

gefundenen Verhältnisse^[4, 7] die Konfiguration (Z,Z,Z)-(1) zuzuordnen. Für das Produkt sind fünf geometrische Isomere denkbar. Drei davon, nämlich jene der Konfigurationen (E,Z,E), (Z,E,Z) und (E,E,E), scheiden aufgrund der zu erwartenden ¹H-NMR-Spektren, die zu dem des Edukts analog sein sollten^[6] (dieses ist ja durch die formale C_{2v}-Symmetrie stark vereinfacht), aus. Nur für die Konfigurationen (E,Z,Z) und (E,E,Z) ist das für das isolierte Material typische Spektrum^[8], das vier getrennte Methylsignale, ein von drei Signalen abgesetztes Methyltriplett einer Ethylgruppe und drei Methinsignale aufweist, möglich. Die Lage dieser Methinsignale, verglichen mit jenen bei (Z,Z,Z)-(1)^[6], und der Befund, daß beim Pyrromethen^[9] keine Isomerisierung zu beobachten ist, beweisen, daß dem isomeren Produkt die Konfiguration (E,Z,Z)-(1) zukommt.

Arbeitsvorschrift

249 mg (0,5 mmol) (Z,Z,Z)-(1)^[6, 10] löste man in 20 ml CHCl₃, fügte dies zu 5 g Al₂O₃ (nach Brockmann, entgast, mit Argon beladen) und dampfte das Lösungsmittel ab. Nach Aufschlammern in 220 ml *n*-Hexan bestrahlte man bei 10°C unter kräftigem Rühren und Argonschutz 2 h mit einer 200-W-Wolframlampe. Nach Zusatz von 25 ml CH₃OH wurde abgesaugt und der Rückstand mit CH₃OH gewaschen. Der nach dem Abdampfen verbleibende Rückstand wurde an 40 g Al₂O₃ (nach Brockmann) mit CHCl₃ unter Lichtausschluß chromatographiert. Man erhielt 180 mg (Z,Z,Z)-(1) als rasch wandernde Zone und (nach Zugabe von etwa 1 % CH₃OH) 25 mg rohes (E,Z,Z)-(1). Rechromatographie dieser Fraktion an Kieselgel-Dünnschichtplatten (0,5 mm, CHCl₃/CH₃OH = 20/1) ergab 20 mg (8 %) reines (E,Z,Z)-(1) vom Fp = 260°C.

Eingegangen am 9. Mai 1977 [Z 726]

CAS-Registry-Nummern:

(Z,Z,Z)-(1): 62796-03-6 / (E,Z,Z)-(1): 62796-04-7.

- [1] W. Rüdiger, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 29, 60 (1971); F. Hudson, K. M. Smith, Chem. Soc. Rev. 4, 363 (1975).
- [2] W. S. Sheldrick, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1976, 1457.
- [3] R. Bonnett, J. E. Davies, M. B. Hursthouse, Nature 262, 326 (1976).
- [4] H. Falk, S. Gergely, K. Grubmayr, O. Hofer, Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, 565; Z. Naturforsch. 32b, 299 (1977); D. L. Cullen, P. S. Black, E. F. Meyer, D. A. Lightner, G. B. Quistad, C. S. Pak, Tetrahedron 33, 477 (1977).
- [5] R. K. Clayton: Light and Living Matter. McGraw Hill, New York 1971, Bd. 2.
- [6] Spektroskopische Eigenschaften: K. M. Smith, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1972, 1471.
- [7] H. Falk, K. Grubmayr, U. Herzig, O. Hofer, Tetrahedron Lett. 1975, 559.
- [8] ¹H-NMR (CDCl₃, δ, 100 MHz): 9.09 (breit, 3H), 6.71 (s, 1H), 6.23 (s, 1H), 5.90 (s, 1H), 2.63 (q, J = 7.5 Hz, 2H), 2.51 (q, J = 7.5 Hz, 6H), 2.06 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.89 (s, 3H), 1.82 (s, 3H), 1.19 (t, J = 7.5 Hz, 9H), 0.78 (t, J = 7.5 Hz, 3H).
- [9] H. Falk, S. Gergely, O. Hofer, Monatsh. Chem. 105, 853, 1004 (1974); H. Falk, O. Hofer, ibid. 105, 995 (1974).
- [10] H. Falk, K. Grubmayr, Synthesis, im Druck.

Vinylendioniumsalze mit unterschiedlichen Oniumgruppen^[**]

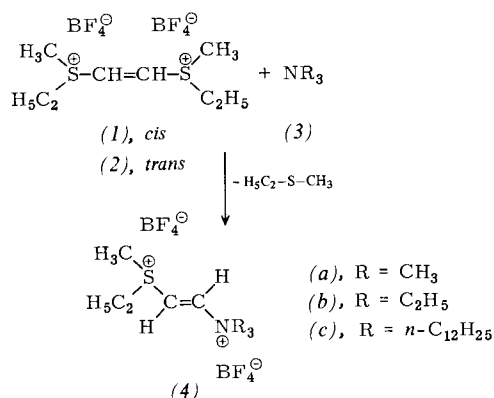
Von Heinz Braun, Anton Amann und Manfred Richter^[*]

Vinylendiammonium-^[1], Vinylendiphosphonium-^[2] und Vinylendisulfoniumsalze^[3] sind bekannt. Dagegen sind Vinylendisalze mit ungleichen Oniumgruppierungen unseres Wis-

[*] Dr. H. Braun, A. Amann, M. Richter
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

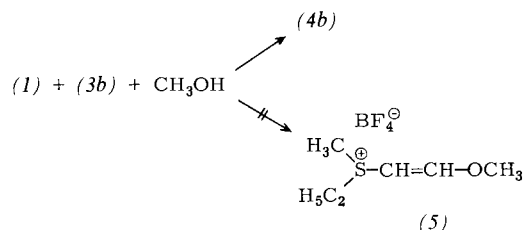
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

sens bisher nicht beschrieben worden. Wir berichten hier über Synthesen von S⁺, N⁺-substituierten Vinylendisalzen.



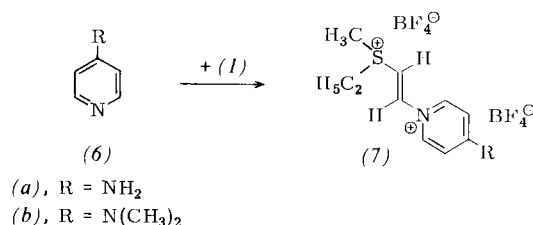
Die Trialkylamine (3a) bis (3c) ergeben mit dem *cis*-Vinylendisulfoniumsalz (1)^[3a] im Molverhältnis 1:1 die *trans*-Salze (4a) bis (4c). Die Verbindung (4a) wurde auch aus dem *trans*-Salz (2)^[3a] und (3a) synthetisiert. Die Reaktion von (1) mit (3b) in Aceton bei Raumtemperatur ist nach Aussage des NMR-Spektrums nach wenigen Minuten vollständig. Die Substitution einer sp²-gebundenen Sulfoniumgruppe durch ein tertiäres Amin ist unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden.

Die Verbindungen (4) sind bei Raumtemperatur stabil, (4a) und (4b) sind kristallin und wasserlöslich, (4c) (Ausbeute 80 %, Pikrylsulfonat Zers. 124 bis 127°C) fällt als Wachs an, das sich in Benzol löst.



Die Umsetzung von (1) mit (3b) und Methanol im Molverhältnis 1:1:1 in Aceton liefert (4b). Das Methoxyvinylsulfoniumsalz (5)^[3b] läßt sich NMR-spektroskopisch nicht nachweisen.

Die hypernucleophilen Pyridine (6a) und (6b)^[4] ergeben mit (1) die kristallinen Salze (7a) bzw. (7b).



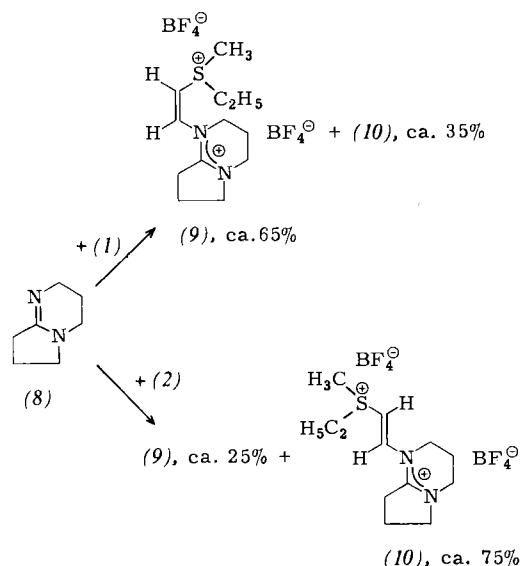
Das typische Eliminierungsreagens (8)^[5] bildet mit (1) oder (2) Gemische der stereoisomeren Amidiniumsalze (9) und (10). Die Produktverhältnisse wurden NMR-spektroskopisch an Rohlösungen bestimmt. Die Reaktionen von (8) mit (1) oder (2) verlaufen stereoselektiv unter Retention. Dieser Befund ist mit einem primären Eliminierungsschritt über ein bei beiden Reaktionen auftretendes Ethinylsulfoniumsalz nicht zu vereinbaren^[6].

(9) kristallisiert in reiner Form aus dem Gemisch der Reaktion von (1) mit (8). Die Verbindung (10) wurde durch

Tabelle 1. Ausbeuten und einige physikalische Daten der dargestellten Verbindungen.

Verb.	Ausb. [%]	Zers. [°C]	$^+SCH_3$	$^+SCH_2-CH_3$	1H -NMR [a] $^+S-CH=$	$=CH-N^+$	3J [Hz]
(4a)	50 [b]	215–216	6.84 s	6.38 q	8.52 t	2.57 d [d]	13.5
(4b)	80 [b]	111–113	6.83 s	6.38 q	8.51 t	2.68 s	—
(7a)	75 [b]	208–210	6.83 s	6.43 q	8.46 t	3.10 d [d]	13.5
(9)	42 [b]	158	6.94 s	6.52 q	8.53 t	4.27 d	8.5
(10)	33 [c]	161	6.98 s	6.58 q	8.58 t	3.88 d	13.5

[a] 60 MHz, τ -Werte in D_2O mit Natrium(trimethylsilyl)propansulfonat als internem Standard; [b] aus (1); [c] aus (2); [d] Zuordnung durch selektive Deuterierung gesichert [8].



fraktionierende Kristallisation gewonnen. (9) und (10) sind das erste *cis,trans*-Isomerenpaar eines Vinylendioniumsalses mit ungleichen Oniumgruppierungen.

Die Konstitutionen der beschriebenen Verbindungen werden durch korrekte CHN-Analysen, IR-, 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten belegt (Tabelle 1). Die Konfigurationen von (4) und (7) wurden 1H -NMR-spektroskopisch ermittelt. Zum Vergleich dienten Vinylammoniumsalze bekannter Stereochemie^[7] und insbesondere (9) und (10).

Starke Nucleophile substituieren in (4) chemospezifisch die Ammoniumgruppe^[8]. Das zur Sulfoniumgruppe α -ständige Proton der Vinylengruppierung läßt sich selektiv gegen Deuterium austauschen^[8].

Arbeitsvorschriften

Verbindung (4b): Zu einer gerührten Suspension von 14.10 g (0.04 mol) (1) in 250 ml wasserfreiem Aceton wird eine frisch bereitete Lösung von 4.05 g (0.04 mol) (3b) in 50 ml Aceton innerhalb von 5 min bei Raumtemperatur getropft. Die gebildete hellrote Lösung wird vom Lösungsmittel (Rotationsverdampfer, Badtemperatur 30 bis 40°C) befreit. Der Rückstand kristallisiert nach Zusatz von wenig Ethanol. Nach dem Waschen mit kaltem Ethanol und Trocknen (ca. 0.01 Torr) erhält man 13.10 g (87 %) hellbeiges (4b). Die Umkristallisation aus Methanol/Ethanol ergibt 12.05 g (80 %) farblose Kristalle.

Verbindung (7b): 6.00 g (17 mmol) (1) und 2.08 g (17 mmol) (6b) in 150 ml wasserfreiem Aceton werden 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung analog der für (4b) gegebenen Vorschrift. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhält man 6.49 g (95 %) (7b) als farblose Kristalle vom $F_p = 147^\circ C$ (Zers.).

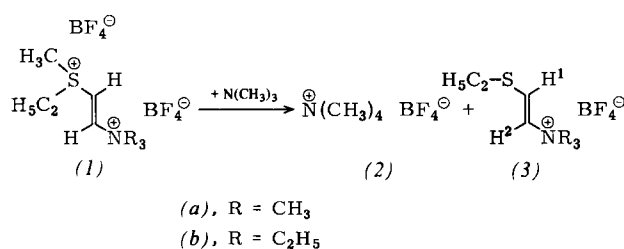
Eingegangen am 11. Mai 1977 [Z 727a]

- [1] A. Halleux, H. G. Viehe, J. Chem. Soc. C 1968, 1726.
- [2] a) A. M. Aguiar, H. Aguiar, J. Am. Chem. Soc. 88, 4090 (1966); b) H. Christol, H. J. Cristeau, M. Soleiman, Bull. Soc. Chim. Fr. 1976, 161, und dort zitierte Literatur.
- [3] a) H. Braun, A. Amann, Angew. Chem. 87, 773 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 755 (1975); b) H. Braun, A. Amann, Angew. Chem. 87, 775 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 756 (1975).
- [4] W. Steglich, G. Höfle, Angew. Chem. 81, 1001 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 981 (1969).
- [5] Zusammenfassung: H. Oediger, F. Möller, K. Eiter, Synthesis 1972, 591.
- [6] Vgl. bei Vinylendiphosphoniumsalzen; H. C. Christol, H. J. Cristeau, J. P. Joubert, M. Soleiman, C. R. Acad. Sci., Ser. C 279, 167 (1974).
- [7] F. E. Herkes, H. E. Simmons, J. Org. Chem. 38, 2845 (1973).
- [8] H. Braun, A. Amann, Angew. Chem. 89, 489 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 7 (1977).

Reaktionsverhalten von (2-Dialkylsulfoniovinyl)trialkylammonium-Salzen^[**]

Von Heinz Braun und Anton Amann^[*]

Trialkylamine bilden mit Vinylendisulfoniumsalzen durch Substitution einer Sulfoniumgruppe die Salze (1)^[1]. Wir haben geprüft, ob sich durch Umsetzung von (1) mit einem tertiären Amin ein nochmaliger Austausch einer Oniumgruppe erreichen läßt. Die Reaktionen von (1a) oder (1b) mit Trimethylamin liefern jedoch nahezu quantitativ (NMR-Spektren) 1:1-Gemische von (2) und (3a) bzw. (3b). Die Verbindung (3a) ist kristallin, (3b) erhielten wir als farbloses Öl, das als kristallines Hexafluorophosphat analysiert wurde.



Wird die schwach saure Lösung von (1a) in Deuteriumoxid mit verdünnter Natriumdeuteriumoxid-Lösung auf $pH \approx 7.5$ eingestellt, so beobachtet man NMR-spektroskopisch den H/D-Austausch eines der beiden olefinischen Protonen.

Die monodeuterierte Verbindung (4) wurde isoliert. Sie bildet mit Trimethylamin in Dimethoxyethan die Verbindung (5). Die Struktur von (5) wurde NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit (3a) und β -substituierten Vinylammonium-Verbindungen^[2] abgeleitet (Tabelle 1). Aus (5) wurde die Struktur (4) erschlossen. Die Reaktion (1a) \rightarrow (4) zeigt, daß sp^2 -gebundene Protonen durch Sulfoniumgruppen in α -Stellung stärker acidifiziert werden als durch Ammoniumgruppen. Die

[*] Dr. H. Braun, A. Amann
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.