

## Synthese neuer ‘Push-Pull’-Enine<sup>1)</sup>

von Christian Bacilieri<sup>2)</sup> und Markus Neuenschwander\*

Departement für Chemie und Biochemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

### Synthesis of Novel ‘Push-Pull’-Enynes

‘Push-pull’ enynes **14a–d** with EtO, PhO, PhS, and MeS groups as  $\pi$ -donors have been synthesized by catalyzed coupling of stannyl ynamines **10** with 3-iodoprop-2-enal (*Scheme 4*).

**1. Einleitung.** – ‘Push-Pull’-Enine sind Enine mit starken Elektronendonator- und Elektronenakzeptor-Gruppen, welche in 1,4-Position der Enin-Einheit stehen und somit eine alternierende Ladungsdichteverteilung induzieren. ‘Push-Pull’-Enine können in den beiden isomeren Formen **1** und **2** vorliegen. Um 1990 waren vor allem Enine des Typs **2** bekannt [3][4], welche sich recht einfach durch vinyloge *Michael*-Addition von sekundären Aminen an Diin-one herstellen lassen [3]. In der Literatur fehlten bis dahin Angaben über unsubstituierte ‘Push-Pull’-Enine **1**, dagegen waren einige substituierte Vertreter mit CN- [5] bzw. Me<sub>3</sub>Si-Gruppen an C(2) [6] beschrieben worden.



Die erste Synthese von unsubstituierten ‘Push-Pull’-Eninen **1** wurde 1990 publiziert, allerdings in der Literatur kaum beachtet<sup>3)</sup>. *Ostroumov et al.* berichteten, dass sich die durch HBr-Elimination aus 2-Bromo-3-(dialkylamino)prop-2-enalen **3** in Lösung hergestellten ‘Push-Pull’-Acetylene **4** [7] [8] durch Aldol-Kondensation mit Ketonen in ‘Push-Pull’-Enine **1** umwandeln lassen (*Schema 1*, oben) [9]. Das Verfahren ist jedoch experimentell schlecht beschrieben worden, die Anwendungsbreite ist beschränkt<sup>4)</sup>, und insbesondere sind bisher keine Aldehyde **1** (R = H) dargestellt worden.

Unabhängig davon untersuchten wir verschiedene Wege zur Synthese von **1** [10], prüften insbesondere die Möglichkeit der Pd-katalysierten Kupplung [11][12] von

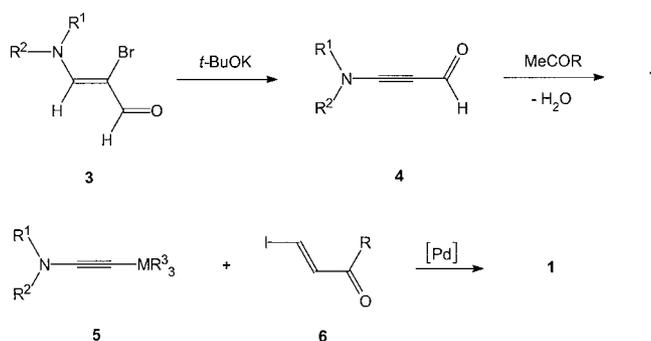
<sup>1)</sup> 36. Mitteilung über Aminoacryl-Derivate. 35. Mitteilung. [1].

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation [2].

<sup>3)</sup> Wir wurden auf dieses Verfahren erst 1997 aufmerksam.

<sup>4)</sup> Die Methode ist für wasserempfindliche ‘Push-Pull’-Acetylene **4** oder ‘Push-Pull’-Enine **1** ungeeignet.

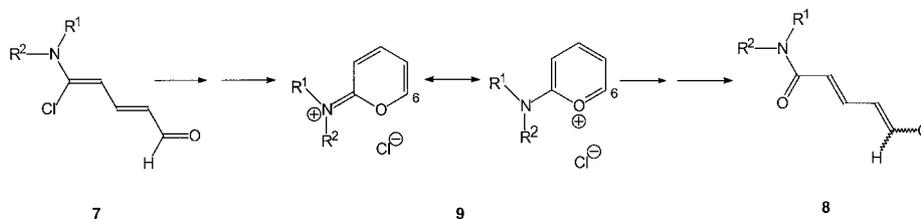
Schema 1



metallierten Inaminen des Typs **5** und konnten durch Kupplung der zinkorganischen Verbindungen mit  $\beta$ -Bromo-enonen und  $\beta$ -Bromoacrylsäure-estern drei 'Push-Pull'-Enine **1** (R = Me; MeO) isolieren [13]. Der entscheidende Durchbruch gelang beim Einsatz der stabilen (Trialkylsilyl)- (M = Si) und (Trialkylstannyl)-inamine **5** (M = Sn), welche sich durch Pd-katalysierte Kupplung mit  $\beta$ -Iodo-enonen **6** mit Ausbeuten um 60% zu 'Push-Pull'-Eninen **1** kuppeln lassen [14]. Insbesondere sind auf diesem Wege erstmals auch Aldehyde **1** (R = H) zugänglich geworden.

Unsubstituierte 'Push-Pull'-Enine des Typs **1** interessierten uns als Ausgangsverbindungen zur Synthese von 5-X-5-(Dialkylamino)penta-2,4-dienalen **7**: In Analogie zu Inaminen [15][16] oder zu 'Push-Pull'-Acetylenen [8][17] sollten sich Carbonsäuren oder Halogenwasserstoff-Säuren leicht an das Inamin-Strukturelement von **1** addieren lassen. Die dabei entstehenden Säure-Addukte **7** müssten sich durch eine beachtliche  $\pi$ -Delokalisierung und einen damit verbundenen Bindungslängenausgleich auszeichnen, was *cis/trans*-Äquilibrierungen der formalen (C=C)-Bindungen von **7** erleichtern müsste. Dies macht z.B. 5-Chloro-5-(dialkylamino)penta-2,4-dienale **7** zu attraktiven Kandidaten für die von uns postulierte Umlagerung  $7 \rightarrow 8$  [13] (Schema 2), welche zur bekannten Umlagerung der Säure-Addukte an 'Push-Pull'-Acetylene (Übersicht: [18]) vinylog ist und über Pyryliumsalz-Zwischenstufen **9** führt. Diese Umlagerung konnte kürzlich in einigen Fällen realisiert werden [19][20], bleibt jedoch meist auf der Stufe der 2-Aminopyrylium-Salze **9** stehen, was sowohl kinetische als auch thermodynamische Gründe haben dürfte [20]. Sicher sind 2-Aminopyrylium-Salze **9** hochdelokalisierte  $\pi$ -Systeme niedriger Energie, wobei ein nucleophiler Angriff an C(6) von **9** (welcher zur Auslösung des Schrittes  $9 \rightarrow 8$  erforderlich ist) eine beträchtliche freie Aktivierungsenthalpie aufweisen dürfte. Zur Begünstigung der

Schema 2



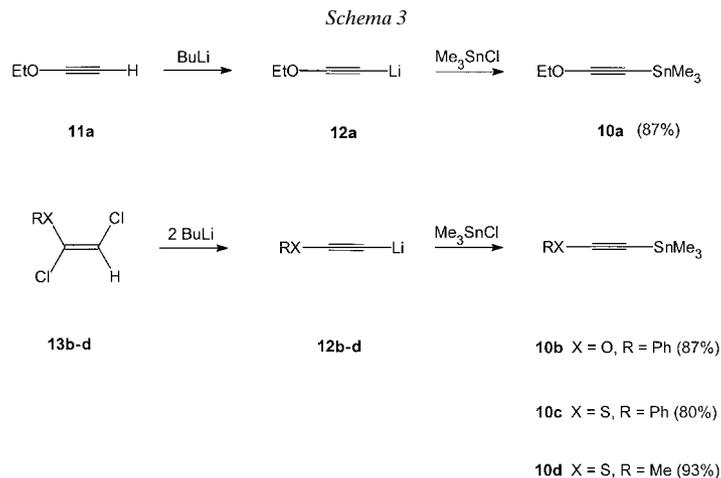
Pentadienal-Umlagerung<sup>5)</sup> **7** → **9** → **8** könnte man deshalb versuchen, die Energie der Pyrylium-Salze **9** anzuheben. Eine aussichtsreiche Möglichkeit besteht darin, die Amino-Gruppe R<sub>2</sub>N von **9** durch schlechtere  $\pi$ -Donor-Gruppen (wie RO oder RS) zu ersetzen, welche die Pyrylium-Salze elektronisch weniger stabilisieren. Wir berichten im folgenden über die Synthese neuer 'Push-Pull'-Enine mit Alkoxy-, Phenoxy-, (Alkylthio)- und (Phenylthio)-Gruppen.

**2. Synthese neuer 'Push-Pull'-Enine.** – 2.1. *Allgemeines.* Seit einiger Zeit ist bekannt, dass sich die Heck-Reaktion [11][12] zur Kupplung von terminalen Acetylenen mit halogenierten Olefinen und Aromaten eignet. Dabei nimmt die Reaktivität der halogenierten Olefine in der Reihe I > Br ≫ Cl ab, und Fluoro-olefine lassen sich nicht kuppeln. Bisher sind verschiedene terminale Acetylene [23], Magnesium- und Zink-acetylide [24][25], (Trialkylstannyl)-alkine [26] und (Trialkylsilyl)-alkine [27] mit halogenierten Olefinen gekuppelt worden, wobei bekannt ist, daß sich die Reaktivität terminaler Acetylene durch Metallierung erhöhen lässt. Neben Mg-Halogeniden werden häufig Zn-Halogenide eingesetzt, welchen eine besonders hohe Reaktivität zugeschrieben wird, die sich jedoch nur in Lösung generieren lassen. Noch geeigneter sind jedoch (Trialkylsilyl)- und (Trialkylstannyl)-acetylide, welche sich in reiner Form isolieren und beliebig lange bei –30° aufbewahren lassen, und deren Reaktivität durch Wahl verschiedener Alkyl- oder Aryl-Gruppen variiert werden kann. Wir haben gezeigt, dass sich sowohl Silyl- als auch Stannyl-inamine **5** zur Synthese von 'Push-Pull'-Eninen eignen (*Schema 1*, unten). Dabei erweisen sich Stannyl-inamine generell als reaktiver, sind jedoch oft recht schwierig von Nebenprodukten abzutrennen [14]. Als Kupplungskatalysatoren werden Ni- oder besser Pd-Katalysatoren mit Phosphinen in der Koordinationssphäre verwendet. Dabei kann der Phosphin-Substituent die Aktivität des Katalysators beeinflussen, welcher typischerweise in einer Menge von 2–5 mol-% in THF eingesetzt wird. Ein plausibler Kupplungsmechanismus ist von Kumada und Mitarbeitern [28] vorgeschlagen worden.

2.2. *Synthese der RS- und RO-substituierten (Trimethylstannyl)-acetylene* **10**. (Trialkylsilyl)- und (Trialkylstannyl)-ethoxyacetylene sind seit längerer Zeit bekannt und leicht zugänglich [29][30]; sie lassen sich nach einem von Ponomarev *et al.* [31][32] ausgearbeiteten Verfahren synthetisieren, wonach Ethoxyacetylen (**11a**) mit BuLi deprotoniert (**11a** → **12a**) und das entstehende Lithio-alkin **12a** mit (Trialkylsilyl)- bzw. (Trialkylstannyl)-halogenid umgesetzt wird. Auf diesem Wege lässt sich 1-Ethoxy-2-(trimethylstannyl)acetylen (**10a**) mit hohen Ausbeuten gewinnen (*Schema 3*, oben).

Zur Synthese der 1-Phenoxy- (**10b**), 1-(Phenylthio)- (**10c**) und 1-(Methylthio)-2-(trimethylstannyl)-acetylene (**10d**) geht man am besten von den leicht zugänglichen, substituierten 1,2-Dichloroethenen **13b** [33], **13c** [34][35] und **13d** [36] aus, welche sich mit 2 mol-equiv. BuLi annähernd quantitativ in die heterosubstituierten Lithio-alkine **12b–d** überführen lassen. Bei anschliessender Zugabe von (Trimethylstannyl)-chlorid können nach destillativer Aufarbeitung mit hohen Ausbeuten die farblosen Öle von

<sup>5)</sup> Der Name 'Pentadienal-Umlagerung' geht auf Roedig *et al.* zurück, der zeigte, dass sich Perchloropentadienale thermisch unter 1,5-O-Wanderung umlagern [21][22].



**10b** [33], **10c** [2] und **10d** [2] isoliert werden (*Schema 3*, unten), welche bei  $-30^\circ$  beliebig lange haltbar sind.

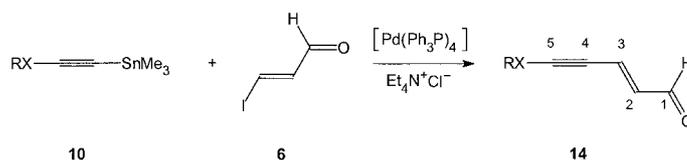
2.3. *Synthese neuer 'Push-Pull'-Enine*. Pd-katalysierte Kupplungsreaktionen von (Alkylthio)(trialkylstannyl)-acetylen sind bisher mit einer Vielzahl von Alkenylhalogeniden durchgeführt worden und stellen eine relativ neue Methode zur einfachen Synthese von Eninen dar [37–39]. Was 'Push-Pull'-Enine angeht, so sind bis heute allerdings nur Verbindungen des Typs **1** mit (Dialkylamino)-Substituenten als Donor-Gruppen hergestellt worden. Tatsächlich stellt sich beim Wechsel der Donor-Gruppen des (Trimethylstannyl)acetylen (vgl. **10**) immer die Frage, ob der neue  $\pi$ -Donor möglicherweise den Pd-Katalysator vergiften und eine effiziente Kupplung verunmöglichen könnte. Diese Möglichkeit ist vor allem bei den S-haltigen Verbindungen **10c** und **10d** gegeben, während wir bei der Kupplung von **10a** und **10b** mit 3-Iodoprop-2-enal keine Schwierigkeiten erwarteten. Immerhin ist bereits 1-Ethoxy-2-(trimethylstannyl)acetylen unter Pd-Katalyse erfolgreich mit Iodobenzol gekuppelt worden [39].

Unsere Ergebnisse zeigen, dass sich die (Trimethylstannyl)acetylene **10a–d** mit 3-Iodoprop-2-enal (**6**) in Gegenwart katalytischer Mengen von  $[\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4]$ -Katalysator<sup>6)</sup> unter schonenden Bedingungen ( $0-20^\circ$ ) zu den 'Push-Pull'-Eninen **14** umsetzen lassen (*Schema 4*). Im Gegensatz zur Umsetzung analoger (Trimethylsilyl)acetylene (z.B. von (Trimethylsilyl)-inaminen [14]) ist keine Aktivierung der (Trimethylstannyl)acetylene **10** erforderlich. Zur vollständigen Umsetzung von 3-Iodoprop-2-enal (**6**), das bei der Aufarbeitung stört, wird ein geringer Überschuss an **10** eingesetzt, und das Reaktionsende muss mittels DC kontrolliert werden. Die Zugabe von  $\text{Et}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$  dient zur Deaktivierung des bei der Kupplung entstehenden  $\text{Me}_3\text{SnI}$ <sup>7)</sup>, und zur Erhöhung der Löslichkeit des Triethylammonium-chlorids bietet sich THF als Lösungsmittel an. Nach Filtration des Reaktionsgemischs und einfacher chromatographischer Aufarbei-

6)  $[\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4]$  ist etwas weniger reaktiv als  $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ , dafür werden weniger Nebenprodukte und Polymere gebildet.

7)  $\text{Me}_3\text{SnI}$  ist eine recht starke Lewis-Säure, welche mit dem Produkt **14** reagieren kann. Durch Umsetzung mit  $\text{Et}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$  erhält man das weniger Lewis-saure  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ .

Schema 4



**14a** X = O, R = Et (60%); **14b** X = O, R = Ph (69%); **14c** X = S, R = Ph (58%); **14d** X = S, R = Me (65%)

tung gewinnt man die tiefgelben Öle der ‘Push-Pull’-Enine **14**, welche bei  $-30^{\circ}$  gut haltbar sind<sup>8)</sup>, mit Ausbeuten um 60%.

**3. NMR-Spektren der ‘Push-Pull’-Enine 14a–d.**– Die Struktur der isolierten ‘Push-Pull’-Enine **14** folgt aus den spektroskopischen Daten. Von besonderem Interesse sind die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, wobei sich vor allem aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signallagen qualitative Aussagen über die Polarisierung der Enin-C-Atome ableiten lassen.

Die ‘Push-Pull’-Enine **14a–d** zeichnen sich durch sehr einfache  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aus (Tabelle). Die Aldehyd- und Vinyl-H-Atome von **14b–d** erzeugen ein *AMX*-System bei 9,5 (*d*, H–C(1)), 6,4 (*dd*, H–C(2)) und 6,7 ppm (*d*, H–C(3)), bei **14a** liegen alle drei *Multiplette* gleicher Aufspaltung um *ca.* 0,4 ppm nach hohem Feld verschoben. Wie erwartet hat H–C(2) im Spektrum eine kleinere Verschiebung als H–C(3), doch ist die Signallage-Differenz mit  $\Delta\delta = 0,335$  ppm deutlich kleiner als bei (Dialkylamino)-Derivaten ( $\Delta\delta = 0,7$  ppm), was auf eine geringere Polarisierung der (C(2)=C(3))-Bindung von **14** hinweist. Die grossen vicinalen Kopplungen von **14a–d** von 7,7–8,1 ( $J(1,2)$ ) und 15,5–15,8 Hz ( $J(2,3)$ ) sprechen für eine ‘*all-trans*’-Anordnung des (O=C(1)–C(2)=C(3)–C(4))-Strukturelements.

Tabelle.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der ‘Push-Pull’-Enine **14** (300 bzw. 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Nr.	H–C(1)	H–C(2)	H–C(3)	$J(1,2)$	$J(2,3)$	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)
<b>14a</b>	9,12	5,89	6,33	8,1	15,5	193,0	135,9	134,9	39,9	114,0
<b>14b</b>	9,52	6,40	6,70	8,1	15,8	193,0	137,9	133,2	45,2	106,6
<b>14c</b>	9,55	6,43	6,78	7,7	15,8	192,5	136,8	131,2	94,7 <sup>a)</sup>	96,2 <sup>a)</sup>
<b>14d</b>	9,50	6,31	6,65	7,7	15,8	192,9	136,1	132,1	91,3 <sup>a)</sup>	100,8 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Zuordnung unsicher.

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erscheint das C(1)-Signal wie erwartet bei rund 193 ppm. Die beiden O-substituierten ‘Push-Pull’-Enine zeichnen sich durch extreme Signallagen-Unterschiede der C-Atome der (C(4)≡C(5))-Bindung aus, was zu einem erheblichen Teil auf die Polarisierung der (C≡C)-Bindung durch das O-Atom zurückgeht<sup>9)</sup>. Dementsprechend ist die (C≡C)-Bindung der Schwefel-Derivate **14c**

<sup>8)</sup> Die Verbindungen **14** sind auch bei Raumtemperatur während Stunden und in Lösung während mehrerer Tage stabil.

<sup>9)</sup> Allerdings scheint die extrem kleine Frequenz von C(4) nicht nur durch Ladungsdichte-Effekte bedingt zu sein; denn bei Dialkylamino-Derivaten (**14**,  $\text{R}_2\text{N}$  statt RX) erscheint das C(4)-Signal bei 68 ppm, obwohl  $\text{R}_2\text{N}$  eine bessere  $\pi$ -Donor-Gruppe ist als z.B. EtO.

und **14d** nur schwach polarisiert, was sich in ähnlichen Resonanz-Lagen von C(4) und C(5) äussert und mit dem nur schwachen  $\pi$ -Donor-Charakter des S-Atoms übereinstimmt. Interessant ist ferner der Vergleich der Signale von C(2) und C(3), welche in allen Fällen sehr ähnlich liegen und nur durch  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelationen zugeordnet werden können. Dies deutet auf eine nur geringe Polarisierung der (C=C)-Bindung hin<sup>10)</sup> und steht mit dem Befund in Übereinstimmung, dass Ladungsdichte-Effekte durch (C $\equiv$ C)-Bindungen nur relativ schlecht übertragen werden, selbst wenn die (C $\equiv$ C)-Bindung durch  $\pi$ -Donatoren stark polarisiert ist [40]. Vergleicht man schliesslich die Signallagen-Unterschiede von 5-(Dimethylamino)pent-2-en-4-inal (vgl. **14**, mit R<sub>2</sub>N statt RX,  $\Delta\delta = 8,2$ )<sup>11)</sup>, so ändern sich die  $\Delta\delta$ -Werte von  $8,2$ <sup>11)</sup> zu  $-1,0$  (**14a**)<sup>10)</sup> und  $-4,0$  ppm (**14d**)<sup>10)</sup> etwa gleichsinnig mit der abnehmenden Donor-Wirkung des Substituenten RX.

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 20-50331.97) für die Unterstützung der Arbeit.

### Experimenteller Teil

**1. Allgemeines.** – 1.1. *Charakterisierung der 'Push-Pull'-Enine 14 und der Stannyl-acetylene 10.* Die Spektren wurden auf folgenden Geräten aufgenommen: UV: Hewlett-Packard 8452 A. IR: Perkin-Elmer 1600. NMR: Bruker AC-300, AM-400 und AM-500. MS: Varian-MAT-7A und MAT-44S. HR-MS: VG Autospec. Schmp.: Buechi 510 (nicht korrigiert).

1.2. *Durchführung der Reaktionen.* 'Push-Pull'-Enine **14** und deren Vorstufen **10** sind O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O empfindlich und oft auch thermisch recht instabil. Deshalb wurden alle Reaktionsgefässe vor Gebrauch im N<sub>2</sub>- oder Ar-Strom ausgeheizt. Alle Reaktionen werden in abs. Solventien und mit abs. Reagentien in ausgeheizten Dreihals-Kolben mit Inertgas-Überleitung, Tieftemp.-Thermometer, Septum (oder Tropftrichter) und Magnetrührer unter N<sub>2</sub> oder Ar durchgeführt. Zur Kühlung der Reaktionslsg. wurden in der Regel (Trockeneis/i-PrOH)-Kältemischungen verwendet.

1.3. *Aufarbeitung empfindlicher Substanzen.* 'Push-Pull'-Enine und deren Vorstufen werden unter H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub>-Ausschluss und meist bei  $-20^\circ$  gereinigt. In der Regel werden die Reaktionsgemische zur Abtrennung von anorg. Salzen sowie von polymeren Nebenprodukten zunächst bei  $-20^\circ$  über eine doppelwandige Chromatographie-Säule (Kühlung mittels Kryomat) chromatographiert, welche die 50-fache Menge Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (meist neutral III) enthielt. Die Säule wurde so gewählt, dass sie nur zur Hälfte mit Alox belegt wurde; damit blieb genügend Raum zur Kühlung der aufgetragenen Lsg. Es wurde mit vorgekühlten Lsgm. nachgespült und das Eluat über einem Vakuum-Vorstoss (mit Inertgas-Anschluss) in einem gekühlten Kolben ( $-50^\circ$ ) aufgefangen.

**2. Synthese der Kupplungspartner 6 und 10.** – 2.1. (E)-3-Iodoprop-2-enal (**6**): [14].

2.2. 1-Ethoxy-2-(trimethylstannyl)ethin (**10a**) [29]<sup>12)</sup>. In einem 250-ml Dreihals-Rundkolben mit Septum, Thermometer, H<sub>2</sub>-Überleitung und Magnetrührer werden 14 ml 1,6M BuLi in Hexan (22,4 mmol = 1,05 mol-equiv.) in 15 ml Et<sub>2</sub>O vorgelegt und auf  $-30^\circ$  gekühlt. Dazu tropft man innerhalb von 10 min unter Rühren eine Lsg. von 40% Ethoxyacetylen (**11a**) in Hexan (21,3 mmol; Fluka), verdünnt mit 10 ml Et<sub>2</sub>O. Nach beendeter Zugabe wird das Kühlbad entfernt, die Lsg. während 30 min bei RT. gerührt und bei RT. portionenweise mit 4,25 g (21,3 mmol) Me<sub>3</sub>SnCl versetzt. Dieses Gemisch wird noch 2 h bei RT. gerührt, über Celite filtriert und i. RV. bei RT./60 Torr eingengt. Der flüssige Rückstand wird in einer Mikrodest.-Apparatur bei 66–68°/20 Torr destilliert: 4,33 g (87%) klares, farbloses Öl **10a**, das bei  $-30^\circ$  beliebig lange haltbar ist.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,

<sup>10)</sup> Man beachte, dass C(3) von **14** durch Ladungsdichte-Effekte der  $\pi$ -Donor-Gruppen nicht beeinflusst wird, dagegen wegen des wirksamen Anisotropie-Effekts der (C $\equiv$ C)-Bindung auf C(3) um ca. 20 ppm nach höherem Feld verschoben ist.

<sup>11)</sup> C(2): 127,9; C(3): 136,1,  $\Delta\delta = 8,2$  ppm [14].

<sup>12)</sup> Modifizierte Vorschrift.

CDCl<sub>3</sub>): 4,11 (*q*, *J* = 7,2, 2 H); 1,37 (*t*, *J* = 7,2, 3 H); 0,24 (*m*<sup>13</sup>), 9 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 112,1 (*s*); 74,3 (*t*); 33,1 (*s*); 14,1 (*q*); – 7,7 (*q*)<sup>14</sup>).

2.3. *1-Phenoxy-2-(trimethylstannyl)ethin (10b)* [42]<sup>12</sup>). Eine Lsg. von 6,3 g (33,3 mmol) (*E*)-*1,2-Dichloro-1-phenoxyethen (13b)* [43] in 8 ml Et<sub>2</sub>O wird bei – 20 ± 3° zu einer Mischung von 45,83 ml 1,6M BuLi in Hexan (73,3 mmol = 2,2 mol-equiv.) und 25 ml Et<sub>2</sub>O getropft. Man entfernt das Kältebad, lässt 60 min bei RT. rühren, versetzt sodann portionenweise mit 33,33 ml 1M Me<sub>3</sub>SnCl-Lsg. in THF (33,3 mmol) und rührt weitere 2 h bei RT. Das Gemisch wird über *Celite* filtriert und i. R.V. bei RT/30 Torr eingengt. Der flüssige Rückstand wird in einer Mikrodest.-Apparatur bei 123°/12 Torr destilliert: 8,15 g (87%) farbloses, klares Öl **10b**, das bei – 30° gut haltbar ist. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,45–7,1 (mehrere *m*, 5 H); 0,40 (*m*<sup>13</sup>), 9 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 155,9 (*s*); 129,6 (*d*); 124,3 (*d*); 115,0 (*d*); 104,9 (*s*); 41,7 (*s*); – 7,4 (*q*)<sup>15</sup>).

2.4. *1-(Phenylthio)-2-(trimethylstannyl)ethin (10c)*. 10,0 g (48,8 mmol) (*E*)-*1,2-dichloro-1-(phenylthio)ethen (13c)* [34] in 60 ml Et<sub>2</sub>O werden innerhalb von 30 min bei – 20 ± 3° zu einer Mischung von 67 ml 1,6M BuLi in Hexan (107,2 mmol = 2,2 mol-equiv.) und 60 ml Et<sub>2</sub>O getropft. Man entfernt das Kältebad und rührt 1 h bei RT. Danach wird innerhalb von 5 min portionenweise mit 48,8 ml 1M Me<sub>3</sub>SnCl-Lsg. in THF (48,8 mmol) versetzt und 4,5 h bei RT. weitergerührt. Das Gemisch wird über *Celite* filtriert und i. RV. bei RT/30 Torr eingengt. Destillation des öligen Rückstandes in einer Mikrodest.-Apparatur bei 105°/0,3 mbar ergibt 11,64 g (80%) farbloses, klares Öl **10c**, das bei – 30° haltbar ist. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,55–7,2 (mehrere *m*, 5 H); 0,43 (*m*<sup>13</sup>), 9 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 132,9 (*s*); 129,0 (*d*); 126,2 (*d*); 125,9 (*d*); 105,9 (*s*); 91,9 (*s*); – 7,6 (*q*)<sup>15</sup>).

2.5. *1-(Methylthio)-2-(trimethylstannyl)ethin (10d)*. 8,04 g (56,2 mmol) (*E/Z*)-*1,2-Dichloro-1-(methylthio)ethen (13d)* [36] in 70 ml Et<sub>2</sub>O werden innerhalb von 30 min bei – 20 ± 3° zu einer Mischung von 77,5 ml 1,6M BuLi in Hexan (124 mmol = 2,2 mol-equiv.) und 70 ml Et<sub>2</sub>O getropft. Man entfernt das Kältebad und rührt 1 h bei RT. Danach werden innerhalb von 5 min bei RT. 56,2 ml 1M Me<sub>3</sub>SnCl-Lsg. in THF (56,2 mmol) zugetropft, worauf man weitere 5 h bei RT. rühren lässt. Das Gemisch wird über *Celite* filtriert und i. RV. bei RT/30 Torr eingengt. Der flüssige Rückstand wird in einer Mikrodest.-Apparatur bei 81°/12 Torr destilliert: 12,33 g (93%) farbloses, klares Öl, das bei – 30° haltbar ist. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2,30 (*s*, 3 H); 0,20 (*m*<sup>13</sup>), 9 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 98,2 (*s*); 98,1 (*s*); 19,5 (*q*); – 7,6 (*q*)<sup>15</sup>).

3. **Synthese der 'Push-Pull'-Enine 14.** – 3.1. (*E*)-*5-Ethoxypent-2-en-4-inal (14a)*. In einem ausgeheizten 50-ml Dreihals-Rundkolben mit Septum, N<sub>2</sub>-Überleitung, Tieftemp.-Thermometer und Magnetrührer werden unter N<sub>2</sub> 994 mg (6 mmol) Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>–</sup> in 30 ml abs. THF vorgelegt und während 5 min bei RT. gerührt. Sodann werden in Intervallen von je 5 min 1,025 g (4,4 mmol = 1,1 mol-equiv.) **10a**, 141 mg (0,12 mmol) [Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>]-Katalysator und 3,3 ml 1,2M Lsg. von *3-Iodoprop-2-enal (6)* in abs. THF (4,0 mmol) zugegeben. Das Gemisch wird 2,2 h bei RT. gerührt, mit 30 ml Hexan versetzt und nach 5 min Rühren bei – 20° über Alox (neutral III) filtriert und mit 80 ml Et<sub>2</sub>O/Hexan 1:1 eluiert. Das Filtrat wird im Tieftemp.-RV. bei – 20°/10<sup>–3</sup> Torr eingengt und der Rückstand (0,62 g) mit Hexan/Et<sub>2</sub>O 4:1 über Alox (neutral III) chromatographiert. Die Hauptfraktion<sup>16</sup> (*R<sub>f</sub>* 0,36)<sup>17</sup> wird im Tieftemp.-RV. bei – 20°/10<sup>–3</sup> Torr eingengt: 0,30 mg (60%) dunkelgelbes Öl **14a**. UV/VIS (MeCN): 282 (20390), Ausläufer bis 340 nm. IR (CCl<sub>4</sub>)<sup>18</sup>: 2952*w*, 2922*m*, 2850*w*, 2240*s*, 1675*s*, 1608*m–s*, 1306*m–s*, 1132*s*, 996*m–s*, 956*m*, 906*m*. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 9,12 (*d*, *J* = 8,1, 1 H); 6,33 (*d*, *J* = 15,5, 1 H); 5,89 (*dd*, *J* = 15,5, 8,1, 1 H); 3,94 (*q*, *J* = 7,2, 2 H); 1,08 (*t*, *J* = 7,2, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 193,0 (*d*); 135,9 (*d*); 134,9 (*d*); 114,0 (*s*); 76,2 (*t*); 39,9 (*s*); 13,9 (*q*). MS<sup>18</sup>: 124 (23, M<sup>+</sup>), 96 (15), 95 (100), 68 (44), 67 (16), 53 (10), 40 (14), 39 (45), 38 (14), 29 (49). HR-MS: 124,0525 (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>; ber.: 124,0524)<sup>14</sup>).

3.2. (*E*)-*5-Phenoxypent-2-en-4-inal (14b)*. In einem ausgeheizten 100-ml Dreihals-Rundkolben mit Septum, N<sub>2</sub>-Überleitung, Tieftemp.-Thermometer und Magnetrührer werden unter N<sub>2</sub> 0,236 g (1,425 mmol) Et<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>–</sup> in 15 ml abs. THF vorgelegt und während 5 min bei RT. gerührt. 283 mg (1 mmol = 1,05 mol-equiv.) **10b** werden dazugegeben, das Gemisch wird auf 0° gekühlt und nacheinander in Intervallen von 5 min mit 56 mg (5 mol-%) [Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>]-Katalysator sowie 1,32 ml 0,72M Lsg. von *3-Iodoprop-2-enal* in abs. THF (0,95 mmol) versetzt. Man rührt weitere 5 min bei 0°, dann 1 h bei RT., versetzt mit 15 ml Hexan, rührt weitere

<sup>13</sup>) Aufspaltung des Me-Signals durch NMR-aktive Sn-Isotope.

<sup>14</sup>) Weitere spektroskopische Daten und Abbildungen der Spektren, vgl. [41].

<sup>15</sup>) Weitere spektroskopische Daten und Abbildungen der Spektren, vgl. [2].

<sup>16</sup>) Mischfraktionen werden verworfen, sie enthalten ca. 10% an **14a–d**.

<sup>17</sup>) Auf Alox-DC-Platten, Laufmittel Hexan/Et<sub>2</sub>O 4:1, Kontrolle im UV bei 254 nm.

<sup>18</sup>) Nur wichtigste IR-Banden und MS-Fragmente.

5 min, filtriert bei  $-20^\circ$  über Alox (neutral IV) und eluiert mit Et<sub>2</sub>O/Hexan 1:1. Das Filtrat wird im Tieftemp.-RV. bei  $-20^\circ/10^{-3}$  Torr eingengt und der Rückstand mit Hexan/Et<sub>2</sub>O 4:1 bei  $-20^\circ$  über Alox (neutral IV) chromatographiert. Die Hauptfraktion<sup>16)</sup> ( $R_f$  0,45)<sup>17)</sup> wird im Tieftemp.-RV. bei  $-20^\circ/10^{-3}$  Torr eingengt: 113 mg (69%) gelbes Öl **14b**. UV/VIS (MeCN): 290 (21460), Ausläufer bis 400 nm. IR (Film)<sup>18)</sup>: 3059w, 2821w, 2251s, 1681s, 1587m, 1487m-s, 1309m, 1123m-s, 892m, 751m, 685w-m. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 9,52 (*d*, *J* = 8,1, 1 H); 7,4–7,1 (*m*, 5 H); 6,70 (*d*, *J* = 15,8, 1 H); 6,40 (*dd*, *J* = 15,8, 8,1, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 193,0 (*d*); 155,4 (*s*); 137,9 (*d*); 133,2 (*d*); 130,0 (*d*); 125,4 (*d*); 115,0 (*d*); 106,6 (*d*); 45,2 (*s*). MS<sup>18)</sup>: 172 (100, *M*<sup>+</sup>), 171 (41), 144 (26), 116 (46), 115 (53), 105 (71), 95 (89), 86 (13), 84 (19), 77 (71), 51 (39), 39 (19). HR-MS: 172,0528 (C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>; ber.: 172,0524)<sup>15)</sup>.

3.3. (E)-5-(Phenylthio)pent-2-en-4-inal (**14c**). In einem ausgeheizten 100-ml Dreihals-Rundkolben mit Septum, N<sub>2</sub>-Überleitung, Tieftemp.-Thermometer und Magnetrührer werden unter N<sub>2</sub> 0,332 g (2 mmol = 2 mol-equiv.) Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> in 25 ml abs. THF vorgelegt und 5 min bei RT. gerührt. Dazu werden 0,42 g (1,4 mmol = 1,4 mol-equiv.)<sup>19)</sup> **10c** getropft, das Gemisch wird auf 0° gekühlt und in Intervallen von je 5 min mit 55 mg (4,7 mol-%) [Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>]-Katalysator sowie 0,84 ml 1,195M Lsg. von 3-Iodoprop-2-enal in abs. THF (1 mmol) versetzt. Das Gemisch wird weitere 5 min bei 0°, sodann 14 h bei RT. gerührt<sup>19)</sup>, mit 25 ml Hexan versetzt und, nach 5 min Rühren, bei  $-20^\circ$  über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral III) filtriert und mit 100 ml Et<sub>2</sub>O/Hexan 1:1 eluiert. Das Filtrat wird im Tieftemp.-RV. bei  $-20^\circ/10^{-3}$  Torr eingengt und der Rückstand mit Hexan/Et<sub>2</sub>O 4:1 bei  $-20^\circ$  über Alox (neutral III) chromatographiert. Die Hauptfraktion<sup>16)</sup> ( $R_f$  0,41)<sup>17)</sup> wird im Tieftemp.-RV. bei  $-20^\circ/10^{-3}$  Torr eingengt: 110 mg (58%) dunkelgelbes Öl **14c**. UV/VIS (MeCN): 242 (9940), 260 (sh, 8400), 332 (9350), Ausläufer bis ca. 430 nm. IR (Film)<sup>18)</sup>: 3060w, 2816w, 2725w, 2130m-s, 1679s, 1595m, 1478w-m, 1442w-m, 1124m-s, 951w-m, 738m, 687w-m. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 9,55 (*d*, *J* = 7,7, 1 H); 7,5–7,2 (*m*, 5 H); 6,78 (*d*, *J* = 15,8, 1 H); 6,43 (*dd*, *J* = 15,8, 7,7, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 192,5 (*d*); 136,8 (*d*); 131,2 (*d*); 131,1 (*s*); 129,6 (*d*); 127,6 (*d*); 126,9 (*d*); 96,2 (*s*); 94,7 (*s*). MS<sup>18)</sup>: 189 (12), 188 (54, *M*<sup>+</sup>), 187 (100), 160 (11), 155 (12), 115 (27), 111 (52), 83 (17), 77 (10), 51 (16), 39 (12). HR-MS: 188,0277 (C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>OS; ber.: 188,0296)<sup>15)</sup>.

3.4. (E)-5-(Methylthio)pent-2-en-4-inal (**14d**). In einem ausgeheizten 100-ml Dreihals-Rundkolben mit Septum, N<sub>2</sub>-Überleitung, Tieftemp.-Thermometer und Magnetrührer werden unter N<sub>2</sub> 332 mg (2 mmol) Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> in 25 ml abs. THF vorgelegt, während 5 min bei RT. gerührt und mit 334 mg (1,4 mmol = 1,4 mol-equiv.) **10d** versetzt. Das Gemisch wird auf 0° gekühlt und in Intervallen von je 5 min mit 55 mg (4,7 mol-%) [Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>]-Katalysator sowie 0,84 ml 1,195M Lsg. von 3-Iodoprop-2-enal (1 mmol) in THF versetzt. Man rührt das Reaktionsgemisch weitere 15 min bei 0°, dann 2 h bei RT., versetzt mit 25 ml Hexan, rührt weitere 5 min bei RT., filtriert bei  $-20^\circ$  über Alox (neutral III) und eluiert mit 100 ml Et<sub>2</sub>O/Hexan 1:1. Das Filtrat wird im Tieftemp.-RV. bei  $-20^\circ/10^{-3}$  Torr eingengt und der Rückstand mit Hexan/Et<sub>2</sub>O 4:1 über Alox (neutral III) chromatographiert. Die Hauptfraktion<sup>16)</sup> ( $R_f$  0,37)<sup>17)</sup> wird im Tieftemp.-RV. bei  $-20^\circ/10^{-3}$  Torr eingengt: 80 mg (65%) dunkelgelbes Öl **14d**. UV/VIS (MeCN): 242 (6480), 260 (6160), 320 (12670), Ausläufer bis ca. 430 nm. IR (Film)<sup>18)</sup>: 2930w, 2821w, 2728w, 2128s, 1674s, 1595s, 1126s, 952m. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 9,50 (*d*, *J* = 7,7, 1 H); 6,65 (*d*, *J* = 15,8, 1 H); 6,31 (*dd*, *J* = 15,8, 7,7, 1 H); 2,49 (*s*, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 192,9 (*d*); 136,1 (*d*); 132,1 (*d*); 100,8 (*s*); 91,3 (*s*); 19,6 (*q*). MS<sup>18)</sup>: 127 (9), 126 (57, *M*<sup>+</sup>), 112 (10), 111 (100), 96 (11), 95 (13), 83 (27), 82 (24), 81 (11), 39 (25). HR-MS: 126,009 (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>OS; ber.: 126,014)<sup>15)</sup>.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. Wilhelm, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *83*, 338.
- [2] C. Bacilieri, Dissertation, Universität Bern, 1999.
- [3] R. Mestres, *J. Chem. Soc., Perkins Trans.* **1972**, *1*, 805.
- [4] U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1427.
- [5] G. Himbert, W. Brunn, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2206.
- [6] Y. Sato, Y. Kobayashi, M. Sugiura, H. Shirai, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 199.
- [7] K. Hafner, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 443; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, *7*, 459.
- [8] H.-J. Gais, K. Hafner, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 2641.
- [9] I. G. Ostroumov, E. Y. Khakunova, A. E. Tsil'ko, I. A. Maretina, A. A. Petrov, *Zh. Org. Khim.* **1990**, *26*, 2508; *J. Org. Chem. USSR* (Engl. Transl.) **1990**, *26*, 2172.
- [10] A. Bartlome, Dissertation, Universität Bern, 1991.

<sup>19)</sup> Die Kupplung verläuft deutlich langsamer als diejenige von **10a** oder **10b**.

- [11] B. A. Patel, J. I. Kim, D. B. Bender, L. C. Kao, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1061; J. I. Kim, B. A. Patel, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1067.
- [12] R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*, 345.
- [13] A. Bartlome, U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Chimia* **1991**, *45*, 346.
- [14] D. Berger, A. Bartlome, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 179.
- [15] H. G. Viehe, 'The Chemistry of Acetylenes', Marcel Dekker, New York, 1969.
- [16] W. Steglich, G. Höfle, W. König, F. Weygand, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 308; J. Ficini, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1449.
- [17] M. Neuenschwander, K. Hafner, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 444; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, *7*, 460.
- [18] M. Neuenschwander, U. Stämpfli, *Chimia* **1979**, *33*, 439.
- [19] F. Fischer, D. Berger, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2214; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2138.
- [20] F. Fischer, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 2282; F. Fischer, Dissertation, Universität Bern, 1998.
- [21] A. Roedig, G. Märkl, S. Schödel, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 240; *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *659*, 1.
- [22] A. Roedig, G. Märkl, F. Frank, R. Kohlhaupt, M. Schlosser, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2730.
- [23] M. Alami, G. Linstrumelle, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6109.
- [24] F. Wudl, S. P. Bitter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4685.
- [25] E. Negishi, N. Okukado, S. F. Lavich, F. T. Lou, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2629.
- [26] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 918.
- [27] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Synlett* **1991**, 845.
- [28] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374.
- [29] G. Himbert, L. Henn, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 771.
- [30] P. Müller, N. Pautex, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 55.
- [31] S. V. Ponomarev, M. B. Eрман, S. A. Lebedev, S. Y. Pechurina, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1971**, *41*, 121.
- [32] S. V. Ponomarev, S. Y. Pechurina, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1969**, *39*, 1171.
- [33] L. Henn, Dissertation, Universität Kaiserslauten, 1982.
- [34] F. Montanari, A. Negrini, *Gazz. Chim. Ital.* **1957**, *87*, 1061; W. E. Truce, R. Kassinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1916.
- [35] S. Y. Delavarenne, H. G. Viehe, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *54*, 4761.
- [36] M. Beit-Yannai, Z. Rappoport, B. A. Shainyan, Y. S. Danilevich, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8049.
- [37] I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 551.
- [38] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504.
- [39] T. Sakamoto, A. Yasuhara, Y. Kondo, H. Yamanaka, *Synlett* **1992**, 502.
- [40] M. Neuenschwander, A. Bartlome, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1489.
- [41] C. Bacilieri, Diplomarbeit, Bern, 1995.
- [42] G. Himbert, in 'Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie', Erweiterungs- und Folgebände zur 4. Auflage, Band E 15: En-X, In-X-Verbindungen, Teil 3, 1993, 3186.
- [43] J. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, *36*, 1876.

Eingegangen am 20. Dezember 1999