

# Ringöffnung von *N*-(Tetraalkylamidinio)pyridinium-Salzen durch Anionen methylenaktiver Verbindungen

Bernhard Feith, Hans-Martin Weber und Gerhard Maas\*

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

Eingegangen am 11. Juni 1986

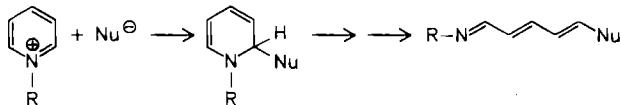
Die *N*-Carbeniopyridinium-Salze **2**, **4**, **14** und **18** bieten für den Angriff eines Nucleophils drei Möglichkeiten, die sich in Abhängigkeit von den Reaktionspartnern alle realisieren lassen. Mit Anionen methylenaktiver Verbindungen führt der  $\alpha$ -Angriff am Pyridinium-Ring unter Ringöffnung zu Azahexamethinneurocyaninen (**8**, **15**, **23**). In einigen Fällen bilden sich kinetisch kontrolliert 1,4-Dihydropyridine, die sich thermisch zu den 1,2-Dihydropyridinen bzw. deren ringgeöffneten Folgeprodukten umlagern. Schließlich ist auch der nucleophile Angriff am kationischen Substituenten der *N*-Carbeniopyridinium-Salze möglich, wie die Bildung der Push-pull-Olefine **11**, **16** und des Enolethers **12** zeigt.

## Ring Opening of *N*-(Tetraalkylamidinio)pyridinium Salts by Anions of CH-Acidic Methylenic Compounds

*N*-Carbeniopyridinium salts **2**, **4**, **14**, and **18** offer three sites to nucleophilic attack; depending on the reactants, all three modes have been realized. With anions of CH-acidic methylene compounds,  $\alpha$ -attack at the pyridinium ring followed by ring opening leads to azahexamethine merocyanines (**8**, **15**, **23**). In some cases, kinetically controlled reactions yield 1,4-dihydropyridines which isomerize thermally to give 1,2-dihydropyridines which undergo ring opening spontaneously. Also, nucleophilic attack at the cationic substituent of the *N*-carbeniopyridinium salts is possible as is indicated by the formation of push-pull olefins **11**, **16** and of enol ether **12**.

Nucleophile Ringöffnungen quartärer Pyridiniumsalze (Schema 1) gehören zu den lange bekannten Reaktionen der Organischen Chemie<sup>1,2)</sup>. Ohne auf den genauen, im Detail gut untersuchten Reaktionsablauf (Bildung eines 1,2-Dihydropyridins, disrotatorische elektrocyclische Ringöffnung und Isomerisierung zum meistens isolierten *all-trans*-Trien) einzugehen, sei hier nur erwähnt, daß als Nucleophile in der Regel OH<sup>−</sup> und sekundäre Amine verwendet werden, wodurch man im ersten Fall direkt, im zweiten erst nach Hydrolyse zu 5-Amino-2,4-pentadienalen gelangt<sup>1,2)</sup>. Seltener wurden die Anionen aktiver Methylenverbindungen<sup>3–7)</sup> und Phosphorylide<sup>8)</sup> zur nucleophilen Ringöffnung herangezogen.

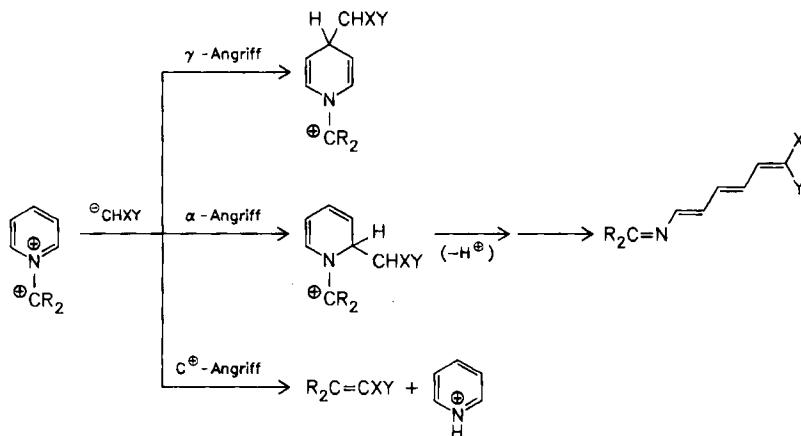
Schema 1



Ein elektronenziehender Rest am Pyridin-Stickstoff bietet in der Regel die Gewähr für eine glatt verlaufende Ringöffnung, falls nicht durch elektronenliefernde Substituenten am Pyridinium-Ring die nucleophile Addition von vornehmlich unterbunden wird. In diesem Sinne sind nucleophile Ringöffnungen insbesondere an *N*-Brom-, *N*-Cyan-, *N*-Acyl- und *N*-Methoxypyridiniumsalzen durchgeführt worden<sup>1-4,7,8)</sup>. Von Pyridiniumsalzen mit einem kationischen Substituenten am Stickstoff erwartet man, daß die Addition eines Nucleophils an den Heterocyclus und die anschließende Ringöffnung besonders leicht verlaufen. Wir konnten kürzlich zeigen, daß sich *N*-(Tetramethylamidinio)pyridinium-triflat durch resonanzstabilisierte Carbanionen in der Tat sehr leicht zu Azahexamethineutrocyaninen ringöffnen läßt<sup>9)</sup>. Ein (2-Pyridinio)pyridinium-Salz und das analoge (2-Cholinio)pyridinium-Salz<sup>10)</sup> scheinen die einzigen weiteren Kation-substituierten Vertreter zu sein, die einer solchen Umwandlung unterzogen worden sind.

Prinzipiell bieten sich einem Nucleophil drei Orte für den Angriff an einem *N*-Carbeniopyridinium-Salz, nämlich die  $\alpha$ - bzw.  $\gamma$ -Position des Pyridinium-Rings sowie der kationische Substituent. In Schema 2 sind diese Reaktionswege für den Fall eines resonanzstabilisierten Carbanions  $\text{^{\circ}}\text{CHXY}$  skizziert. In dieser Arbeit berichten wir darüber, daß sich für *N*-(Tetraalkylamidinio)pyridinium-Salze alle drei Möglichkeiten realisieren lassen.

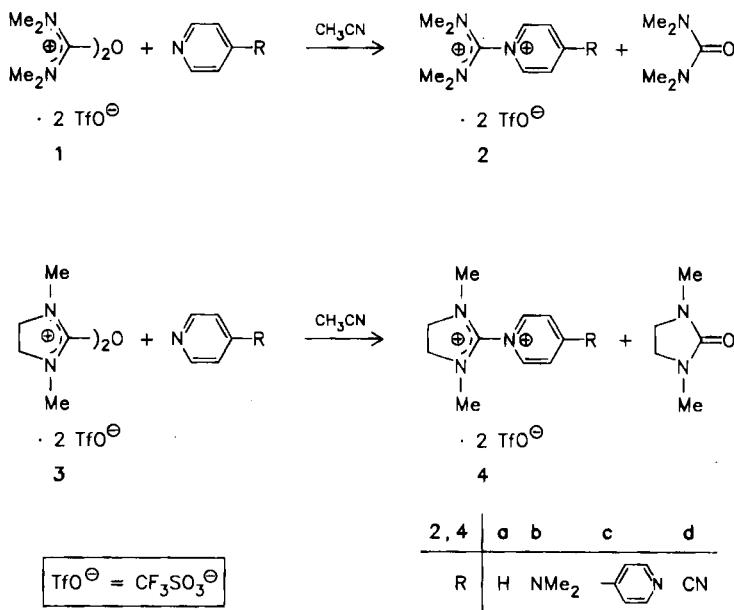
Schema 2



### *N*-(Tetraalkylamidinio)pyridinium-Salze

Als Reagentien zur Übertragung einer Formamidinium-Einheit auf den Pyridin-Stickstoff haben wir die Bis(tetraalkylamidinio)ether-ditriflate **1**, **3** gewählt, deren Synthese wir bereits früher beschrieben hatten<sup>11)</sup>. Prinzipiell kommen als Edukte auch Chlorformamidinium-Salze infrage, wie weiter unten noch gezeigt werden wird. Die Tetramethylamidinio-Einheit läßt sich nicht nur auf Pyridin und elektronenreichere Vertreter übertragen (**2a, b**), sondern auch auf 4,4'-Bipyridin. Im letzteren Fall entsteht das einfach quartärisierte Salz **2c**; eine weitere Quartärisierung gelingt nicht, obwohl analoge Alkylierungsreaktionen glatt verlaufen<sup>12)</sup>.

Die Quartärisierung von 4-Cyanpyridin und 2,2'-Bipyridin mit **1** gelingt selbst in siedendem Acetonitril nicht. Hier beweist sich einmal mehr die höhere Elektrophilie<sup>13)</sup> des Dikationethers **3**, die die Synthese von **4d** bereits bei Raumtemperatur erlaubt. Im Fall des 2,2'-Bipyridins dürften es hingegen sterische Gründe sein, die eine erfolgreiche Quartärisierung durch **1** verhindern, denn die Basizität ist etwa ähnlich wie die des 4,4'-Bipyridins, mit dem eine glatte Reaktion zu **2c** möglich ist ( $pK_s$ -Werte der korrespondierenden Säuren in Wasser: 4.84 für 4,4'-Bipyridin, 4.44 für 2,2'-Bipyridin<sup>14a</sup>), hingegen 1.90 für 4-Cyanpyridin<sup>14b</sup>).

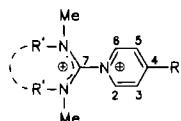


Die isolierten Salze **2a,c** und **4d** erwiesen sich als hydrolyseempfindlich. Für die weitere Umsetzung mit Nucleophilen (s. unten) hat sich ihre *in-situ*-Weiterverarbeitung als möglich und zweckmäßig erwiesen. **2b** wird hingegen auch in siedendem Wasser nicht verändert; erst mit verdünnter Natronlauge tritt Spaltung in 4-(Dimethylamino)pyridin und Tetramethylharnstoff ein.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Salze **2** und **4** äußert sich die *N*-Quartärisierung in der erwarteten Tieffeldverschiebung der Signale der Ringprotonen (Tab. 1). Eine Ausnahme hiervon machen lediglich die Protonen H-2,6 in **2b**, wo die *para*-ständige Dimethylaminogruppe für eine Kompensierung der positiven Ladung im Pyridinring sorgt. Auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **2b** findet man für C-2,6 eine Hochfeldverschiebung von 9.6 ppm gegenüber dem neutralen 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP). Verschiebungen dieser Größenordnung werden auch in anderen *N*-Quartärsalzen von DMAP gefunden<sup>15a</sup>; sie gehen signifikant über die bei der Quartärisierung von Pyridin generell anzutreffende Hochfeldverschiebung von C-2,6<sup>15b</sup> hinaus (vgl. auch δ(C-2,6) in **2a** und **14** mit δ = 149.9 im Pyridin selbst).

Die Methylgruppen der Tetramethylamidinio-Einheit erscheinen sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2a–c** unter den Aufnahmebedingungen als zwei Signale, was auf die behinderte Rotation um die C–N-Bindung zurückzuführen ist.

Tab. 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der *N*-(Tetraalkylamidinio)pyridinium-Salze **2a–c**, **4d** und **14**



**2a, c:**  $\text{R}' = \text{Me}$

**4d:**  $\text{R}' = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

	$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) a)			$^{13}\text{C-NMR}$ a)						
	H-2,6 <sup>b)</sup>	H-3,5 <sup>b)</sup>	H-4 <sup>b)</sup>	Sonstige	C-2,6	C-3,5	C-4	C-7	NMe	Sonstige
<b>2a</b>	9.17 (0.54)	8.46 (1.33)	9.06 (1.36)	2.94/3.55 (NMe <sub>2</sub> )	146.6	131.8	156.0	157.4	43.7, 44.9	
<b>2b</b>	8.05 (-0.11)	7.10 (0.58)		3.00/3.36 [C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] 3.38 (NMe <sub>2</sub> )	140.8	110.3	c)	c)	d)	d)
<b>2c</b>	9.23 (0.51)	8.72 (1.07)		3.00/3.53 (NMe <sub>2</sub> ) 7.97 (H-3',5') 8.94 (H-2',6')						
<b>4d</b>	9.36 (0.56)	8.84 (1.24)		3.03 (NMe) 4.27 (NCH <sub>2</sub> )	146.7	134.5	135.7	153.6	34.8 51.5 (CH <sub>2</sub> ) 114.2 (CN)	
<b>14</b>	9.00	8.33	8.94	3.40 (12 H, NMe) 7.10, 7.33 (AA'BB')	147.9	129.8	151.4	159.8	42.1 117.1 (C-3') 121.9 (C-1') 139.1 (C-2') 158.6 (C-4')	

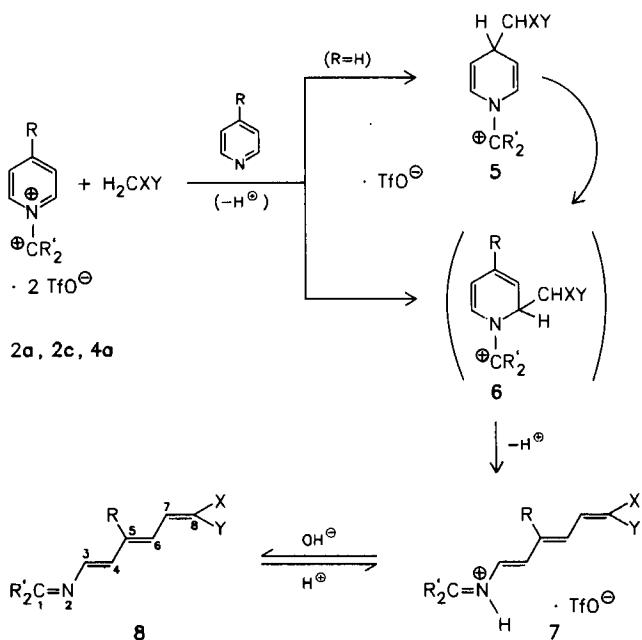
a) In  $[\text{D}_3]$ Acetonitril;  $\delta$ -Skala mit TMS als Standard. — b) In Klammern stehen  $\Delta\delta$ -Werte gegenüber den neutralen Pyridinen im selben Lösungsmittel [außer für Pyridin ( $\text{CDCl}_3$ )]. —

c) 158.4 bzw. 159.6 ppm. — d) Die Signale der drei NMe<sub>2</sub>-Gruppen erscheinen bei 42.1, 42.7 und 43.6 ppm.

Wie bereits kurz berichtet<sup>9)</sup>, führt die Umsetzung des Salzes **2a** mit den Anionen von Meldrums Säure, 1,3-Dimethylbarbitursäure, Dimedon und Malononitril im Zuge einer nucleophilen Ringöffnung letztendlich zu den Azahexamethinmerocyaninen **8a–d**. Auf analoge Weise haben wir die Polymethine **8e–g** aus den *in-situ* bereiteten Salzen **2c** und **4a** hergestellt. Als Hilfsbase zur Erzeugung der Anionen der methylenaktiven Verbindungen kann in allen Fällen ein zweites Äquivalent des zu quartärisierenden Pyridins dienen.

Bei der Reaktion von **2a** mit den Anionen von Dimedon und Malononitril bilden sich offenbar unter kinetischer Kontrolle sowohl  $\alpha$ - wie auch  $\gamma$ -Additionsprodukte. Die 1,4-Dihydropyridine **5c,d** lassen sich anhand ihrer  $^1\text{H-NMR}$ -Signale in den Reaktionslösungen erkennen [**5c**:  $\delta = 4.92$  (H<sup>B</sup>) und 6.06 (H<sup>a</sup>), ca. 88% nach 8 min; **5d**:  $\delta = 5.18$  (H<sup>B</sup>) und 6.44 (H<sup>a</sup>), 80–90% nach 1 h]. Sie gehen thermisch (**5c**: ca. 24 h/Raumtemp.; **5d**: ca. 60 h/Raumtemp.) vollständig in die 1,2-Dihydropyridine **6c,d** bzw. deren Ringöffnungsprodukte über.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wurde für die Abnahme von **5c** eine Geschwindigkeitskonstante  $k(303\text{ K}) = 0.0039\text{ min}^{-1}$ , d. h. eine Halbwertszeit von 177 min, bestimmt. Daraus

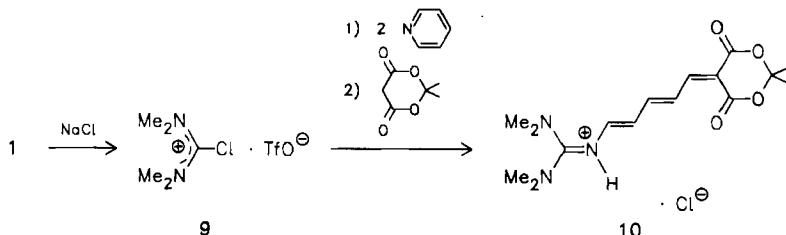
errechnet sich, daß nach 8 min maximal 3.1% des 1,4-Dihydropyridins in das 1,2-Dihydropyridin bzw. dessen ringgeöffnetes Folgeprodukt übergegangen sein können; NMR-spektroskopisch wird jedoch ein Verhältnis von  $5c:7c \approx 88:12$  bestimmt. Dies zeigt, daß  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Addition unter kinetischer Kontrolle nebeneinander ablaufen.



5-8	a	b	c	d	e	f	g
R	H	H	H	H			H
CR'₂	C(NMe₂)₂	C(NMe₂)₂	C(NMe₂)₂	C(NMe₂)₂	C(NMe₂)₂	C(NMe₂)₂	
X Y				CN			

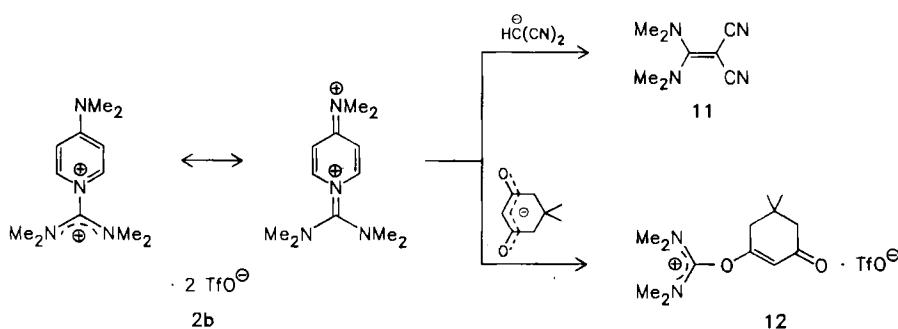
Die Polymethin-Hydrotriflate **7b**<sup>9)</sup> und **7f** kristallisieren direkt aus den Reaktionslösungen und können isoliert werden. Die Protonierung am Imin-Stickstoff folgt für **7b** aus einer <sup>1</sup>H-NMR-Kopplung mit dem benachbarten Methinproton, die sich wohl als Folge eines raschen Austauschvorgangs am N-Atom als Erhöhung der Signalhalbwertsbreite um ca. 7 Hz bemerkbar macht. Die Schwerlöslichkeit von **7f** verhinderte die NMR-spektroskopische Zuordnung. Für die N-Protonierung des Imin-Stickstoffs spricht hier die IR-Bande bei 3225 cm<sup>-1</sup>.

Durch formalen Anionenaustausch ( $\text{TfO}^\ominus \rightarrow \text{Cl}^\ominus$ ) läßt sich das Neutrocyanin-hydrochlorid **10** aufgrund seiner Schwerlöslichkeit direkt aus der Reaktionslösung erhalten. Wenn man dem Dikationether-Salz **1**  $\text{NaCl}$  zusetzt, bildet sich das Chlorformamidinium-triflat **9**<sup>16)</sup>, das dann im üblichen Sinne weiterreagiert.



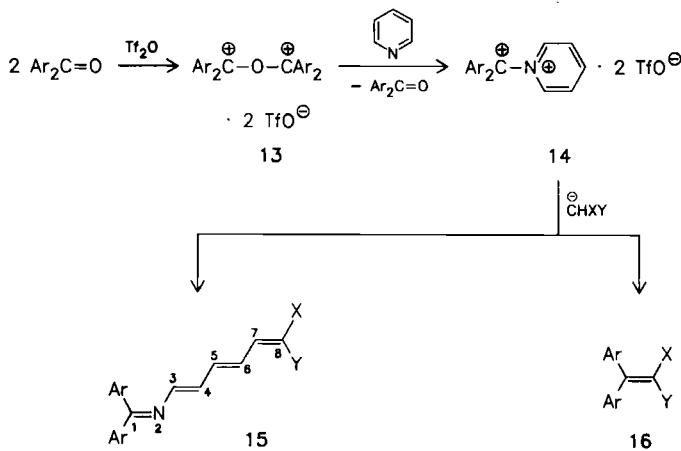
Die Deprotonierung der Salze **7** erfolgt am besten mit verdünnter Natronlauge oder mit wäßrigem Ammoniak. Umgekehrt lassen sich die Polymethine **8** leicht wieder protonieren, was exemplarisch anhand der Hydrochlorierung von **8a** ( $\rightarrow$  **10**) gezeigt wurde. Die Salze **7** bzw. **10** haben gegenüber den Polymethinen **8** den Vorteil, nicht feuchtigkeitsempfindlich zu sein, so daß man sie als „lagerfähige Form“ der neutralen Polymethine benutzen kann.

Das Pyridiniumsalz **2b** wird von Nucleophilen nicht mehr am Ring, sondern am Amidinio-Substituenten angegriffen. Mit dem Anion von Malononitril erhält man so das Push-pull-Olefin **11**, mit dem ambidenten Dimedon-Anion entsteht der *O*-(Tetramethylamidinio)enolether **12**. Diese beiden Produkte können auch direkt, d. h. ohne den Umweg über das Pyridinium-Salz, aus dem Dikationether-Salz **1** erhalten werden<sup>13,17)</sup>. Wie bereits aus den NMR-Spektren abzuleiten war, hat **2b** nicht mehr die Eigenschaften eines elektronenarmen Pyridinium-Systems, und der nucleophile Angriff am  $\alpha$ -C-Atom unterbleibt.



Ohne Ergebnis verliefen die Umsetzungen von **1** mit  $\gamma$ -Picolin und den erwähnten methylenaktiven Verbindungen. Zwar läßt sich auch hier die *N*-Quartärisierung zum 4-Methyl-*N*-(tetramethylamidinio)pyridinium-Salz erreichen, wie man anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der intensiv roten Reaktionslösung erkennt, doch ließen sich weder dieses Salz noch ein Produkt nach Umsetzung mit einem

Cabanion isolieren. Hier sei darauf verwiesen, daß sich auch bei der Umsetzung von  $\gamma$ -Picolin mit Chlorvinamidinium-Salzen tieffarbige Lösungen bildeten, aus denen keine Produkte zu isolieren waren<sup>18)</sup>. Als bis-phenyloges (Tetramethylamidinio)pyridinium-Salz kann die Verbindung **14** aufgefaßt werden. Sie läßt sich herstellen, indem man Michlers Keton mit einem halben Äquivalent Trifluormethansulfonsäureanhydrid umsetzt und das so erhaltene Dikationether-Salz **13**<sup>19)</sup> *in situ* mit Pyridin spaltet. Die Regioselektivität des nucleophilen Angriffs resonanzstabilisierter Carbanionen zeigt markante Unterschiede. Mit den Anionen von Meldrums Säure und 1,3-Dimethylbarbitursäure erhält man die Azahexamethineutrocyanine **15a, b** als Folge eines einleitenden  $\alpha$ -Angriffs an **14**. Mit den Anionen von Dimedon und Malononitril entstehen andererseits die Push-pull-Olefine **16a, b**, die aus einer Reaktion am kationischen *N*-Substituenten resultieren. Produkte der  $\gamma$ -Addition am Pyridinium-Ring ließen sich in den Reaktionslösungen in keinem Fall nachweisen.



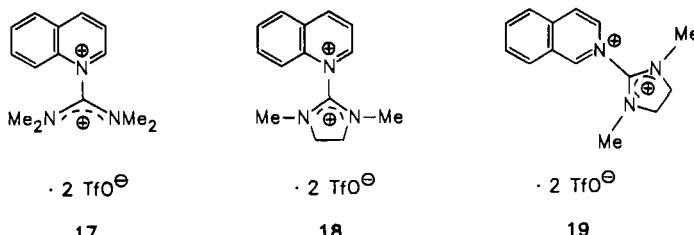
<b>Ar</b> = 	<b>15</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>16</b>	<b>a</b>	<b>b</b>
						
Ausb. [%]		41	64	Ausb. [%]	60	84

### ***N*-(Tetraalkylamidinio)chinolinium-Salze**

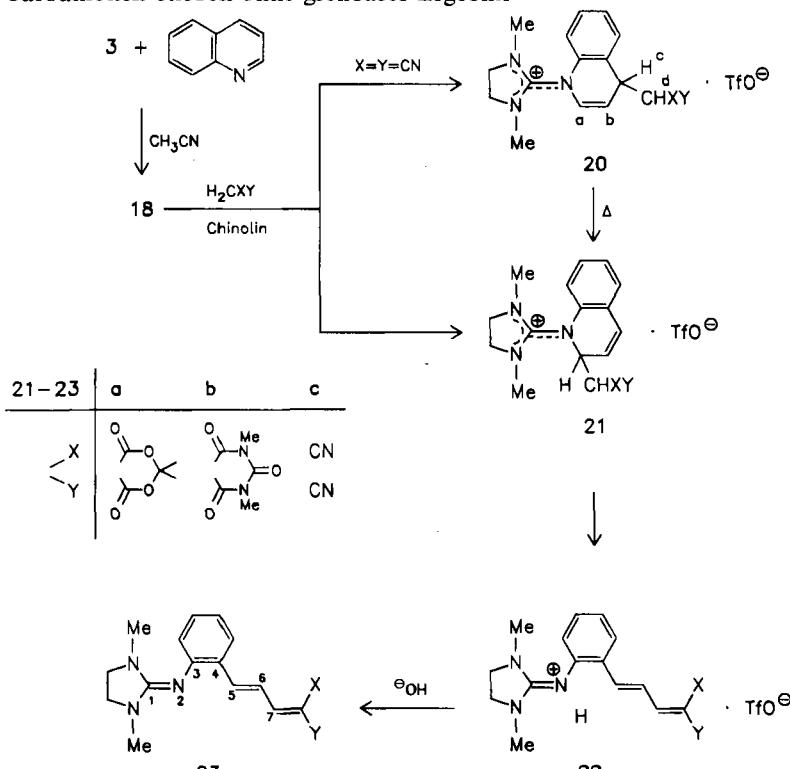
Nucleophile Ringöffnungen aktiver Chinolinium- und Isochinolinium-Salze sind vereinzelt beschrieben worden<sup>20</sup>. Wir haben darum auch die Amidino-substituierten Cycloiminium-Salze **17 – 19** für unsere Untersuchungen ins Auge gefaßt.

Von diesen Salzen ließ sich jedoch nur 18 aus Chinolin und dem Dikationether-Salz 3 bei Raumtemperatur glatt darstellen. Hingegen gelingt die Synthese von 17

aus Chinolin und **1** selbst in siedendem Acetonitril nicht. Sicherlich ist dieser Unterschied wieder darauf zurückzuführen, daß das Carbenium-Zentrum im Dikationether-Salz **3** aufgrund der Ringklammer und der planaren Fixierung des Amidinium-Strukturelements besser erreichbar ist als in **1** (vgl. dazu auch die Kristallstrukturanalysen von **1**<sup>21)</sup> und **3**<sup>22)</sup>).



Nicht eindeutig verliefen Versuche zur Synthese von **19**. Überraschenderweise reagiert Isochinolin erst in siedendem Acetonitril mit **3**, obwohl seine Basizität etwas höher ist als die von Chinolin und Quartärsierungen mit Alkylhalogeniden an Isochinolin leichter verlaufen als an Chinolin<sup>23)</sup>. Trotz <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Hinweise auf seine Bildung ließ sich **19** nicht isolieren, und Umsetzungen mit Carbanionen blieben ohne greifbares Ergebnis.



Erfolgreich verlief die Ringöffnung des *in situ* verarbeiteten Chinolinium-Salzes **18** mit den Anionen von Meldrums Säure und 1,3-Dimethylbarbitursäure. Über die Stufe der Hydrotriflate **22**, für deren Deprotonierung die Basizität von Chinolin nicht ausreicht, erhält man so die benzoanellierten Polymethine **23a, b**.

Mit dem Anion von Malononitril findet nebeneinander die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Addition statt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung findet man nach ca. 6 h die Signale des 1,4-Dihydropyridins **20** und des protonierten Polymethins **22c** im Verhältnis 3.8:1. Während man **20** isolieren kann, läßt sich das neutrale Polymethin **23c** zwar durch Deprotonierung von **22c** erzeugen, wie man am charakteristischen Farbumschlag nach tiefrot erkennt, doch läßt es sich nicht von weiteren Produkten abtrennen. Die Isomerisierung von **20** zum 1,2-Dihydropyridin **21**, das dann spontane Ringöffnung eingeht, erfolgt weitaus langsamer als die der 1,4-Dihydropyridine **5c, d** (in Acetonitril: 3 h bei 81 °C; Halbwertszeit bei Raumtemp. ca. 12.5 Tage). Da man aus dem Reaktionsansatz 34% 1,4-Dihydropyridin isolieren kann, entspricht das  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch abgeleitete Verhältnis **20: 22c** (s. o.) nach 6 h einer Menge an **22c**, die nicht schon durch Isomerisierung von **20** entstanden sein kann. Es findet in diesem Fall also unter kinetischer Kontrolle sowohl  $\alpha$ - wie auch  $\gamma$ -Addition des Nucleophils an **18** statt. Mit den Anionen von Meldrums Säure und 1,3-Dimethylbarbitursäure gibt es andererseits keinerlei Hinweise auf ein unter kinetischer Kontrolle gebildetes  $\gamma$ -Additionsprodukt.

### Kommentar zur Regioselektivität der nucleophilen Addition

Drei Möglichkeiten waren in Schema 2 für den Angriff eines Carbanions an ein *N*-Carbeniopyridinium-Salz formuliert worden, und es erscheint sinnvoll, die mit *N*-(Tetraalkylamidino)pyridinium-Salze erhaltenen Ergebnisse a) bezüglich der Konkurrenz von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Addition am Pyridin-System und b) bezüglich der Konkurrenz von Angriff am Pyridinium-Ring und am kationischen Substituenten getrennt zu diskutieren.

Die literaturbekannten Fakten zur  $\alpha/\gamma$ -Konkurrenz lassen sich noch nicht in ein einheitliches Schema einordnen. Aus dem Vergleich der Gesamtladungen und der Orbitalkoeffizienten des LUMO an C-2 und C-4 des Pyridinium-Kations läßt sich ableiten, daß harte Nucleophile bevorzugt an C-2, weiche hingegen an C-4 angreifen<sup>24)</sup>. Tatsächlich orientieren sich einfache Enolate<sup>25,26)</sup>, das Nitromethan-Anion<sup>25b,26–28)</sup> sowie im Fall von *N*-Alkenylpyridinium<sup>26a)</sup> und 1-Methyl-3-nitropyridinium<sup>29)</sup> Salzen auch Anionen methylenaktiver Verbindungen in die  $\gamma$ -Position. Andererseits resultieren ja die durch die letztgenannten Anionen induzierten Ringöffnungen an „aktivierten“ Pyridinium-Salzen<sup>3–10)</sup> aus dem  $\alpha$ -Angriff, und auch die  $\alpha$ -Addition des Anions von Meldrums Säure an ein 1-Alkyl-3-alkenylpyridinium-Salz ist bekannt<sup>30)</sup>. Die Verhältnisse werden dadurch kompliziert, daß sowohl die  $\alpha$ - wie auch die  $\gamma$ -Addition reversibel sein können und die Produkte der thermodynamisch kontrollierten Reaktionen (in der Regel die 1,4-Dihydropyridine) nicht mit denen der kinetisch kontrollierten Versuchsführung identisch zu sein brauchen<sup>25c,28,31)</sup>. In der Chinolinium-Reihe gibt es eine ähnliche Vielfalt von Befunden zur  $\alpha$ -/ $\gamma$ -Regioselektivität des nucleophilen Angriffs<sup>4,26,27,32,33)</sup>.

Für die in dieser Arbeit untersuchten *N*-Carbeniopyridinium-Salze konnte der  $\gamma$ -Angriff von Nucleophilen nur in Form der NMR-spektroskopisch beobachteten

1,4-Dihydropyridine **5c, d** und des 1,4-Dihydrochinolins **20** nachgewiesen werden. Deren Isomerisierung zu den 1,2-Dihydropyridinen (1,2-Dihydrochinolinen) bzw. deren Ringöffnungsprodukten läßt sich am einfachsten mit der Reversibilität der  $\gamma$ -Addition erklären. Die Frage nach der thermodynamisch begünstigten Additionsrichtung stellt sich insofern nicht, als das  $\alpha$ -Addukt einem möglicherweise vorgelagerten Gleichgewicht durch irreversible Ringöffnung laufend entzogen wird. Für die eingesetzten methylenaktiven Verbindungen 1,3-Dimethylbarbitursäure (DB), Meldrums Säure (MS), Dimedon (DM) und Malononitril (MN) nimmt die thermodynamische Acidität und damit die Stabilität ihrer Anionen in der angegebenen Reihe ab [ $pK_s$ -Werte in Wasser: 4.72 (DB), 4.83 (MS), 5.25 (DM), 12 (MN)]. Daß man nur  $\gamma$ -Addukte von MN (**5d, 20**) und DM (**5c**) nachweisen kann, deckt sich mit der Erwartung, daß wegen der geringeren Resonanzstabilisierung der zugehörigen Carbanionen der Zerfall der 1,4-Dihydropyridine in Pyridinium-Salz und Carbanion in diesen Fällen verlangsamt ist. Erinnert sei hier an Befunde von Kröhnke und Mitarb.<sup>26c)</sup>, wonach sich aus 4-(Acylmethyl)-1,4-dihydropyridinen der Enolatsubstituent durch das Nitromethan-Anion um so leichter verdrängen läßt, je besser resonanzstabilisiert das Enolat ist.

Im Fall der Anionen von MS und DB wird keine  $\gamma$ -Addition mehr beobachtet. Hierfür kann ein weit auf der Seite der ionischen Komponenten liegendes Gleichgewicht verantwortlich sein<sup>34)</sup>, aber auch der Wechsel von einer orbitalkontrollierten<sup>24,27)</sup> zu einer ladungskontrollierten Reaktion, der dann die  $\alpha$ -Addition eindeutig begünstigt. Leider lassen sich die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Tab. 1 nicht zum Vergleich der Ladungsdichte an C-2,6 und C-4 im Pyridinring sowie am kationischen Substituenten heranziehen. Wie von Pyridiniumsalzen allgemein bekannt<sup>15b)</sup>, findet man für C-2,6 gegenüber dem neutralen Pyridin trotz steigender positiver Ladungsdichte eine Hochfeldverschiebung, was auf eine verminderte  $\pi$ -Bindungsordnung zurückgeführt wird. Auch die mangelnde Korrelation zwischen Elektronendichte und  $^{13}\text{C}$ -chemischer Verschiebung von Heteroatom-substituierten Carbenniumkohlenstoffen ist eine allgemein bekannte Tatsache. Insgesamt wäre also nur für den  $\gamma$ -Kohlenstoff im Pyridiniumring eine einigermaßen verlässliche Korrelation mit der Ladungsdichte möglich.

## Spektroskopische Charakterisierung der Polymethine **7, 8, 10, 15 und 23**

### $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Der Bindungszustand der Azahexamethineutrocyanine läßt sich durch die Mesomerie **24A**  $\leftrightarrow$  **24B** beschreiben. Aus dem effektiven Beitrag von *beiden* polenartigen Grenzstrukturen resultiert der Polymethin-Charakter, der durch weitgehenden Bindungsausgleich längs der Polyenkette bei alternierender  $\pi$ -Elektronendichteverteilung gekennzeichnet ist<sup>35)</sup>.

Für **8a** hat eine Kristallstrukturanalyse<sup>9)</sup> den weitgehenden Ausgleich der Bindungsordnungen, allerdings mit einem dominierenden Beitrag der ladungstrennenden Polyenstruktur **24B**, verdeutlicht. Als weitere Ergebnisse sind die *all-trans*-Anordnung der Polyenkette und die für Polymethine erwartete<sup>36)</sup> Alternanz der C-C-C-Bindungswinkel (Zentren mit kleinerer Elektronendichte haben größere

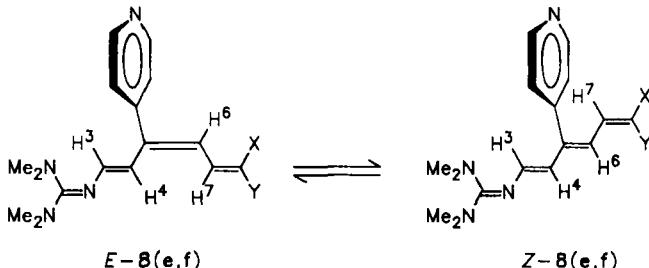
Bindungswinkel als solche mit größerer Elektronendichte) zu nennen. Der Polymethincharakter wird durch die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Daten voll bestätigt.



Für die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) wurde die Zuordnung der Methinwasserstoffe auf Grund von Doppelresonanzexperimenten und unter der Annahme vorgenommen, daß das zu den Akzeptorgruppen  $\beta$ -ständige Proton H-7 bei tiefstem Feld erscheint. Lediglich für das Cyan-substituierte Neutrocyanin **8d** ergaben sich so  $\delta$ -Werte für H-4 und H-6, die mit denen der anderen Farbstoffe inkonsistent wären, so daß in diesem Fall das Dublett bei tiefstem Feld dem Kern H-3 zuzuordnen ist. Generell erscheint H-4 bei höchstem Feld. Die *N*-Protonierung von **8b** ( $\rightarrow$  **7b**) und **8a** ( $\rightarrow$  **10**) beeinflußt im wesentlichen die chemische Verschiebung der Protonen H-3 und H-4, wovon ersteres eine Hochfeldverschiebung von ca. 0.7 ppm, letzteres eine Tieffeldverschiebung von 0.32 bzw. 0.56 ppm erfährt. Der weitgehende Ausgleich der Bindungsordnungen in der Methinkette äußert sich in einer Nivellierung der  $^3J$ -Kopplungskonstanten, deren Größe charakteristisch für eine *trans*-Konfiguration in diesen Systemen ist<sup>37)</sup>. Die erwartete Ausnahme machen hier die benzoanellierten Systeme **23a, b**. Hier ist der Beitrag einer ladungstrennenden Grenzformel vom Typ **24B** wegen der damit verbundenen Entaromatisierung des ankondensierten Benzolkerns sicherlich nicht hoch einzuschätzen; man erwartet also höheren Polyencharakter als bei den übrigen Farbstoffen und findet dies in den signifikanten Unterschieden der Kopplungen  $^3J(\text{H}5,\text{H}6)$  und  $^3J(\text{H}6,\text{H}7)$  bestätigt. Dem Betrag nach sind beide Kopplungskonstanten jedoch nach wie vor als *trans*-Kopplungen anzusehen.

In den Pyridyl-substituierten Polymethinen **8e, f** kann der aromatische Ring aus sterischen Gründen nur senkrecht zur Polymethinkette angeordnet sein. Daraus sollte eine signifikante Hochfeldverschiebung der im Anisotropiebereich des Aromaten liegenden Protonen H-3 und H-7 resultieren, sofern die Methinkette eine *all-trans*-Konfiguration einnimmt. Für *meso*-arylsubstituierte Pentamethincyanine und Heptamethincyanine wurde dies schon gefunden<sup>38)</sup>. Tatsächlich erfährt H-3 in **8e** und **8f** eine Hochfeldverschiebung von 0.55 bzw. 0.50 ppm gegenüber den unsubstituierten Derivaten **8a** und **8b**. Für H-7 erschweren die Zuordnungsprobleme (siehe Tab. 2) eine definitive Aussage, jedoch beträgt die diamagnetische Verschiebung hier höchstens (bei entsprechender Signalzuordnung) 0.20 ppm. Es ist nicht ausgeschlossen, daß **8e, f** bevorzugt in der Konfiguration *E*-**8(e, f)** vorliegen, wo H-6 statt H-7 im Anisotropiebereich des Pyridinrings liegt. Eine Hochfeldverschiebung des H-6-Signals müßte daraus nicht unbedingt resultieren, weil sich auf H-6 der zur Entschirmung führende induktive Einfluß des  $\gamma$ -Pyridyl-

Substituenten noch stark bemerkbar macht. Die bereits in  $\text{CDCl}_3$  zu beobachtende Linienverbreiterung und ein in Acetonitril registrierter langsamer Austausch ( $30^\circ\text{C}$ , 90 MHz) in beiden AB-Systemen von **8e,f** könnten auf eine Isomerisierung  $E-8(e,f) \rightleftharpoons Z-8(e,f)$  zurückzuführen sein.



Tab. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Polymethine **7**, **8**, **10**, **15** und **23** (200 MHz,  $\delta$  in ppm, rel. zu TMS, Kopplungskonstanten  $J$  in Hz; Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$  für **8a-f** und **15a,b**, sonst [ $\text{D}_3$ ]Acetonitril

Verbindung	$\text{NMe}_2$	$\text{NCH}_2$	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	Sonstige	$J(\text{H}3, \text{H}4)$	$J(\text{H}4, \text{H}5)$	$J(\text{H}5, \text{H}6)$	$J(\text{H}6, \text{H}7)$
<b>7b</b>	3.00		6.78(d) <sup>a)</sup>	6.35(dd)	7.25(t) <sup>b)</sup>	7.86	—	8.04 8.45(br,NH)	13.5	11.4	12.0	c)
<b>8a</b>	2.96		7.53(d)	6.10(t)	7.33(dd)	7.48(t)	7.94(d)	1.70(s,6H)	11.7	11.7	12.7	
<b>8b</b>	2.95		7.46(d)	6.12(dd)	7.34(dd)	7.75(t)	8.00(d)	3.32(s,6H)	11.7	12.7	13.0	
<b>8c</b>	2.96		7.41(d)	6.15(t)	7.34(m)	7.64	—	7.82 1.05(s,6H) 2.43(s,6H)	12.2	12.2	c)	c)
<b>8d</b>	2.94		7.35(d)	5.99(t)	7.07(dd)	6.41(dd)	7.28(d)	—	12.2	12.2	13.0	12.6
<b>8e</b>	2.76		6.98	6.30	—	—	—	7.57(br) — 7.46 und 8.66 (AA'BB')	12.0	—	—	c)
<b>8f</b>	2.76		6.96	6.36	—	—	7.83 bzw. 7.96	3.33 (6H) 7.23 und 8.70 (AA'BB')	12.0	—	—	14.5
<b>8g</b>	2.93	3.68(s)	d)	5.97(t)	d)	d)	d)	1.69(s,6H)	11.0	11.0	c)	c)
<b>10</b>	3.02		6.88(d) <sup>a)</sup>	6.66(dd)	7.29(dd)	7.57(dd)	7.99(d)	1.68(s,6H) 11.09(br,NH)	13.4	11.2	14.4	12.1

<sup>a)</sup> Verbreitert durch Kopplung mit N—H. — <sup>b)</sup> Zusätzliche Fernkopplung. — <sup>c)</sup> Nicht bestimmt. — <sup>d)</sup> H-3, -5, -6, -7 ergeben zwei Multipletts bei  $\delta = 7.26$ –7.45 und 7.75–7.87.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten einiger Azahexamethinneutrocyanine **8** bzw. **23** sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Verschiebungen von Polymethin-Kohlenstoffatomen korrelieren im allgemeinen befriedigend mit den berechneten  $\pi$ -Elektronendichten an diesen Atomen. Charakteristisch ist daher das Alternieren der  $\delta$ -Werte längs der Polymethinkette<sup>39</sup>.

So findet man auch die Signale von C-3,5,7 bei tiefem und von C-4,6,8 bei höherem Feld, entsprechend einer höheren bzw. niedrigeren positiven Ladungs-dichte für diese beiden Gruppen. Für **8a–d,g** sind die chemischen Verschiebungen der jeweiligen Kohlenstoffkerne relativ lagekonstant. Die Anellierung eines Benzolrings (**23a,b**) an den Positionen C-3 und C-4 führt zu einer gewissen Anglei-

chung der  $\delta$ -Werte dieser Kerne, wobei die Alternanz längs der Polymethinkette aber immer noch deutlich erhalten bleibt.

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Polymethine **8a–d,g, 23a,b** (Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm rel. zu TM<sub>S</sub>;  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  in eckigen Klammern)<sup>a)</sup>

Verbindung	NMe	$\text{NCH}_2$	C-1	C-3, 5, 7	C-4	C-6	C-8	Sonstige
<b>8a</b>	40.85		163.67	157.12, 163.60, 165.19 [150.7, 146.4] <sup>b)</sup>	115.67 153.4	119.93 162.2]	97.43	27.38 ( $\text{C-Me}_2$ ), 103.15 ( $\text{C-Me}_2$ ), 167.28 ( $\text{C=O}$ )
<b>8b</b>	40.72		b)	157.18, 163.81, 164.32 [153.0, 153.0, 153.0]	116.47 165.0	120.88 165.0	103.57	27.59 ( $\text{N-Me}$ ), 28.16 ( $\text{N-Me}$ ), 152.73 ( $\text{Me}_2\text{NC=O}$ ), 164.48 ( $\text{C=O}$ )
<b>8c</b>	40.47		166.21	153.36, 162.00, 163.10 [155.0, 151.9, 151.9]	116.35 161.2	121.60 161.2]	120.63	28.64 ( $\text{C-Me}_2$ ), 30.36 ( $\text{C-Me}_2$ ), 53.00 ( $\text{CH}_2$ ), 197.6 ( $\text{C=O}$ )
<b>8d</b>	40.65		166.81	156.4, 159.95, 161.89 [147.7, 157.1, 155.2]	114.73 155.7	117.42 156.9]	115.12 <sup>c)</sup>	117.3 ( $\text{C=N}^{\text{C}}$ )
<b>8g</b>	33.98	48.01	d)	155.33, <sup>d)</sup> 153.0,	114.81 162.0	116.11 156.0	94.05	26.95 ( $\text{C-Me}_2$ ), 102.58 ( $\text{C-Me}_2$ ), d) ( $\text{C=O}$ )
<b>23a</b>	34.86	48.41	155.94 <sup>e)</sup>	152.96 <sup>e)</sup> , 155.26, 160.58 [-, 151.5, 155.8]	127.23 -	f)	108.50	27.60 ( $\text{C-Me}_2$ ), 104.53 ( $\text{C-Me}_2$ ), 120.75, 123.39, 123.82, 128.99, 132.86 (Aromaten-C und C-6), 161.52 und 164.07 ( $\text{C=O}$ )
<b>23b</b>	34.82	48.35	155.48 <sup>e)</sup>	152.50 <sup>e)</sup> , 154.99, 159.24 [-, 150.0, 155.0]	127.39 -	f)	112.05	27.88 ( $\text{N-Me}$ ), 29.52 ( $\text{N-Me}$ ), 120.46, 123.38, 123.51, 128.05, 132.31 (Aromaten-C und C-6), 151.72 ( $\text{Me}_2\text{NC=O}$ ), 161.93 und 162.80 ( $\text{C=O}$ )

<sup>a)</sup> Siehe Text für Zuordnungshilfen. — <sup>b)</sup> Wegen Signalüberlagerung nicht exakt zu bestimmen. — <sup>c)</sup> Vertauschung von C-8 und C≡N möglich. — <sup>d)</sup> Signale bei  $\delta = 163.05$  bis 165.40. — <sup>e)</sup> Vertauschung von C-1 und C-3 möglich. — <sup>f)</sup> Siehe unter „Sonstige“.

Die Detailzuordnung der Signale bereitet einige Schwierigkeiten. Innerhalb der Gruppe der Signale bei höherem Feld ist die Zuordnung von C-8 wegen dessen fehlender C—H-Kopplung eindeutig. Bei der Zuordnung von C-4 und C-6 hilft die Selektiventkopplung von C-4, da H-4 deutlich getrennt von den anderen Protonen in Resonanz geht (siehe Tab. 2). Auf eine Zuordnung der bei tieferem Feld erscheinenden Signalgruppe C-3, C-5, C-7 wurde für **8a–d,g** verzichtet, da hier eine Selektiventkopplung nicht möglich war. Insbesondere die geringe Verschiebungsdifferenz der Signale über 160 ppm dürfte es verbieten, eine Zuordnung auf der Basis des Vergleichs mit einfachen Merocyaninen  $\text{Me}_2\text{N}-[\text{CH}=\text{CH}]_n-\text{CH=O}$  ( $n = 1,2,3$ )<sup>39a)</sup> vorzunehmen. Gleicher gilt für das Heranziehen des Befundes, daß in den erwähnten Merocyaninen eine lineare Korrelation zwischen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen besteht<sup>39a)</sup>; zusätzliche Anisotropieeinflüsse der Endgruppen unserer Azahexamethinneutrocyanine auf die Protonenresonanz könnten möglicherweise zu anderen Ergebnissen führen. Eindeutig erscheint die Unterscheidung von C-5 und C-7 lediglich in den benzoanellierten Systemen **23**, wo man das näher an der Akzeptorgruppe stehende C-7 bei tieferem Feld erwartet.

Problematisch ist schließlich auch die Unterscheidung der nahe beieinander liegenden Signale von C-1 und C=O in **8a,b,g**. Soweit die Zuordnung vorgenommen wurde, beruht sie lediglich auf der Integration der Signale.

Die mit der alternierenden Ladungsdichte einhergehende Alternanz der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebung findet sich auch in den  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten

wieder; die Zentren kleinerer  $\pi$ -Elektronendichte haben auch die kleineren Kopp lungskonstanten. Dies lässt sich ebenso wie die Alternanz der C—C—C-Bindungswinkel (s. oben) auf eine mit der  $\pi$ -Elektronendichte verknüpfte Umhybridisierung zurückführen<sup>39a)</sup>.

### Elektronenanregungsspektren

Die UV/VIS-Daten der Neutrocyanine **8**, **15** und **23** sind in Tab. 4 zusammengestellt. Wie es für Verbindungen typisch ist, die nicht weit vom „idealen“ Polymethinzustand entfernt sind, beobachtet man mit steigender Lösungsmittelpolarität zunächst positive, dann negative Solvatochromie<sup>40,41)</sup>.

Wie der Vergleich von **8a,b** mit **8e,f** ergibt, führt die Einführung des Pyridin-Substituenten an C-5 zu einer bathochromen Verschiebung von 23–25 nm. Die Rotverschiebung entspricht den Erwartungen:

Die Einführung eines Akzeptorsubstituenten an einem Zentrum ohnehin schon geringer  $\pi$ -Elektronendichte (vgl.  $^{13}\text{C}$ -Daten) wirkt sich destabilisierend auf den Grundzustand und gleichzeitig stabilisierend auf den angeregten Zustand aus, der umgekehrte Ladungsverteilung aufweist<sup>42)</sup>; ähnliche bathochrome Verschiebungen wurden z. B. bei in der Kettenmitte substituierten symmetrischen Heptamethincyanin-Farbstoffen beobachtet<sup>38b)</sup>.

Tab. 4. UV/VIS-Daten der Azahexamethineutrocyanine **8**, **15** und **23** in verschiedenen Lösungsmitteln. Angegeben sind  $\lambda_{\max}$  [nm] und  $\lg \epsilon$  (in Klammern). Die Lösungsmittel sind nach steigendem  $E_T(30)$ -Werten geordnet

Verbindung	Benzol	Chloroform	Pyridin	Aceton	Acetonitril	Ethanol (95%)
<b>8a</b>	525 (4.94) 495 (4.74)	527 (5.07)		521 (5.16)		471 (5.21)
<b>8b</b>	541 (5.00) 515 (4.92)	546 (5.06)		539 (5.15)		535 (4.90)
<b>8c</b>	544 (4.84) 512 (4.87)	552 (4.94) 511 (a)		546 (5.01) 512 (a)		541 (4.90)
<b>8d</b>	506 (4.75) 482 (4.85)	510 (4.81) 490 (4.81)		511 (5.00) 486 (a)		506 (4.93) 484 (4.85)
<b>8e</b>	544 b) 516 b)	552 (4.63) 514 (a)		545 (5.09)		
<b>8f</b>	557 b) 527 b)	569 (4.92) 536 (4.69)		561 (5.13) 533 (a)		
<b>8g</b>		521 (4.79)				
<b>15a</b>				544 (4.45)		
<b>15b</b>		574 (4.70) 323 (4.18)		545 (4.72)		
<b>23a</b>	472 (4.12) 363 (4.22)	472 (4.13) 361 (4.18)	486 (4.14) 367 (4.19)	480 (4.16) 362 (4.24)	476 (4.06) 364 (4.15)	
<b>23b</b>	475 (4.26) 367 (4.22)	485 (4.27) 377 (4.23)	494 (4.21) 374 (4.20)	474 (4.07) 362 (4.10)	475 (4.11) 368 (4.16)	445 (3.87) <sup>c)</sup> 362 (3.99) <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> Schwach ausgeprägte Schulter. — <sup>b)</sup>  $\lg \epsilon$  ist aufgrund der Schwerlöslichkeit der Verbindung nicht exakt bestimmbar. — <sup>c)</sup> In Methanol.

Die hypsochrome Verschiebung bei Benzoanellierung der Methinkette korreliert mit der schon in den unterschiedlichen  $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplungskonstanten zum Ausdruck kommenden größeren Abweichung vom „idealen“ Polymethincharakter. Der Einfluß der *cis*-Fixierung der C(3)–C(4)-Doppelbindung, der sich eigentlich in einer Rotverschiebung äußern sollte<sup>42)</sup>, wird dabei offensichtlich glatt überspielt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

**Schmelzpunkte:** Heizblock. — **Elementaranalysen:** Perkin-Elmer Elemental Analyzer 240. — **UV/VIS-Spektren:** GCA/McPherson EU-700-32 und Beckman DU-8. — **IR-Spektren:** Perkin-Elmer Infrared Spectrophotometer 397. —  **$^1\text{H-NMR}$ :** Varian EM 390 (90 MHz), Bruker WP 200 (200 MHz), TMS als interner Standard. —  **$^{13}\text{C-NMR}$ :** Bruker WP 200 (50.28 MHz), TMS als interner Standard. — Acetonitril wurde über Calciumchlorid vorgetrocknet und von Phosphorpentoxid destilliert. Die Synthesen von **1<sup>11)</sup>**, **3<sup>11)</sup>**, **7b<sup>9)</sup>** und **8a–d<sup>9)</sup>** wurden bereits beschrieben.

### 1. *N-Carbeniopyridinium-Salze*

**1.1. 1-(Tetramethylamidinio)pyridinium-bis(trifluormethansulfonat) (**2a**):** Die Lösung von 1.54 g (3.0 mmol) **1** und 0.47 g (6.0 mmol) Pyridin in 25 ml Acetonitril wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sie sich dunkelrot färbt. Man entfernt das Lösungsmittel bei 30°C/12 Torr und digeriert das verbleibende dunkelbraune Öl mit 5 × 20 ml Ether. Dabei tritt Kristallisation ein. Man löst in 5 ml Acetonitril, versetzt bis zur Trübung mit Ether und kühlt auf –20°C: 1.37 g (94%) **2a** als lange farblose Nadeln vom Schmp. 138–140°C. — IR (KBr): 1705, 1262, 1155, 1029 cm<sup>–1</sup>.

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (477.4) Ber. C 30.19 H 3.58 N 8.80 Gef. C 30.3 H 3.48 N 8.8

**1.2. 4-(Dimethylamino)-1-(tetramethylamidinio)pyridinium-bis(trifluormethansulfonat) (**2b**):** Zur Lösung von 1.54 g (3.0 mmol) **1** in 20 ml Acetonitril gibt man bei Raumtemp. 0.38 g (3.1 mmol) 4-(Dimethylamino)pyridin. Nach 20 min wird das Lösungsmittel bei 30°C/12 Torr entfernt und das zurückbleibende Öl mit 10 ml Ether versetzt, wobei Kristallisation eintritt. Umfallen aus Acetonitril/Ether liefert 1.34 g (86%) **2b** als farbloses Pulver vom Schmp. 152°C. — IR (KBr): 1695, 1665, 1280, 1155, 1040, 1033 cm<sup>–1</sup>.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (520.2) Ber. C 32.32 H 4.23 N 10.76 Gef. C 32.2 H 4.13 N 10.9

**1.3. 4-(4-Pyridinyl)-1-(tetramethylamidinio)pyridinium-bis(trifluormethansulfonat) (**2c**):** Zu 1.54 g (3.0 mmol) **1** in 20 ml Acetonitril gibt man 0.52 g (3.3 mmol) 4,4'-Bipyridin und beläßt 6 h bei Raumtemp. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt ein grüner hygrokopischer Kristallbrei, der mit 4 × 20 ml Ether digeriert wird. Es verbleiben 1.58 g (95%) **2c** als grünes Pulver vom Schmp. 137°C. — IR (KBr): 1695, 1625, 1280, 1163, 1024 cm<sup>–1</sup>.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (554.4) Ber. C 36.82 H 3.63 N 10.10 Gef. C 36.7 H 3.55 N 9.8

**1.4. 4-Cyan-1-(1,3-dimethyl-2-imidazolidinyl)pyridinium-bis(trifluormethansulfonat) (**4d**):** Die Lösung von 1.53 g (3.0 mmol) **3** und 0.32 g (3.1 mmol) 4-Cyanpyridin in 20 ml Acetonitril wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende kristalline Rückstand wird mit 6 × 20 ml Ether digeriert, dann in Acetonitril gelöst, und diese Lösung wird bis zur Trübung mit Ether versetzt. Bei –20°C erhält man

0.78 g (62%) **4d** als blaßgelbes Kristallpulver vom Schmp. 181 °C. — IR (KBr): 2228 (C≡N), 1625, 1290—1240 (sehr breit), 1148, 1029 cm<sup>-1</sup>.



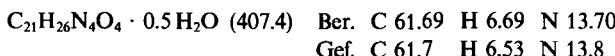
1.5. {*N*-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]carbenio}pyridinium-bis(trifluormethansulfonat) (14): Zur Lösung von 1.07 g (4.0 mmol) 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon in 20 ml Dichlormethan tropft man bei 0 °C innerhalb 15 min 0.34 ml (2.0 mmol) Trifluormethansulfinsäureanhydrid<sup>43)</sup> in 5 ml Dichlormethan. Nach 15 min gibt man zur tiefblauen Lösung 0.16 ml (2.0 mmol) Pyridin und röhrt noch 30 min bei 0 °C. Dann gibt man Ether nach Maßgabe der Kristallisation hinzu, saugt ab und trocknet bei 0.01 Torr: 0.62 g (99%) **14** als grüne Plättchen vom Schmp. 168—169 °C (Dichlormethan/Ether). — IR (KBr): 1587, 1488, 1411, 1374, 1265, 1256, 1168, 1025 cm<sup>-1</sup>. — UV/VIS (Aceton): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 428 (3.85), 662 nm (4.77); (Methanol) 204 (4.58), 252 (4.40), 367 (3.88), 425 (3.51), 660 nm (4.46).



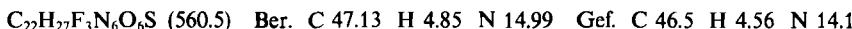
### Reaktionen von *N*-Carbeniopyridinium-Salzen mit Carbanionen

#### 2. Reaktionen von **2c**

2.1. Mit Meldrums Säure: Eine Lösung von **2c** in Acetonitril wird wie in 1.3. angegeben bereitet. Nach 6 h versetzt man die grüne Lösung mit 0.52 g (3.3 mol) 4,4'-Bipyridin und 0.44 g (3.0 mmol) Meldrums Säure, worauf die Farbe bald nach braunrot umschlägt. Nach 3 h entfernt man das Solvens bei 30 °C/12 Torr und nimmt den Rückstand in 100 ml Chloroform auf. Diese Lösung wird zweimal mit 10 ml 10proz. Natronlauge oder mit 25proz. wäßrigem Ammoniak ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Bis hierher ist zügig aufzuarbeiten, da das entstandene Produkt durch Wasser allmählich hydrolysiert wird. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende ölige Rückstand wird mit 3 × 20 ml Ether digeriert. Dann reibt man zur Kristallisation an und trocknet das Kristallpulver 8 h bei 75 °C/0.01 Torr: 0.50 g (42%) zinnoberrotes 5-[5-/{Bis(dimethylamino)methylen}amino]-3-(4-pyridinyl)-2,4-pentadienyliden]-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion-Hemihydrat (**8e**) vom Schmp. 158 °C. — IR (KBr): 3380 (breit, OH), 1668, 1593 cm<sup>-1</sup>.

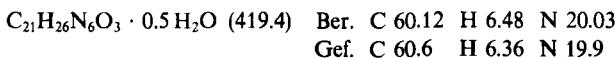


2.2 Mit 1,3-Dimethylbarbitursäure: Eine Lösung von **2c** in Acetonitril wird wie in 1.3. angegeben bereitet. Nach 6 h gibt man 0.52 g (3.3 mmol) 4,4'-Bipyridin und 0.47 g (3.0 mmol) 1,3-Dimethylbarbitursäure zu. Die Lösung färbt sich schnell braunrot, und ein orangefarbener Niederschlag erscheint. Nach 30 min versetzt man mit 10 ml Ether, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit 4 ml Acetonitril. Nach Trocknen bei 0.01 Torr/Raumtemp. erhält man 1.65 g (98%) orangefarbenes {Bis(dimethylamino)methylen}[5-{1,3,4,6-tetrahydro-1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-5(2H)-pyrimidinyliden}-3-(4-pyridinyl)-1,3-pentadienyl]ammonium-trifluormethansulfonat (**7f**) vom Schmp. 163—164 °C. — IR (KBr): 3225 (=N<sup>0</sup> H), 1718 (m), 1674—1635 (br, mehrmals aufgespalten), 1622, 1285, 1154, 1028 cm<sup>-1</sup>.



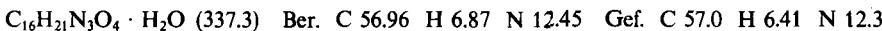
Die Suspension von **7f** in 100 ml Chloroform wird mit 10 ml 10proz. Natronlauge behandelt; die organische Phase wird dann mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Öl wird durch Digerieren mit 3 × 20 ml Ether zur Kristallisation gebracht. Man trocknet 8 h bei 25 °C/0.01 Torr und kristallisiert aus Aceton um. Bei —70 °C erhält man 0.80 g (65%) 5-[5-/{Bis-

(dimethylamino)methylen]amino]-3-(4-pyridinyl)-2,4-pentadienyliden]-1,3-dimethyl-2,4,6-(1H,3H,5H)-pyrimidintron-Hemihydrat (**8f**) als grüne Kristallnadeln vom Schmp. 192°C. — IR (KBr): 3420 (br, OH), 1696 (m), 1638 (s) cm<sup>-1</sup>.



### 3. Reaktion von **4a** mit Meldrums Säure

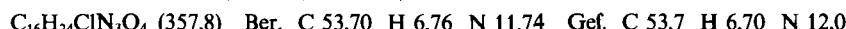
Die Lösung von 1.53 g (3.0 mmol) **3** und 0.59 g (7.5 mmol) Pyridin in 25 ml Acetonitril wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Dann gibt man 0.44 g (3.0 mmol) Meldrums Säure hinzu, röhrt weitere 3 h und arbeitet wie unter 2.1. auf. Der ölige Rückstand wird in heißem Tetrahydronatur gelöst. Bei -70°C kristallisieren 0.39 g (41%) 5-[5-[(1,3-Dimethyl-2-imidazolidinyliden)amino]-2,4-pentadienyliden]-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion-Monohydrat (**8g**) als leuchtend rote Nadeln vom Schmp. 176°C. — IR (KBr): 3552 (br, OH), 1685 (m), 1645 (s) cm<sup>-1</sup>.



### 4. Hydrochlorid des Polymethins **8a**

5-[5-[(Bis(dimethylamino)methylen]amino]-2,4-pentadienyliden]-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion-hydrochlorid (**10**)

a) Die Mischung von 0.18 g (3.0 mmol) Natriumchlorid und 1.54 g (3.0 mmol) **1** in 20 ml Acetonitril wird 10 h unter Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemp. gibt man 0.59 g (7.5 mmol) Pyridin zu und versetzt die Lösung nach 2 h mit 0.43 g (3.0 mmol) Meldrums Säure. Nach 30 min saugt man den gelben Niederschlag ab, wäscht ihn mit 5 × 3 ml Acetonitril und trocknet bei 0.01 Torr: 1.03 g (96%) **10** als gelbes Kristallpulver vom Zers.-P. 220–221°C. — IR (KBr): 2700 (breit, NH), 1735, 1652 cm<sup>-1</sup>.

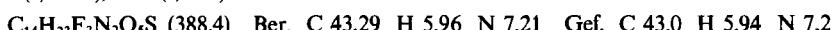


b) Zu 0.64 g (2.0 mmol) **8a** in 150 ml Chloroform tropft man bis zum Verschwinden der roten Farbe eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Chloroform-Lösung. Man zieht das Lösungsmittel ab, versetzt den Rückstand mit Ether und reibt zur Kristallisation an. Das gelbe Kristallpulver wird noch mit 3 × 3 ml Acetonitril gewaschen. Es verbleiben 0.71 g (99%) **10**, das sich als identisch mit dem unter a) hergestellten Salz erweist.

### 5. Reaktionen von **2b**

5.1. Mit Malononitril: Zur Suspension von 2.30 g (6.9 mÄq) (Dimethylamino)methylpolystyrol in 20 ml Acetonitril gibt man 0.20 g (3.0 mmol) Malononitril und röhrt 1 h. Dann gießt man die nach 1.2. bereitete Lösung von **2b** in 20 ml Acetonitril zu und röhrt weitere 4 h. Man filtriert ab, wäscht reichlich mit Acetonitril nach und konzentriert das Filtrat. Der rote Rückstand wird viermal mit je 20 ml Toluol ausgekocht. Aus den vereinigten Toluolextrakten kristallisieren bei -20°C 69 mg (42%) [Bis(dimethylamino)methylen]malononitril (**11**) als blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 132°C (Lit.<sup>13</sup>) 134°C; Lit.<sup>44</sup> 133–135°C).

5.2. Mit Dimedon: Man verfährt wie vorstehend (0.42 g, 3.0 mmol, Dimedon statt Malononitril), röhrt über Nacht, filtriert das Polymermaterial ab und entfernt das Lösungsmittel bei 30°C/12 Torr. Der ölige Rückstand wird mit 6 × 20 ml Ether gewaschen, woraufhin Kristallisation erfolgt. Man fällt aus Acetonitril/Ether um und erhält 0.86 g (64%) farbloses O-(5,5-Dimethyl-3-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethylsouronium-trifluormethansulfonat (**12**) vom Schmp. 103°C. — IR (KBr): 1687 (vs), 1663 (vs), 1629 (m), 1273 (vs), 1148 (s), 1035 (s) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 1.13 (s, 6H), 2.30 (s, 2H), 2.56 (s, 2H), 3.25 (s, 12H), 5.63 (s, 1H).



## 6. Reaktionen von 14

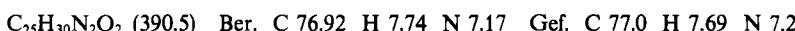
**6.1. Mit Meldrums Säure:** Zur Lösung von 0.44 g (3.0 mmol) Meldrums Säure und 0.48 ml (6.0 mmol) Pyridin in 30 ml Acetonitril gibt man 1.89 g (3.0 mmol) **14**. Man röhrt 30 min, entfernt das Lösungsmittel, nimmt in 600 ml Chloroform auf, schüttelt mit 50 ml 10proz. Ammoniakwasser aus, wäscht neutral, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand ergibt nach Umlkristallisieren aus Methanol 0.58 g (41%) dunkelgrüne Kristalle von *5-[5-/[Bis[4-dimethylamino]phenyl]methylen]amino]-2,4-pentadienyliden}-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (**15a**), Schmp. 213–214°C. – IR (KBr): 1696, 1597 cm<sup>-1</sup>.*



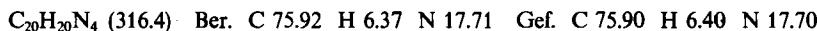
**6.2. Mit 1,3-Dimethylbarbitursäure:** Die Lösung von 0.47 g (3.0 mmol) 1,3-Dimethylbarbitursäure, 0.48 ml (6.0 mmol) Pyridin und 1.89 g (3.0 mmol) **14** in 30 ml Acetonitril wird 1 h gerührt. Man arbeitet wie unter 6.1. auf und reinigt das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Kieselgel 0.063–0.2 mm, Essigester als Eluens). Man erhält 0.94 g (64%) *5-[5-/[Bis[4-(dimethylamino)phenyl]methylen]amino]-2,4-pentadienyliden}-1,3-dimethyl-2,4,6(1H,3H,5H)-pyrimidintron (**15b**) als dunkelgrüne, metallisch glänzende Kristalle vom Schmp. 194°C (Essigester). – IR (KBr): 1729, 1662, 1605 cm<sup>-1</sup>.*



**6.3. Mit Dimedon:** Man verfährt wie unter 6.2. (0.42 g, 2.0 mmol, Dimedon) und erhält 0.47 g (60%) dunkelgrüne, metallisch glänzende Kristalle von *2-[Bis[4-(dimethylamino)phenyl]methylen]-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion* (**16a**) vom Schmp. 196°C (Tetrahydrofuran). – IR (KBr): 1581 cm<sup>-1</sup>. – UV/VIS (Aceton):  $\lambda_{\max}$  (lg ε) = 497 (4.53); (Chloroform), 276 (4.33), 526 (4.59); (Methanol): 285 (3.99), 577 nm (4.76). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 1.17 (s, 6H), 2.50 (s, 4H), 3.06 (s, 12H, NMe), 6.59 und 7.15 (AA'BB', 8H).

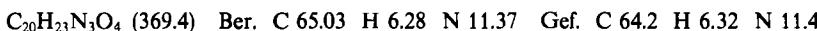


**6.4. Mit Malononitril:** Die Lösung von 0.13 g (2.0 mmol) Malononitril, 0.33 ml (4.0 mmol) Pyridin und 1.25 g (2.0 mmol) **14** wird 1 h gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel 0.063–0.2 mm, Methanol als Eluens) gereinigt. Man erhält 0.53 g (84%) *{Bis[4-(dimethylamino)phenyl]methylen}malononitril* (**16b**) als orangefarbene Kristalle vom Schmp. 248°C (Essigester) (Lit.<sup>45</sup>) 245.5°C. – IR (KBr): 2095 (C≡N), 1579 cm<sup>-1</sup>. – UV/VIS (Aceton):  $\lambda_{\max}$  (lg ε) = 429 (4.73); (Chloroform): 266 (4.30), 433 nm (4.70). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 3.03 (s, 12H, NMe), 6.60 und 7.33 (AA'BB', je 4H).



## 7. Reaktionen mit 18

**7.1. Mit Meldrums Säure:** Die Lösung von 1.53 g (3.0 mmol) **3** und 0.98 g (7.5 mmol) Chinolin in 25 ml Acetonitril wird 3 h gerührt, wobei sich **18** bildet. Man gibt 0.43 g (3.0 mmol) Meldrums Säure zu, röhrt weitere 4 h bei Raumtemp. und arbeitet auf wie unter 2.1. beschrieben. Der tiefrote, ölige Rückstand wird in 10 ml Ether aufgenommen und die Lösung kurz unter Rückfluß erhitzt. Man kühl auf –20°C, saugt ab und wäscht mit 10 ml eiskaltem Ether nach. Nach Trocknen (4 h bei 30°C/0.01 Torr) erhält man 0.39 g (35%) *5-[3-/[2-/(1,3-Dimethyl-2-imidazolidinyliden)amino]phenyl]-2-propenyliden}-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (**23a**) als purpurrotes Pulver vom Schmp. 103°C. – IR (KBr): 1710, 1630 cm<sup>-1</sup>.*

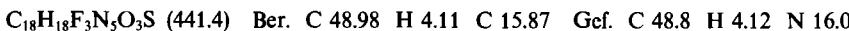


**7.2. Mit 1,3-Dimethylbarbitursäure:** Die Synthese aus 1.50 g (3.0 mmol) **3**, 0.98 g (7.5 mmol) Chinolin und 0.47 g (3 mmol) 1,3-Dimethylbarbitursäure erfolgt analog zu 7.1. Der tiefrote ölige Rückstand wird in heißem Tetrahydrofuran gelöst. Bei  $-70^{\circ}\text{C}$  kristallisieren 0.77 g (67%) braunrotes *5-[3-[2-[(1,3-Dimethyl-2-imidazolidinyliden)amino]phenyl]-2-propenyliden]-1,3-dimethyl-2,4,6(1H,3H,5H)-pyrimidintron-Hemihydrat* (**23b**) vom Schmp.  $185^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr): 3400 (br, OH), 1728, 1660, 1620  $\text{cm}^{-1}$ .

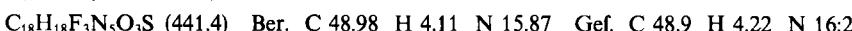


Gef. C 61.5 H 6.19 N 17.9

**7.3. Mit Malononitril:** Die Synthese erfolgt wie unter 7.1. aus 1.50 g (3.0 mmol) **3**, 0.98 g (7.5 mmol) Chinolin und 0.20 g (3.0 mmol) Malononitril. Nach beendeter Reaktion entfernt man das Solvens i. Vak. und nimmt den Rückstand in 100 ml Chloroform auf. Diese Lösung wird mit 15 ml 1 N HCl ausgeschüttelt. Dabei scheidet sich zwischen den Phasen ein amorpher Feststoff ab, der abgesaugt und nacheinander mit Wasser und Ether gewaschen wird. Dann trocknet man bei 0.01 Torr bis zum konstanten Schmelzpunkt. Man erhält so 0.45 g (34%) farbloses *4-(Dicyanmethyl)-1-(1,3-dimethyl-2-imidazolidinyliden)-1,4-dihydrochinolinium-trifluormethansulfonat* (**20**) vom Schmp.  $138^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr): 2250 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1670, 1630, 1268 (br), 1159, 1150, 1030  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2.93$  (s, 3H, NMe), 2.96 (s, 3H, NMc), 3.87–4.20 (m, 4  $\text{NCH}_2$ ), 4.44 (d,  $J_{\text{c,d}} = 4.5$  Hz,  $\text{H}^{\text{d}}$ ), 4.53 (t,  $J_{\text{c,d}} = 4.5$  Hz,  $\text{H}^{\text{e}}$ ), 5.34 (dd,  $J_{\text{a,b}} = 8.0$ ,  $J_{\text{b,c}} = 4.5$  Hz,  $\text{H}^{\text{b}}$ ), 6.66 (d, mit Fernkopplung,  $J_{\text{a,b}} = 8.0$  Hz,  $\text{H}^{\text{a}}$ ), 6.89–7.52 (4H-aromat.).



Die Lösung von 0.44 g (1.0 mmol) **20** in 25 ml Acetonitril wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man engt dann auf 1/10 des Ausgangsvolumens ein und versetzt mit Ether, bis die Trübung bestehen bleibt. Bei  $-20^{\circ}\text{C}$  kristallisieren 0.43 g (97%) *[2-(4,4-Dicyan-1,3-butadienyl)-phenyl](1,3-dimethyl-2-imidazolidinyliden)ammonium-trifluormethansulfonat* (**22c**) als blaßgelbe Nadeln vom Schmp.  $184^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr): 3220 (br, NH), 2233 und 2222 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1630, 1607, 1278, 1165, 1155, 1031  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2.72$  (s, 6H, NMe), 3.71 (s, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 7.28 (dd,  $J_{5,6} = 15.2$ ,  $J_{6,7} = 11.4$  Hz, H-6), 7.31–7.93 (m, 4H-aromat.), 7.67 (d, mit Fernkopplung,  $J_{5,6} = 15.2$  Hz, H-5), 7.98 (d mit Fernkopplung,  $J_{6,7} = 11.4$  Hz, H-7), 8.23 (s, breit, NH).



Zur Lösung von 0.10 g (0.23 mmol) **22c** in 25 ml Chloroform gibt man 0.50 g (1.5 mÄq) (Dimethylamino)methylpolystyrol. Dabei färbt sich die Lösung intensiv rot. Man führt 10 h und filtriert dann das Polymermaterial ab. Das Lösungsmittel wird eingedampft und der ölige Rückstand 12 h bei 0.01 Torr gehalten. Es verbleiben 56 mg (83%) *5-[3-[2-[(1,3-Dimethyl-2-imidazolidinyliden)amino]phenyl]-2-propenyliden]malononitril* (**23c**) als rotes Öl, das nicht analysenrein erhalten wurde. Das IR-Spektrum zeigt noch einen Wassergehalt an. — IR (Film): 3700–3100 (OH), 2218 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1643  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2.56$  (s, NMe), 3.30 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 6.60–7.76 (m, 7H, aromat. und Methin-H).

#### CAS-Registry-Nummern

1: 78581-29-0 / **2a**: 96532-49-9 / **2b**: 104488-53-1 / **2c**: 104488-55-3 / **3**: 78581-33-6 / **4d**: 104488-57-5 / **7b**: 96532-61-5 / **7f**: 104488-73-5 / **8a**: 96532-58-0 / **8b**: 96532-60-4 / **8c**: 96532-62-6 / **8e**: 104488-60-0 / **8f**: 104488-61-1 / **8g**: 104488-62-2 / **10**: 104488-72-4 / **11**: 31774-36-4 / **12**: 104505-57-9 / **14**: 104488-59-7 / **15a**: 104488-63-3 / **15b**: 104488-64-4 / **16a**: 104488-65-5 / **16b**: 89482-98-4 / **18d**: 96532-64-8 / **20**: 104488-69-9 / **22c**: 104488-71-3 / **23a**: 104488-66-6 / **23b**: 104488-67-7 / **23c**: 104488-70-2 / Pyridin: 110-86-1 / 4-(Dimethylamino)pyridin: 1122-58-3 / 4,4'-Bipyridyl: 553-26-4 / Trifluormethansulfonsäureanhydrid:

358-23-6 / 1,3-Dimethylbarbitursäure: 769-42-6 / Malononitril: 109-77-3 / Chinolin: 91-22-5 / Dimedon: 126-81-8 / Meldrums Säure: 2033-24-1 / 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon: 90-94-8 / 4-Cyanpyridin: 100-48-1

- <sup>1)</sup> J. Becher, *Synthesis* **1980**, 589.
- <sup>2)</sup> O. R. Rodig, *Chem. Heterocycl. Compd.* **14**, 309 (1974).
- <sup>3)</sup> P. Pfeiffer und E. Enders, *Chem. Ber.* **84**, 313 (1951).
- <sup>4)</sup> H. v. Dobeneck und W. Goltzsche, *Chem. Ber.* **95**, 1484 (1962).
- <sup>5)</sup> Y. Tamura, N. Tsujimoto und Y. Hirano, *J. Pharm. Soc. Jpn.* **92**, 546 (1972).
- <sup>6)</sup> Y. Tominaga, K. Mizuyama, Y. Miyake, H. Fujito, Y. Matsuda und G. Kobayashi, *Heterocycles* **3**, 793 (1975).
- <sup>7)</sup> J. Schneckenburger, D. Heber und E. Heber-Brunschweiger, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1799.
- <sup>8)</sup> J. Schneckenburger, D. Heber und E. Heber-Brunschweiger, *Tetrahedron* **33**, 457 (1977).
- <sup>9)</sup> G. Maas und B. Feith, *Angew. Chem.* **97**, 518 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 511 (1985).
- <sup>10)</sup> L. G. S. Brooker, US-Pat. 2000578 (7. Mai 1935) [Chem. Abstr. **29**, 4187 (1935)] und US-Pat. 2094580 (5. Okt. 1937) [Chem. Abstr. **31**, 8941 (1937)].
- <sup>11)</sup> P. J. Stang, G. Maas, D. A. Smith und J. A. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4837 (1981).
- <sup>12)</sup> H. C. Beyerman und J. S. Bontekoe, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **74**, 1395 (1955).
- <sup>13)</sup> G. Maas und B. Feith, *Synth. Commun.* **14**, 1073 (1984).
- <sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> P. Krumholz, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3487 (1951). — <sup>14b)</sup> W. Fabian, *Monatsh. Chem.* **116**, 371 (1985).
- <sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> S. Hüning, B. Ort und H. Wenner, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 751. — <sup>15b)</sup> R. J. Pugmuire und D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 697 (1968).
- <sup>16)</sup> B. Feith, Dissertation, Universität Kaiserslautern 1986.
- <sup>17)</sup> B. Feith, H.-M. Weber und G. Maas, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
- <sup>18)</sup> E. Kujath, Dissertation, Universität München 1983.
- <sup>19)</sup> Die Umsetzung von Michlers Keton mit Tf<sub>2</sub>O wurde bereits erwähnt: J. B. Hendrickson und K. W. Bair, *J. Org. Chem.* **42**, 3875 (1977). Die Annahme, daß hierbei das Bis[4-(dimethylamino)phenyl](trifluormethylsulfonyloxy)carbenium-trifluormethansulfonat erhalten wird, ist jedoch nicht richtig, wie man sowohl anhand der Stöchiometrie wie auch an der Abwesenheit von <sup>19</sup>F-NMR-Signalen für eine kovalent gebundene OTf-Gruppe erkennt.
- <sup>20)</sup> <sup>20a)</sup> N. J. Leonhard und G. W. Leubner, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3405 (1949). — <sup>20b)</sup> R. Kuhn und E. Teller, *Liebigs Ann. Chem.* **715**, 106 (1968). — <sup>20c)</sup> C. K. Bradsher, *Heterocycl. Compd.* **36**, 430 (1981).
- <sup>21)</sup> T. Gramstad, S. Husebye, K. Maartmann-Moe und J. Saebø, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **39**, 35 (1985).
- <sup>22)</sup> G. Maas und P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **26**, 3038 (1983).
- <sup>23)</sup> <sup>23a)</sup> N. Mentschutkin, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **34**, 411 (1902) [Chem. Zentralbl. **73** (II), 86 (1902)]. — <sup>23b)</sup> J. Packer, J. Vaughan und E. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 905 (1958).
- <sup>24)</sup> <sup>24a)</sup> G. Klopmann, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 223 (1968). — <sup>24b)</sup> R. F. Hudson, *Angew. Chem.* **85**, 63 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 36 (1973).
- <sup>25)</sup> <sup>25a)</sup> W. v. E. Doering und W. E. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2104 (1951). — <sup>25b)</sup> K. Wallenfels und H. Schüly, *Liebigs Ann. Chem.* **621**, 86 (1959). — <sup>25c)</sup> J. Kaválek, A. Lyčka, V. Macháček und V. Štěrba, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **41**, 67 (1976).
- <sup>26)</sup> <sup>26a)</sup> F. Kröhne, K. Ellegast und E. Bertram, *Liebigs Ann. Chem.* **600**, 176 (1956). — <sup>26b)</sup> H. Ahlbrecht und F. Kröhne, *Liebigs Ann. Chem.* **704**, 133 (1967). — <sup>26c)</sup> H. Ahlbrecht und F. Kröhne, *Liebigs Ann. Chem.* **717**, 96 (1968).
- <sup>27)</sup> W. Kiel, F. Kröhne und G. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* **766**, 45 (1972).
- <sup>28)</sup> S. W. H. Damji, C. A. Fyfe, D. Smith und F. J. Sharom, *J. Org. Chem.* **44**, 1761 (1979).
- <sup>29)</sup> T. Severin, H. Lerche und D. Bätz, *Chem. Ber.* **102**, 2163 (1969).
- <sup>30)</sup> E. Wenkert, E. L. Michelotti und J. S. Pyrek, *J. Org. Chem.* **49**, 1832 (1984).
- <sup>31)</sup> S. W. H. Damji und C. A. Fyfe, *J. Org. Chem.* **44**, 1757 (1979).
- <sup>32)</sup> T. Severin, D. Bätz und H. Lerche, *Chem. Ber.* **101**, 2731 (1968).
- <sup>33)</sup> K. H. Duchardt und F. Kröhne, *Chem. Ber.* **110**, 2669 (1977).
- <sup>34)</sup> Zur heterolytischen Spaltung einer C—C-Bindung in resonanzstabilisierte Kationen und Anionen siehe E. M. Arnett und K. E. Molter, *Acc. Chem. Res.* **18**, 339 (1985).
- <sup>35)</sup> <sup>35a)</sup> S. Dähne und D. Leupold, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 618 (1966). — <sup>35b)</sup> J. Fabian und H. Hartmann, *J. Mol. Struct.* **27**, 67 (1975).

- 36) <sup>36a)</sup> S. Kulpe, A. Zedler, S. Dähne und K.-D. Nolte, J. Prakt. Chem. **315**, 865 (1973). —  
     <sup>36b)</sup> M. Honda, C. Katayama und J. Tanaka, Acta Crystallogr. Sect. B **42**, 90 (1986). —  
     <sup>36c)</sup> C. Reichardt, K.-Y. Yun, W. Massa, M. Birkhahn und R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **1985**, 1969.
- 37) G. Scheibe, W. Seiffert, G. Hohlneicher, C. Jutz und H. J. Springer, Tetrahedron Lett. **1966**, 5053.
- 38) <sup>38a)</sup> W. Grahn, Dissertation, Universität Marburg 1971. — <sup>38b)</sup> W. Grahn, W. Mrosek und C. Reichardt, Chem. Ber. **110**, 1674 (1977).
- 39) <sup>39a)</sup> R. Radeglia, J. Prakt. Chem. **315**, 1121 (1973); **317**, 825 (1975). — <sup>39b)</sup> R. Radeglia, G. Engelhardt, E. Lippmaa, T. Pehk, K.-D. Nolte und S. Dähne, Org. Magn. Reson. **4**, 571 (1972). — <sup>39c)</sup> R. Radeglia, E. Gey, K.-D. Nolte und S. Dähne, J. Prakt. Chem. **312**, 877 (1970). — <sup>39d)</sup> W. Grahn, Tetrahedron **32**, 1931 (1976). — <sup>39e)</sup> W. Grahn und C. Reichardt, Tetrahedron **32**, 125 (1976).
- 40) H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Aufl., S. 338, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- 41) C. Reichardt, Solvent Effects in Organic Chemistry, S. 196f., Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- 42) S. Dähne, Z. Chem. **10**, 168 (1970); siehe auch H.-E. Nikolajewski, S. Dähne, D. Leupold und B. Hirsch, Tetrahedron **24**, 6685 (1968).
- 43) P. J. Stang und T. E. Dueber, Org. Synth. **54**, 79 (1974).
- 44) E. Ericsson, J. Sandström und I. Wennerbeck, Acta Chem. Scand. **24**, 3102 (1970).
- 45) G. Charles, Bull. Soc. Chim. Fr. **1963**, 1559.

[119/86]