

2-Propynylamine aus 1,1-Dibrom-1-alkenen

Herbert Frey, Gerd Kaupp*

Fachbereich 9, Organische Chemie I, Universität Oldenburg, Postfach 2503, D-2900 Oldenburg, Federal Republic of Germany

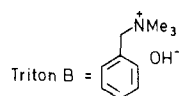
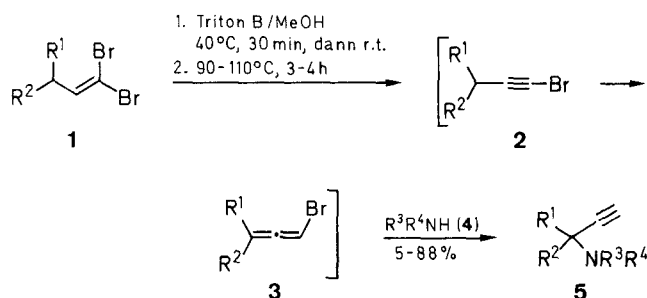
2-Propynylamines from 1,1-Dibromo-1-alkenes

Easily accessible 1,1-dibromo-1-alkenes **1** react with primary or secondary amines in a complex series of reactions to give directly *N*-substituted or *N,N*-disubstituted (1-Alkyl-1-aryl-2-propynyl)-amines **5** in useful yields. This simple method avoids the isolation of the intermediates (bromoacetylenes or bromoallenes) and makes a series of 2-propynylamines with an acetylenic hydrogen available.

Eliminierungen, Additionen und Substitutionen, die mit Umlagerungen verlaufen, sind in großer Zahl bekannt und topologisch klassifiziert.¹ Als Beispiel noch komplexerer Reaktionen beschreiben wir präparativ nützliche Eliminierungen mit Substitution und Umlagerung. So werden aus 1,1-Dibrom-1-alkenen, primären oder sekundären Aminen und Benzyltrimethylammonium-hydroxid (Triton B) in einem Eintopfverfahren 2-Propynylamine erhalten, die pharmazeutisches Interesse² besitzen. Diese Methode ergänzt die bisherigen Synthesen aus 2-Propynylhalogeniden und Aminen³, Aminalen und Lithium-acetyliden² oder durch Mannich-Reaktion⁴. Die 2-Propynylamine **5** besitzen noch einen acetylenischen Wasserstoff und sind damit wertvolle Synthesebausteine. Die aus Aldehyden, Tetrabrommethan und Triphenylphosphan leicht zugänglichen 1,1-

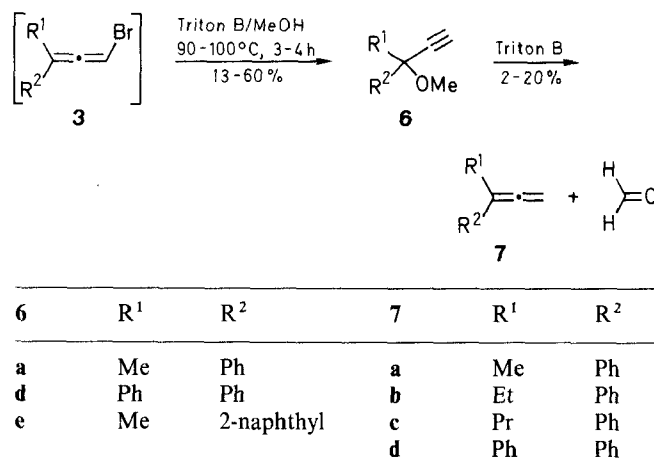
Dibrom-1-alkene **1** wurden zum Teil neu synthetisiert. Sie reagieren mit den Aminen **4** und weitgehend von Methanol befreitem Triton B vermutlich zuerst unter [1,2]-Eliminierung zum Bromacetylen **2**, danach durch [1,3]-H-Wanderung zum Bromallen **3** mit abschließender [1,3]-Substitution zum tertiären Propinylamin **5** (Schema A). Einige Bromacetylene sind isolierbar⁵; zusätzlich wurden rein aliphatisch substituierte Allenylbromide mit sekundären Aminen zu den entsprechenden Propinylaminen **5** umgesetzt,⁶ so daß das mechanistische Schema als gesichert gelten kann.

Die Verbindungen **5** (s. Tabellen 1, 2) lassen sich durch Chromatographie an Kieselgel rein erhalten. Nebenprodukte werden verursacht durch nicht völlig entferntes Methanol, das die 2-Propinylmethylether **6** bildet. In einigen Fällen entstehen auch die Folgeprodukte **7** durch Retro-En-Abspaltung von Formaldehyd⁷.



1-5	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	Me	Ph	Me	Bn
b	Et	Ph	Me	Bn
c	Pr	Ph	Me	Bn
d	Ph	Ph	Me	Bn
e	Me	2-naphthyl	Me	Bn
f	Me	Ph	Et	Bn
g	Me	Ph	Me	1-naphthyl-methyl
h	Me	Ph	Et	1-naphthyl-methyl
i	Me	Ph	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	
j	Me	Ph	Bu	Bu
k	Me	Ph	H	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁
l	Me	Ph	H	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇
m	Me	Ph	H	Bn
n	Me	Ph	H	Ph
o	Me	Ph	Et	Ph

Schema A



Schema B

Weitere Nebenprodukte entstehen durch Wanderung der Doppelbindung von **1** und anschließende Aminolyse/Hydrolyse/Methanolyse der C-Br-Bindung(en).

Unter den Reaktionsbedingungen scheint **5** keine (durch Triton B katalysierte) Retro-En-Spaltung (vgl. Lit.⁷) zu erleiden. Die Ausbeute an **6** und **7** erhöht sich erwartungsgemäß, wenn methanolische Lösungen von Triton B zum Einsatz kommen und noch mehr, wenn Natrium-methanolat einwirkt.

Die 4-Alkyl-1-aryllallene **7** addieren, anders als 1-Aryl-1-*H*-allene,⁸ unter den Reaktionsbedingungen kein Methanol, sind also ohne Schwierigkeiten isolierbar.

Die Grenzen der Reaktion werden mit sterisch gehinderten Aminen wie Dibenzyl-, Benzyl-*tert*-butyl-, Dicyclohexylamin erreicht. In den Fällen **d**, **j** und **m** lassen sich mäßige bis mittlere Ausbeuten an **5** nur in Gegenwart von Methanol erhalten. In allen anderen Fällen sind die Ausbeuten nach weitgehender Entfernung von Methanol besser.

Tabelle 1. Synthetisierte Propargylamine **5**, sowie Nebenprodukte **6**, **7**, **8**

Produkt	Ausbeute (%)	n_D^{20} oder mp (°C)	IR (Film) (cm ⁻¹) $\nu_{C\equiv C-H}$, $\nu_{C\equiv C}$	Summenformel ^b (Molmasse)	Nebenprodukte	Ausbeute (%)
6a ⁹	20 (60) ^a	1.5288	3310, 2110	C ₁₁ H ₁₂ O (160.2)	1a ⁵	60
5a	88	1.5623	3300, 2100	C ₁₈ H ₁₉ N (249.35)	7a ¹⁰	5
5b	20	1.5616	3300, 2100	C ₁₉ H ₂₁ N (263.4)	7b	2
5c	20	1.5539	3300, 2100	C ₂₀ H ₂₃ N (277.4)	7c	5
5d	5	1.5746	3290, 2100	C ₂₃ H ₂₁ N (311.4)	6d ¹¹	2
6d	15	1.5714	3300, 2115	C ₁₆ H ₁₄ O (222.3)	5d	20
7a ¹²	20		1938 (C=C=C)	C ₁₅ H ₁₂ (192.3)	8d ^c	26
5e	18	1.6143	3300, 2100	C ₂₂ H ₂₁ N (299.4)	6e	13
5f	26	1.5623	3290, 2100	C ₁₉ H ₂₁ N (263.4)	–	–
5g ¹³	80	1.6132	3300, 2100	C ₂₂ H ₂₁ N (299.4)	–	–
5h ¹³	26	1.5847	3295, 2290	C ₂₃ H ₂₃ N (313.4)	–	–
5i	68	64–66	3215, 2090	C ₁₄ H ₁₇ NO (215.3)	6a ⁹	43
5j	43 ^c	1.5079	3315, 2100	C ₁₈ H ₂₇ N (257.4)	6a ^c	46
5k ¹⁴	32 ^c	1.5277	3300, 2100	C ₁₆ H ₂₁ N (227.3)	8a ^{c,d} , 6a ^c	5, 41
5l	30	1.5202	3310, 2100	C ₁₈ H ₂₇ N (257.4)	–	–
5m	36 ^c	1.5753	3300, 2105	C ₁₇ H ₁₇ N (235.3)	8a ^{c,d}	5
5n	12	107–109	3240, 2100	C ₁₆ H ₁₅ N (221.3)	–	–
5o	32	1.5589	3300, 2100	C ₁₈ H ₁₉ N (249.35)	–	–
6e	13	1.5932	3290, 2105	C ₁₅ H ₁₄ O (210.3)	–	–
7b	2	1.5467		C ₁₁ H ₁₂ (144.2)	–	–
7c	5	1.5266		C ₁₂ H ₁₄ (158.2)	–	–

^a 8 h Rückfluß nach Zusatz von Toluol (50 mL). Ergebnis in Klammern: Nach Zusatz von festem NaOCH₃ (3 mmol) und 4 h Rückfluß.^b Befriedigende HRMS erhalten: ± 0.0008 .^c In Gegenwart von MeOH.^d E/Z = 7 : 2.**Tabelle 2.** ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen **5**, **6** und **7**

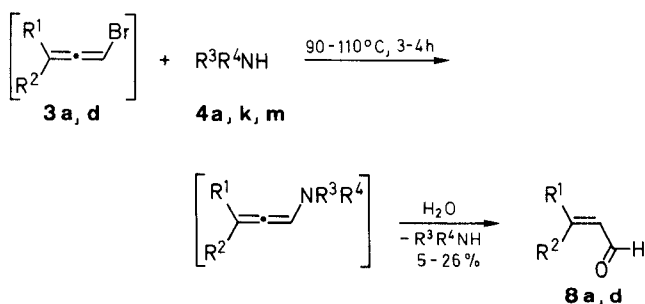
Produkt	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS) ^a δ , J (Hz)	¹³ C-NMR (CDCl ₃ /TMS) ^a δ	MS (70 eV) ^b m/z (%)
6a ⁹	7.65–7.55 (2H), 7.42–7.24 (3H), 3.24 (s, 3H), 2.74 (s, 1H), 1.77 (s, 3H)	142.13, 128.27 (2C), 127.83, 125.93 (2C), 83.70, 76.36, 75.44, 52.45, 32.52	160 (M ⁺ , 4), 146 (10), 145 (100), 129 (24), 128 (16)
5a	7.85–7.80 (2H), 7.50–7.22 (8H), 3.49–3.32 (AB, 2H, J = 13.6), 2.67 (s, 1H), 2.17 (s, 3H), 1.68 (s, 3H)	145.41, 140.30, 128.50 (2C), 128.23 (2C), 128.13 (2C), 127.24, 126.63, 126.32 (2C), 82.58, 75.18, 63.57, 56.82, 35.82, 31.60	249 (M ⁺ , 15), 234 (100)
5b	7.80–7.72 (2H), 7.39–7.16 (8H), 3.45 (AB, 1H, J = 13.8), 3.37 (BA, 1H, J = 13.8), 2.65 (s, 1H), 2.17 (s, 3H), 2.23–2.07 (1H), 1.96–1.82 (1H), 0.66 (t, 3H, J = 7.3)	142.48, 140.37, 128.42 (2C), 128.07 (2C), 127.94 (2C), 127.37 (2C), 127.18, 126.53, 81.94, 75.41, 68.53, 56.90, 35.74, 35.01, 9.30	263 (M ⁺ , 12), 248 (8), 234 (100), 208 (3), 180 (7), 165 (13), 128 (22), 115 (9)
5c	7.80–7.74 (2H), 7.38–7.15 (8H), 3.44 (AB, 1H, J = 13.7), 3.36 (BA, 1H, J = 13.7), 2.64 (s, 1H), 2.18 (s, 3H), 2.23–2.00 (1H), 1.94–1.79 (1H), 1.40–1.20 (2H), 0.85 (t, 3H, J = 7.5)	143.00, 140.46, 128.48 (2C), 128.12 (2C), 127.95 (2C), 137.32 (2C), 127.20, 126.58, 82.34, 75.33, 67.85, 56.81, 44.59, 35.76, 18.28, 14.26	277 (M ⁺ , 1), 234 (100), 115 (40), 91 (20)
5d	7.98–7.80 (4H), 7.55–7.46 (2H), 7.45–7.00 (9H), 3.58 (s, 2H), 2.94 (s, 1H), 2.15 (s, 3H)	144.07 (2C), 142.02, 128.29 (8C), 127.76, 127.02 (2C), 126.67 (4C), 81.16, 77.35, 72.53, 56.91, 37.11	311 (M ⁺ , 14), 281 (57), 204 (31), 203 (100), 105 (57)
6d	7.60–7.55 (2H), 7.40–7.15 (8H), 3.38 (s, 3H), 2.88 (s, 1H)	142.89 (2C), 127.71 (4C), 127.47 (2C), 126.60 (4C), 82.95, 80.63, 77.60, 52.35	222 (M ⁺ , 36), 193 (52), 191 (100), 189 (32), 165 (28), 145 (75), 115 (65)
5e	8.30 (br s, 1H), 8.00–7.75 (4H), 7.55–7.40 (2H), 7.38–7.17 (5H), 3.49 (AB, 1H, J = 13.6), 3.40 (BA, 1H, J = 13.6), 2.78 (s, 1H), 2.24 (s, 3H), 1.80 (s, 3H)	142.74, 140.14, 133.14, 132.83, 128.53 (2C), 128.13 (4C), 127.46, 126.66, 125.97, 125.80, 125.34, 124.28, 82.55, 75.52, 63.67, 56.87, 35.84, 31.22	299 (M ⁺ , 8), 284 (27), 243 (3), 219 (3), 196 (5), 180 (10), 179 (100), 178 (38), 152 (16), 119 (19)
6e	8.12 (br s, 1H), 7.93–7.78 (3H), 7.70–7.60 (1H), 7.55–7.40 (2H), 3.24 (s, 3H), 2.80 (s, 1H), 1.80 (s, 3H)	139.42, 132.99 (2C), 128.22 (2C), 127.51, 126.15 (2C), 125.41, 123.46, 83.66, 76.47, 75.68, 52.55, 32.32	210 (M ⁺ , 38), 196 (33), 180 (34), 179 (100)
5f	7.85–7.79 (2H), 7.46–7.15 (8H), 3.84 (AB, 1H, J = 15.4), 3.60 (BA, 1H, J = 15.4), 2.62 (s, 1H), 2.70–2.48 (qAB, 2H), 1.55 (s, 3H), 0.92 (t, 3H, J = 7.1)	146.09, 142.48, 128.29 (2C), 128.14 (2C), 127.82 (2C), 127.11, 126.29 (2C), 125.64, 84.51, 74.31, 64.23, 54.81, 45.81, 32.49, 14.67	263 (M ⁺ , 8), 248 (63), 186 (8), 129 (68), 128 (24), 120 (16), 91 (100)

Tabelle 2. (continued)

Produkt	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) ^a δ , J (Hz)	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS) ^a δ	MS (70 eV) ^b m/z (%)
5g	8.21–8.14 (1H), 7.95–7.81 (3H), 7.80–7.74 (1H), 7.71–7.65 (1H), 7.54–7.25 (6H), 4.18 (AB, 1H, $J = 13.5$), 3.85 (BA, 1H, $J = 13.5$), 2.78 (s, 1H), 2.17 (s, 3H), 1.83 (s, 3H)	145.16, 135.34, 133.75, 132.28, 128.49, 128.24 (2C), 127.35 (2C), 126.68, 126.40 (2C), 125.50, 125.39 (2C), 124.08, 82.73, 75.52, 63.97, 54.15, 36.47, 31.35	299 (M^+ , 20), 284 (100), 222 (17)
5h	8.22–8.15 (1H), 7.99–7.93 (1H), 7.92–7.80 (3H), 7.75–7.69 (1H), 7.53–7.25 (6H), 4.58 (AB, 1H, $J = 16.1$), 3.94 (BA, 1H, $J = 16.1$), 2.69 (s, 1H), 2.72–2.52 (qAB, 2H), 1.60 (s, 3H), 0.81 (t, 3H, $J = 7.2$)	145.86, 137.55, 133.59, 131.48, 128.62, 128.18 (2C), 127.63, 127.20, 126.91, 126.42 (2C), 125.79, 125.44, 125.35, 122.42, 84.67, 74.49, 64.56, 52.14, 46.60, 31.99, 14.49	313 (M^+ , 20), 299 (24), 298 (100)
5i	7.73–7.66 (2H), 7.36–7.21 (3H), 3.77–3.64 (4H), 2.63 (s, 1H), 2.70–2.60 (2H), 2.45–2.34 (2H), 1.59 (s, 3H)	144.18, 128.19 (2C), 127.26, 126.42 (2C), 82.20, 75.53, 67.34 (2C), 62.84, 47.74 (2C), 30.41	215 (M^+ , 13), 200 (100), 138 (25), 129 (93), 128 (39), 105 (56)
5k ¹²	7.78–7.71 (1H), 7.44–7.20 (5H), 2.69–2.59 (1H), 2.58 (s, 1H), 2.13–1.92 (1H), 1.61 (s, 3H), 1.73–1.38 (4H), 1.32–0.98 (4H), 0.94–0.80 (1H)	145.17, 127.83 (2C), 127.00, 126.22 (2C), 87.75, 72.87, 57.01, 53.59, 35.58, 35.12, 34.20, 25.76, 25.33, 25.17	227 (M^+ , 9), 212 (86), 170 (16), 145 (34), 130 (38), 129 (100)
5j	7.76–7.72 (2H), 7.41–7.16 (4H), 2.62–2.51 (2H), 2.50 (s, 1H), 2.30 (dt, 2H, $J = 13.5$, 8.0), 1.55 (s, 3H), 1.47–1.35 (4H), 1.3–1.1 (4H), 0.82 (t, 6H, $J = 7.3$)	146.33, 127.27 (2C), 126.83, 126.36 (2C), 85.11, 73.67, 63.89, 51.67 (2C), 32.72 (2C), 32.23, 20.51 (2C), 14.04 (2C)	257 (M^+ , 1), 242 (9), 214 (15), 180 (4), 145 (19), 129 (100)
5l	7.70–7.60 (2H), 7.40–7.10 (5H), 2.80–2.64 (1H), 2.56 (s, 1H), 2.32–2.18 (1H), 1.48–1.35 (2H), 1.50–1.34 (10H), 0.82 (t, 3H, $J = 7.3$)	144.06, 128.09 (2C), 127.09, 126.03 (2C), 87.26, 72.23, 57.56, 44.39, 33.34, 31.78, 30.38, 29.46, 29.20, 27.30, 22.59, 14.03	257 (M^+ , 2), 243 (20), 242 (100), 180 (4), 129 (26)
5m	7.80–7.75 (2H), 7.38–7.16 (9H), 3.88 (br AB, 1H, $J = 12.4$), 3.45 (br BA, 1H, $J = 12.4$), 2.70 (s, 1H), 1.70 (3H, s)	143.71, 140.53, 128.38 (4C), 127.31, 126.84, 126.13 (4C), 86.93, 73.33, 57.75, 48.91, 33.54	235 (M^+ , 1), 220 (100), 158 (7), 145 (18), 129 (16), 91 (75)
5n	7.72–7.64 (2H), 7.36–7.18 (3H), 7.10–6.98 (2H), 6.72–6.64 (1H), 6.56–6.46 (2H), 4.22 (br s, 1H), 2.48 (s, 1H), 1.80 (s, 3H)	144.93, 143.87, 128.54 (2C), 128.47 (2C), 127.27, 125.47 (2C), 118.36, 115.76 (2C), 85.98, 72.32, 55.27, 35.76	221 (M^+ , 23), 206 (35), 129 (100), 93 (88)
5o	7.90–7.80 (2H), 7.51–7.10 (8H), 3.21–3.08 (qAB, 1H), 2.65 (s, 1H), 2.75–2.60 (qBA, 1H), 1.29 (s, 3H), 0.78 (t, 3H, $J = 7.1$)	147.41, 146.15, 129.26 (2C), 128.24 (2C), 128.13 (2C), 127.05, 126.18 (2C), 125.70, 85.39, 62.93, 45.30, 33.52, 14.08	249 (M^+ , 17), 248 (14), 234 (40), 211 (9), 129 (100), 121 (50), 106 (31)
7b	7.44–7.15 (5H), 5.09 (t, 2H, $J = 3.6$), 2.49–2.35 (2H), 1.15 (t, 3H, $J = 7.4$)	208.38, 136.55, 128.13 (2C), 126.51, 125.90 (2C), 106.69, 78.68, 22.38, 12.45	144 (M^+ , 4), 129 (9), 115 (14), 105 (100)
7d ¹³	7.75–7.15 (10H), 5.25 (s, 2H)	209.86, 136.24 (2C), 132.37 (2C), 130.03 (2C), 128.39 (2C), 128.24 (2C), 127.60 (2C), 115.0, 78.01	192 (M^+ , 100), 191 (91), 189 (31), 165 (32), 105 (14)
7e	7.43–7.36 (2H), 7.34–7.26 (2H), 7.21–7.13 (1H), 5.04 (t, 1H, $J = 3.2$), 2.43–2.34 (2H), 1.65–1.51 (2H), 0.99 (t, 3H, $J = 7.3$)	208.70, 136.53, 128.32 (2C), 126.49, 125.97 (2C), 104.82, 77.91, 31.62, 21.10, 13.92	–

^a Gemessen mit einem Bruker WP 300 Spektrometer.^b Gemessen mit einem Finnigan MAT-212 Spektrometer.

Hinweise auf Reaktionen der Amine **4** an C-1 von **1** (konkurrierend mit der Reaktion an C-3) gibt es nur bei den Synthesen von **5d**, **5k** und **5m**. Hier entstehen 26% **8d**¹⁵ bzw. je 5% **8a**⁸ offenbar durch Hydrolyse von Allenaminen oder (in den Fällen **k**, **m**) aus daraus entstehenden Iminen bei der Aufarbeitung.



Schema C

Obwohl die Ausbeuten an **5** selten besser als mittelmäßig sind, lassen sich doch auf einfache Weise zahlreiche Arylpropinylamine mit acetylenischem H gewinnen, ohne daß Bromacetylene oder Bromallene¹⁰ isoliert werden müssen. Die Ausbeuten sind besser als bei zweistufigen Synthesen aus Arylpropinylalkoholen (5–25%)¹³.

1,1-Dibrom-3-phenyl-1-buten (1a):

Verbindung **1a** wird nach Lit.⁵ dargestellt und gereinigt.

1,1-Dibrom-1-alkene 1b–e; allgemeine Arbeitsvorschrift⁵:

Zu einer Lösung des entsprechenden Aldehyds (0.20 mol) und PPh₃ (104.8 g, 0.40 mol) in CH₂Cl₂ (250 mL), tropft man unterhalb von +5°C eine Lösung von CBr₄ (76.4 g, 0.23 mol) in CH₂Cl₂ (100 mL) zu. Es fällt nach einigen min ein farbloser Niederschlag von Dibrom(triphenyl)phosphoran aus. Nach beendeter Zugabe von CBr₄ rührt man noch 30 min bei r.t., saugt ab und verdampft das Lösungsmittel. Der Rückstand wird mehrfach mit Petrolether (40–60°C) (insgesamt etwa 1 L) extrahiert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird durch Kieselgel 60 (200 g) mit

Tabelle 3. Synthetisierte 1,1-Dibrom-1-alkene **1b–e**

Pro- dukt	Aus- beute (%)	n_D^{20} oder mp (°C)	Summen- formel ^a (Molmasse)	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS) ^b δ , J (Hz)	¹³ C-NMR (CDCl ₃ /TMS) ^b δ	MS (70 eV) ^c m/z (%)
1b	77	1.5692	C ₁₁ H ₁₂ Br ₂ (304.0)	7.30–7.13 (5H), 6.48 (d, 1H, $J = 9.8$), 3.52–3.43 (1H), 1.78–1.66 (2H), 0.96 (t, 3H, $J = 7.4$)	141.70 (2C), 128.64 (2C), 127.35 (2C), 126.69, 89.03, 51.04, 28.03, 11.81	306, 304, 302 (M ⁺ , 1.5, 3, 1.5), 277, 275, 273 (18, 40, 20), 195 (64), 193 (64), 115 (100)
1c	67	1.5509	C ₁₂ H ₁₄ Br ₂ (318.1)	7.34–7.17 (5H), 6.51 (d, 1H, $J = 9.7$), 3.59 (dt, 1H, $J = 9.7, 7.5$), 1.77–1.66 (2H), 1.40–1.20 (2H), 0.92 (t, 3H, $J = 7.3$)	141.96 (2C), 128.70 (2C), 127.37 (2C), 126.72, 88.78, 49.15, 37.45, 20.38, 13.91	316, 318, 320 (M ⁺ , 3, 6, 3), 277, 275, 274 (24, 58, 25), 239 (24), 237 (24), 196 (15), 195 (38), 193 (23), 169 (20), 131 (20), 119 (30), 115 (100)
1d	28	66–68	C ₁₅ H ₁₂ Br ₂ (352.1)	7.40–7.15 (10H), 6.88 (d, 1H, $J = 9.7$), 4.99 (d, 1H, $J = 9.7$)	142.24 (2C), 141.23, 128.68 (4C), 128.11 (4C), 126.90 (2C), 90.56, 54.19	354, 352, 350 (M ⁺ , 1.5, 3, 1.5), 271 (77), 273 (78), 195 (57), 193 (66), 192 (100), 165 (54), 115 (73)
1e	43	1.5371	C ₁₄ H ₁₂ Br ₂ (340.1)	7.87–7.77 (3H), 7.73–7.65 (1H), 7.55–7.32 (3H), 6.61 (d, 1H, $J = 9.3$), 3.95 (dq, 1H, $J = 9.3, 7.1$), 1.50 (d, 3H, $J = 7.1$)	142.57, 143.34, 133.50, 132.37, 128.38, 127.68, 127.60, 126.77, 125.66, 125.56, 125.01, 88.76, 43.51, 20.05	342, 340, 338 (M ⁺ , 25, 51, 26), 327 (7), 325 (11), 323 (7), 180 (78), 165 (100)

^a Befriedigende HRMS erhalten: ± 0.0020 .^b Gemessen mit einem Bruker WP 300 Spektrometer.^c Gemessen mit einem Finnigan MAT-212 Spektrometer.

Petrolether als Eluent filtriert. Man isoliert zersetzliche, z. T. an der Luft rauchende Flüssigkeiten, **1b**, **c** und **e**, die durch Vakuum-Kurzwegdestillation (Badtemp. 120–140 °C) gereinigt werden bzw. Kristalle von **1d**;

1b; Ausbeute: 46.8 g (77 %);**1c**; Ausbeute: 42.6 g (67 %);**1d**; Ausbeute: 19.7 g (28 %); mp 66–68 °C (EtOH);**1e**; Ausbeute: 29.2 g (43 %).**1-Alkyl-1-aryl-2-propinylamine 5; allgemeine Arbeitsvorschrift:**

Zu einer 40 % Lösung von Benzyltrimethylammonium-hydroxid (Triton B; Merck-Schuchardt) in MeOH (10 mL) fügt man das Amin **4** (15 mmol) und destilliert 30 min lang unter Zuhilfenahme eines Wasserbads von 40 °C das MeOH am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum ab. Zu dem magnetisch gerührten Rückstand wird bei r. t. das 3-Alkyl-3-aryl-1,1-dibromalken **1** getropft (5 mmol), wobei unter Dunkelrotbraun-Färbung eine exotherme Reaktion eintritt und sich Benzyltrimethylammonium-bromid abscheidet. Die Reaktion wird in 3–4 h bei 90–100 °C vervollständigt. Man fügt CH₂Cl₂ (30 mL) hinzu, wäscht wasserlösliche Anteile durch Ausschütteln mit H₂O (2 × 30 mL) heraus und chromatographiert den Rückstand der organischen Phase an Kieselgel 60 (200 g) mit CH₂Cl₂.

In den Fällen **d**, **j** und **m** (Tabelle 1) wird entsprechend verfahren, jedoch ohne zuvor das Methanol zu entfernen.

Wir danken G. Janknecht für technische Assistenz.

Received: 5 February 1990; revised: 23 May 1990

(1) Kaupp, G. *Top. Curr. Chem.* **1988**, 57.

(2) Katritzky, A. R.; Gallos, J. K.; Yannakopoulou, K. *Synthesis* **1989**, 31.
Stütz, A. *Angew. Chem.* **1987**, 99, 323; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 320.

(3) Wolf, V. *Liebigs Ann. Chem.* **1952**, 576, 35.

Laroch, R. C.; Burns, I. D.; Varaprath, S.; Russell, C. Z.; Richardson, J. W.; Janakiraman, M. M.; Jacobson, R. A. *Organometallics* **1987**, 6, 1790.

(4) Tramontini, M. *Synthesis* **1973**, 703.(5) Bestmann, H. J.; Frey, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 2061.

(6) Badanyan, S. O.; Voskanyan, M. G.; Khudoyan, G. G. *Arm. Khim. Zh.* **1972**, 25, 657; *C. A.* **1973**, 78, 147868.
Mavrov, M. V.; Voskanyan, E. S.; Kucherov, V. F. *Tetrahedron* **1969**, 25, 3277.

Stereoselektivitäten: Mavrov, M. V.; Kucherov, V. F. *Zh. Org. Khim.* **1977**, 13, 1871; *C. A.* **1977**, 87, 200685.

(7) Vgl. Viola, A.; Collins, J. J.; Filipp, N. *Tetrahedron* **1981**, 37, 3765.Hopf, H.; Naujoks, E. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 609.(8) Denmark, S. E.; Harmata, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4972.Schmidle, C. J.; Barnett, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 3209.Stirling, L. J. M. *J. Chem. Soc.* **1964**, 5863.(9) Heilmann, R.; Glenat, R.; de Gaudemaris, G. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1952**, 384.(10) Runge, W.; Koshbahn, W.; Kroner, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1975**, 79, 371.(11) Godinean, J.; Cadiot, P.; Willemart, A. *C. R. Acad. Sci.* **1958**, 246, 2499.(12) Skattebøl, L. *Tetrahedron Lett.* **1961**, 167.(13) Chapman, N. B.; James, J. W. *J. Chem. Soc.* **1953**, 1865.(14) Easton, N. R.; Cassady, D. R.; Dillart, R. D. *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 2746.(15) Toda, F.; Higashi, M.; Akagi, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, 42, 567.(16) Doupeux, H.; Martinet, P.; Simonet, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 2299.

Kollmar, H.; Fischer, H. *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4291.
Straus, F.; Kollek, L.; Heyn, W. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, 63, 1868.