J-Kopplung mit CH₃ verbreitert).

C₂₁H₂₂F₃NO₄S₂ (473.5) Ber. C 53.26 H 4.68 N 2.96
Gef. C 53.0 H 4.46 N 2.80

4-(1-Methyl-3-morpholino-3-phenyl-2-propenyliden)morpholinium-trifluormethansulfonat (**15**): Zur auf -78°C gekühlten Lösung von 0.50 g (1.38 mmol) **6b** in 25 ml Dichlormethan gibt man 0.12 ml (1.38 mmol) Morpholin in 5 ml Dichlormethan. Nach 15 min gibt man Ether nach Maßgabe der Kristallisation zu, saugt ab, engt das Filtrat ein und fällt abermals bei -78°C mit Ether. Die vereinigten Niederschläge werden aus Dichlormethan/Ether umgefällt: 0.23 g (37%) beiges **15** vom Schmp. 133°C. Die Verbindung ist identisch mit dem aus **5b** und Morpholin erhaltenen Produkt¹².

1,5-Diphenyl-3-methylpyrazol (**17**): Die auf -60°C gekühlte Lösung von 0.25 g (0.69 mmol) **6b** in 20 ml Dichlormethan wird mit 0.07 ml (0.71 mmol) Phenylhydrazin versetzt. Nach 20 min entfernt man das Lösungsmittel bei 15 Torr, nimmt in 20 ml Ethanol auf, gibt 1–2 Tropfen konz. Salzsäure hinzu und erhitzt 7 h unter Rückfluß. Man entfernt das Solvens bei 15 Torr und extrahiert den Rückstand mit 4 × 50 ml Ether. Man trocknet die Etherphasen (MgSO₄), dampft ein und erhält nach Kugelrohrdestillation bei 210°C/0.05 Torr 0.13 g (80%) **17**. Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturangaben^{13a}) überein.

CAS-Registry-Nummern

2a: 101671-80-1 / **2b**: 121441-53-0 / **2c**: 121441-54-1 / **2d**: 121441-55-2 / **3** (R¹ = R² = H, Nu = SH): 121441-56-3 / **3** (R¹ = R² = H, Nu = NH₂): 121441-57-4 / **3** (R¹ = R² = H, Nu = NHNH₂): 121441-58-5 / **4** (R¹ = R² = H, Nu = SH): 121441-59-6 / **4** (R¹ = R² = H, Nu = NH₂): 121441-60-9 / **4** (R¹ = R² = H, Nu = NHNH₂): 121441-61-0 / **5a**: 109123-30-0 / **6a**: 115018-09-2 / **6b**: 115018-07-0 / **7**: 121441-63-2 / **8**: 121441-64-3 / **9A**: 109123-28-6 / **9B**: 109123-26-4 / **10**: 121441-65-4 / **11**: 121441-67-6 / **12**: 121441-68-7 / **13**: 121441-70-1 / **14A**: 121441-72-3 / **14B**: 121441-74-5 / **15**: 121441-76-7 / **(Z)**-**16**: 121441-77-8 / **(E)**-**16**: 121441-78-9 / **17**: 3729-90-6 / **18**: 7188-89-8 / PhSNa: 930-69-8 / PhSH: 108-98-5 / PhNHNH₂: 100-63-0 / Cyclohexanthiol-ethyldiisopropylamin: 121441-62-1 / Cyclohexanthiol: 1569-69-3 / Lithium-morpholid: 37828-58-3 / Morpholin: 110-91-8

¹⁾ ^{1a)} A. C. Hopkinson, M. H. Lien, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2843. — ^{1b)} H. Mayr, R. Schneider, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3470.

²⁾ G. Maas, B. Singer, P. Wald, M. Gimmy, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1847.

³⁾ J. S. Baum, H. G. Viehe, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 183; *Chimia* **29** (1975) 300.

⁴⁾ J.-P. François, M. W. Gittos, *Synth. Commun.* **9** (1979) 741.

⁵⁾ Zur Synthese von Allenen durch Propargyl-Umlagerungen, siehe: ^{5a)} H. F. Schuster, G. M. Coppola, *Allenenes in Organic Synthesis*, Kap. 2, J. Wiley & Sons, New York, 1984. — ^{5b)} P. D. Landor in *The Chemistry of the Allenes* (S. R. Landor, Ed.), Bd.

- 1, Kap. 2, Academic Press, London 1982. — ^{5c)} M. Murray in *Methoden der organischen Chemie*, Houben-Weyl, Bd. 5/2a, S. 991f., Thieme, Stuttgart, 1977.
- ⁶⁾ J. Andrés, R. Cardenas, O. Tapia, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1985**, 363.
- ⁷⁾ ^{7a)} L. Radom, P. C. Hariharan, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1. — ^{7b)} M. Dorado, O. M^o, M. Yáñez, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 947.
- ⁸⁾ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, S1.
- ⁹⁾ L. M. Trefonas, R. L. Flurry, R. Majeste, E. A. Meyers, R. F. Copeland, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 2145.
- ¹⁰⁾ I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, S. 29f. und 41f., Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- ¹¹⁾ D. Mirejovsky, W. Drenth, F. B. van Duijneveldt, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 763.
- ¹²⁾ B. Singer, G. Maas, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1683.
- ¹³⁾ ^{13a)} I. L. Finar, D. M. Rackham, *J. Chem. Soc. B*, **1968**, 211. — ^{13b)} G. Coispeau, J. Elguero, R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 689. — ^{13c)} K. v. Auwers, H. Stuhlmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **59** (1926) 1043.
- ¹⁴⁾ H. Weingarten, *Tetrahedron* **24** (1968) 2767.
- ¹⁵⁾ H. Bredereck, G. Simchen, P. Horn, *Chem. Ber.* **103** (1970) 210.
- ¹⁶⁾ C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, S. 49, Verlag Chemie, Weinheim — New York 1979.
- ¹⁷⁾ R. Gompper, U. Jersak, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3409.
- ¹⁸⁾ H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper, D. Lach, *Angew. Chem.* **85** (1973) 581; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 566.
- ¹⁹⁾ R. Gompper, C. S. Schneider, *Synthesis* **1979**, 213.
- ²⁰⁾ ^{20a)} W. Grahn, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 107. — ^{20b)} W. Grahn, *Habilitationsschrift*, Marburg 1979.
- ²¹⁾ B. Singer, G. Maas, *Chem. Ber.* **120** (1987) 485.

[156/89]