

Ambifunktionelle Reaktivität von 3-Trifloxypropeniminium-Salzen gegenüber Nucleophilen

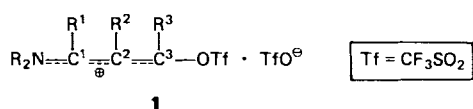
Berndt Singer und Gerhard Maas*

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

Eingegangen am 9. April 1987

3-Trifloxypropeniminium-Salze **1** können mit Nucleophilen am C-1- oder am C-3-Atom reagieren. **1a–e** werden durch Wasser vorwiegend zu β -Formylvinyl-triflaten **2** hydrolysiert. Mit Schwefel- und Stickstoff-Nucleophilen erfolgt in den meisten Fällen Substitution der Trifloxygruppe an C-3. Dabei erhält man die Verbindungen **4–7** und **9**. Mit 1,3-Dienaminen reagieren die Salze **1a–c**, die eine $-CH=N^+R_2$ -Funktion haben, am Iminium-Kohlenstoff; **1i** ($-CR=N^+R_2$) reagiert unter Substitution der Trifloxygruppe.

3-Trifloxypropeniminium-triflate **1** sind durch *O*-Sulfonylierung von Enaminonen mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid glatt zugänglich¹⁾. Bezüglich ihrer Reaktivität erwartet man enge Parallelen zu den 3-Chlorpropeniminium-Salzen, die als hochreaktive „maskierte Enaminone“ Eingang in die Synthesechemie gefunden haben²⁾.



Die Delokalisierung der positiven Ladung über das gesamte 1-Aminoallyl-System führt zu einer hohen positiven Ladungsdichte sowohl an C-1 wie an C-3, was auch durch die ¹³C-NMR-Daten belegt wird¹⁾. Für den Angriff eines Nucleophils stehen somit beide Zentren zur Verfügung. Die folgenden Ergebnisse zeigen, daß diese ambifunktionelle Reaktivität, ähnlich wie bei den 3-Chlorpropeniminium-Salzen²⁾, tatsächlich gefunden wird.

Hydrolyse

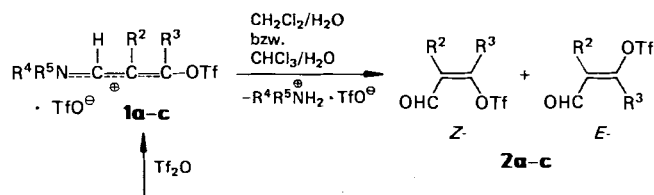
Die Hydrolyse der *in situ* erzeugten 3-Trifloxypropeniminium-Salze **1a–e** im Zweiphasensystem Dichlormethan (bzw. Chloroform)/Wasser führt unter Abspaltung des Amin-Restes zu β -Formylvinyl-triflaten **2a–e**. Diese Verbindungsklasse scheint, im Gegensatz zu β -Alkanoyl- bzw. -Aroyl-vinyl-triflaten, bisher nicht bekannt zu sein³⁾. In Substanz zersetzen sich die Verbindungen **2a–c, e** bei Raumtemperatur in wenigen Minuten, sind aber bei -78°C oder in Lösung bei Raumtemperatur längere Zeit haltbar. Bei der Hydrolyse fallen **2a–c** als *E,Z*-Isomergemische an⁴⁾.

Die ¹H- und ¹⁹F-NMR-spektroskopischen Daten von **2a–e** stehen in Tab. 1. Für **2a** läßt sich aus den vorliegenden Daten keine sichere Isomerenzuordnung treffen. Die größere allylische [⁴J]-Kopplung im Isomeren I ist kein zuverlässiges Kriterium⁶⁾. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann jedoch das

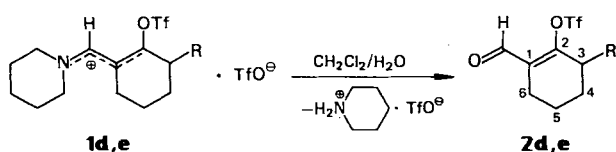
Ambifunctional Reactivity of 3-Trifloxypropeniminium Salts Towards Nucleophiles

Reaction of 3-trifloxypropeniminium salts **1** with nucleophiles may occur at carbon atoms C-1 or C-3. Hydrolysis of **1a–e** leads to β -formylvinyl triflates **2** preferentially. The trifloxy group at C-3 is substituted in most cases by sulfur or nitrogen nucleophiles, yielding compounds such as **4–7** and **9**. With 1,3-dienamines, salts **1a–c** having a $-CH=N^+R_2$ function react at the iminium carbon; **1i** ($-CR=N^+R_2$) reacts by substitution of the trifloxy group.

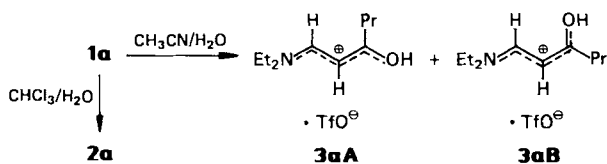
Isomere I in **2b** als *E*-Isomeres gelten, da es die größere homoallylische ⁵J-Kopplung aufweist⁶⁾. Für **2c** wurde die Zuordnung in Analogie zu β -Chlorzimtaldehyden⁷⁾ vorgenommen, wo das aldehydische Proton der *Z*-Form immer bei tieferem Feld erscheint.



1,2	a	b	c
R ²	H	Me	Ph
R ³	Pr	Et	Ph
R ⁴ R ⁵ N	NEt ₂	Morpholino	NMe ₂



d: R = H; **e**: R = Me



Führt man die Hydrolyse von **1a** statt im Zweiphasensystem Chloroform/Wasser in Acetonitril/Wasser aus, so erhält man ausschließlich die 3-Hydroxypropeniminium-Salze **3aA** und **3aB**, wie sich NMR-spektroskopisch zeigen läßt [¹H-NMR (CD₃CN): **3aA**⁸⁾: $\delta = 5.96$ (³J = 12.0 Hz, 2-H),

Tab. 1. ^1H - und ^{19}F -NMR-Daten der β -Formylvinyl-triflate **2a–e** [CDCl_3 , δ , Kopplungskonstanten J in Hz, innerer Standard TMS (^1H) bzw. C_6F_6 (^{19}F)]

Verb.	Isomeres	CHO	^1H -NMR Sonstige	^{19}F -NMR	Isomeren- verhältnis I:II
2a	I	9.97 (d, $^3J = 7.2$)	5.81 (dt, $^3J = 7.2$, $^4J = 1.1$, 2-H), 2.55 (t, zusätzlich $^4J = 1.1$, 3- CH_2) 1.71 (mc), 1.03 (t)	88.3	2:3
	II	9.91 (d, $^3J = 6.6$)	6.10 (d, $^3J = 6.6$), 2.81 (t, 3- CH_2)	88.1	
2b	I	10.06 (s)	2.95 (q ^a , 3- CH_2), 1.91 (s ^b , 2- CH_3), 1.32 (t, CH_2CH_3)	87.4	5:3
	II	10.09 (s)	2.70 (q ^a , 3- CH_2), 1.85 (s ^b , 2- CH_3), 1.27 (t, CH_2CH_3)	88.1	
2c	E	9.67 (s)	6.86–7.62 (m)	88.0	2:1
	Z	10.32 (s)		89.3	
2d	—	10.90 (s)	2.61 (mc, 3- CH_2), 2.36 (mc, 6- CH_2), 1.76 (mc, 4-, 5- CH_2)	88.5	
			2.83 (mc, CH), 2.44 (mc, 6- CH_2), 2.27–1.43 (m, 4-, 5- CH_2), 1.48 (d, CH_3)	88.4	

^a) Verbreitert, Halbwertsbreite 3.0 Hz. — ^b) Halbwertsbreite wegen Signalüberlagerung nicht bestimmbar. — ^c) Verbreitert, Halbwertsbreite 2.4 Hz.

8.27 ($^3J = 12.0$ Hz, 1-H); **3aB**⁸⁾: $\delta = 5.98$ ($^3J = 11.7$ Hz, 2-H), 8.42 ($^3J = 11.7$ Hz, 1-H); $\delta = 11.5$ (OH); diese Signale werden auch erhalten, wenn man die Lösung des entsprechenden Enaminons im NMR-Röhrchen mit Trifluormethansulfonsäure versetzt]. In ähnlicher Weise wird auch **2d** in Acetonitril/Wasser nur noch zu 33% an der Iminium-Funktion hydrolysiert; es dominiert wiederum die hydrolytische Entfernung der Trifloxygruppe. Die protonierten Enaminoketone **3aA**, **B** können nicht aus einer nachträglichen Aminolyse des β -Formylvinyl-triflats **2a** hervorgegangen sein, da in diesem Fall ein Produkt erhalten worden wäre, in dem NEt_2 und OH ihre Plätze gegenüber **3a** getauscht hätten. Somit muß die Bildung von **3a** auf einem direkten Angriff des Nucleophils an C-3 (Addition-Eliminierung) in **1a** zurückgeführt werden; die direkte hydrolytische Spaltung der S–O-Bindung ist wenig wahrscheinlich.

3-Chlorpropeniminium-Salze werden ebenfalls bevorzugt an der Iminium-Funktion hydrolysiert¹⁾. Über den Wechsel des Hydrolyseortes am selben Substrat in Abhängigkeit vom Lösungsmittel scheint nichts bekannt zu sein.

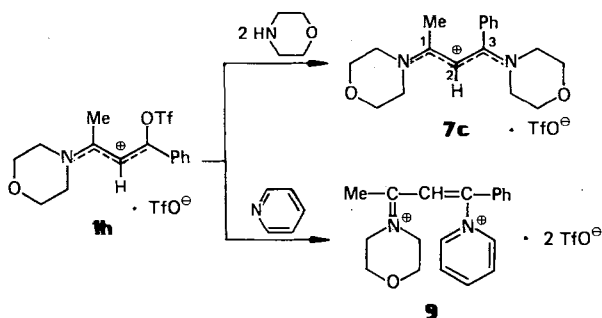
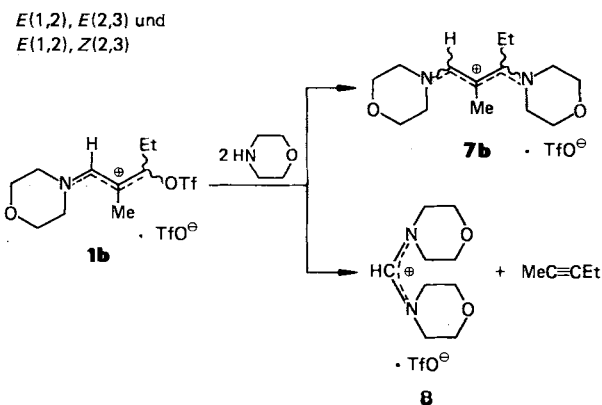
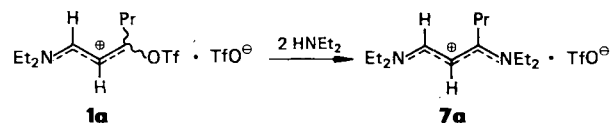
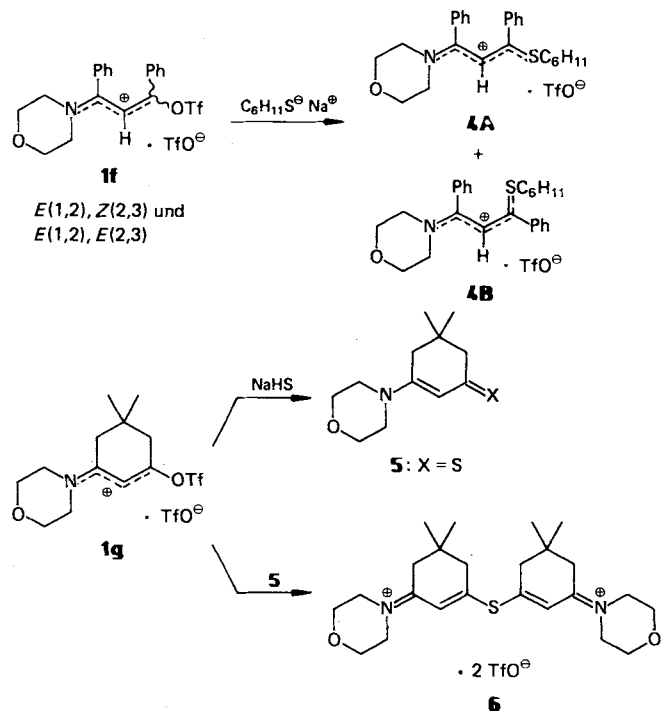
S- und N-Nucleophile

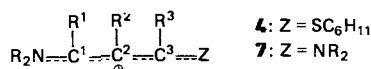
Das Salz **1f** reagiert mit Natrium-cyclohexanthiolat ausschließlich unter Substitution der Trifloxygruppe, wobei man das 3-thiosubstituierte Propeniminium-Salz **4** als Gemisch zweier Isomere erhält. In einer verwandten Reaktion sind Salze dieses Typs schon aus 3-Alkoxypropeniminium-Salzen dargestellt worden⁹⁾.

Das Salz **4** liegt als 4:1-Gemisch der Isomere *E*(1,2), *E*(2,3) (**4A**) und *E*(1,2), *Z*(2,3) (**4B**) vor. Die Konfigurationszuordnung stützt sich auf den Vergleich der ^{13}C -NMR-Da-

ten mit denen eines verwandten Salzes (Me statt Ph, SPh statt SC_6H_{11}), für das sie zweifelsfrei festgelegt werden kann⁹⁾.

Ebenfalls unter C-3-Substitution reagiert das (3-Trifloxy-2-cyclohexen-1-yliden)morpholinium-Salz **1g** mit Hydro-



Tab. 2. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Salze **4** und **7** [in CD_3CN , δ , Kopplungskonstanten J in Hz, TMS als innerer Standard]

	R^1	R^2	^1H -NMR R^3	NR_2	Z	C-1	C-2	C-3	^{13}C -NMR ^{a)} Sonstige
4 ^{b)}	Ph	H	Ph	Morpholino		177.2 ^{c)}	116.7	174.8	54.6, 54.9 (NCH ₂), 66.7, 67.2 (OCH ₂), 47.0 (SCH)
A	6.90–7.75	6.62 (s)	siehe R^1	3.60–4.25	0.6–2.82				
B		6.75 (s)				183.1 ^{c)}	122.8 (165.0)	158.9	55.2 (NCH ₂) ^{d)} , 47.6 (SCH)
7a ^{e)}	H 7.67 (d, 3J = 12.7)	H 5.11 (d, 3J = 12.7)	Pr 2.60 (mc) 1.53 (sext)	NEt ₂ 3.46 und 3.53 (CH ₂)	NEt ₂	156.5 (167.0)	89.0 (154.0)	172.2	11.7, 23.6, 30.0 (Pr), 43.5, 45.9, 46.9, 52.4 (NCH ₂), 13.6, 13.9, 14.0, 14.5 (CH ₃)
7b ^{f)}	H	Me	Et	Morpholino	Morpholino				
I	7.34 (s)	2.05 (s)	2.72 (q) 1.20 (t)						
				3.35–4.05					
II	7.27 (s)	1.89 (s)	2.85 (q) 1.04 (t)						
7c	Me 1.50 (s)	H 5.56 (s)	Ph 7.25–7.72	Morpholino	Morpholino 3.26–3.88	173.3 ^{g)}	97.3 (155.7)	171.6	20.9 (Me), 50.4, 51.5 (NCH ₂), 66.7 (OCH ₂)

^{a)} Kursiv in Klammern: $^1J(\text{C},\text{H})$. — ^{b)} Isomerenverhältnis **A**:**B** = 4:1. — ^{c)} Zur Unterscheidung von C-1 und C-3 siehe: B. Singer, *Dissertation*, Univ. Kaiserslautern, 1987. — ^{d)} Weitere Signale des Morpholin-Rings nicht aufzufinden (Überlagerung durch Isomerensignale). — ^{e)} ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 . — ^{f)} Isomerenverhältnis **I**:**II** = 5:1; keine Konfigurationszuordnung. — ^{g)} C-1 ist durch 2J -Kopplungen mit 2-H und CH₃ breiter als C-3.

gensulfid; das resultierende Thion **5** wurde vollkommen analog aus dem entsprechenden 3-Chlorpropeniminium-Kation erhalten¹⁰⁾. Daß aus **1g** und **5** — ebenfalls unter Substitution der OTf-Funktion — das Bis(3-amino-2-propenyl)thioether-ditriflat **6** entsteht, überrascht nicht. Wieder ist eine Parallele zu 3-Chlorpropeniminium-Salzen zu verzeichnen. Eine analoge Reaktion zwischen **1g** und **5** (X = O statt X = S) führt zum Dikationether-Salz (**6**, O statt S)¹⁾.

Die Umsetzung der Salze **1a**, **b**, **h** mit sekundären Aminen führt unter Substitution der Trifloxygruppe zu den Vinamidinium-Salzen **7a**–**c**. Mit Pyridin entsteht analog das 3-Pyridinio-2-propeniminium-Salz **9**.

Während über die Konfiguration von **7b** (2 Isomere) und **9** aus den vorliegenden NMR-Daten (Tab. 2) keine Aussage getroffen werden kann, läßt sich die von **7a** und **7c** durch Vergleich mit den Werten für **1a** und **1h**¹⁾ herleiten. Der Ersatz der OTf-Gruppe durch eine NR₂-Funktion sollte zu einer Abschirmung der Kerne des Allylsystems führen. Für den Übergang von **1h** [*E*(1,2),*Z*(2,3)] zu **7c** beträgt die Hochfeldverschiebung für 2-H 1.62, für 1-CH₃ 1.26 ppm; die entsprechenden Unterschiede zwischen *E*(1,2),*E*(2,3)-**1a** [*E*(1,2),*Z*(2,3)-**1a**] sind für 1-H 0.96 [0.75], für 2-H 1.59 [1.66] ppm. Die drastische Hochfeldverschiebung von δ (1-CH₃) in **7c** läßt sich beim Vergleich dieser Werte kaum allein auf die Einführung der ladungsstabilisierenden Aminofunktion an C-3 zurückführen. Sie findet aber eine Erklärung, wenn man annimmt, daß die Methylgruppe im Anisotropiekegel der C-3-Phenylgruppe liegt, d.h. wenn **7c** die *E*(1,2),*E*(2,3)-Konfiguration hat. Im ^{13}C -NMR-Spektrum bringt der Übergang *E*(1,2),*E*(2,3)-**1a**→**7a** Hochfeldverschiebungen für C-1 (11.9 ppm), C-2 (21.4 ppm) und C-3 (3.3 ppm) mit sich. Für **1h**→**7c** findet man Hochfeldverschie-

bungen für C-1 (6.0 ppm) und C-2 (17.6 ppm), aber eine Tieffeldverschiebung von 17.6 ppm für C-3. Auch dies kann als Hinweis darauf gedeutet werden, daß sich **1h** und **7c** in der Konfiguration an C-2, C-3 unterscheiden. Nach Aussage eines Molekülmodells kann sich der Phenylring in der *Z*(2,3)-Konfiguration von **1h** koplanar zum Allylsystem anordnen, muß jedoch in der *E*(2,3)-Form von **7c** eine dazu senkrechte Lage einnehmen. Mithin ist er in **7c** nicht mehr zur Delokalisierung der positiven Ladungsdichte an C-3 befähigt.

Da unsubstituierte Vinamidinium-Salze generell in der *E*(1,2),*E*(2,3)-Form vorliegen¹¹⁾ und für das 1,2-disubstituierte System **7c** ebenfalls diese Konfiguration anzunehmen ist, kann man davon ausgehen, daß auch das 3-monosubstituierte Vinamidinium-System **7a** in dieser Form vorliegt. Die *E*(1,2)-Konfiguration folgt hier ohnehin aus der Größe der $^3J(1\text{-H}, 2\text{-H})$ -Kopplungskonstanten^{11b)}.

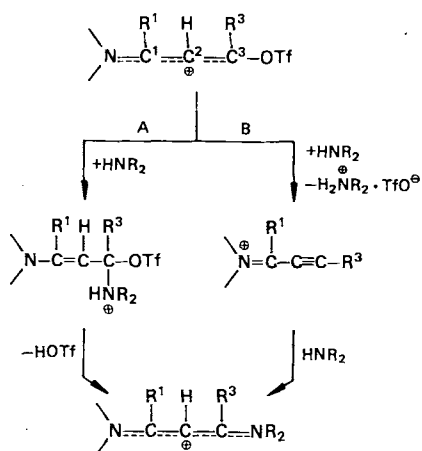
Bei der Umsetzung von **1b** mit Morpholin laufen C-1- und C-3-Angriff des Nucleophils nebeneinander ab. Neben dem Vinamidinium-Salz **7b** findet man auch das Dimorpholinomethylium-triflat **8**. Das ^1H -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung in CDCl_3 zeigt **7b** (2 Isomere) und **8** im Verhältnis 5:1:9. Daneben läßt sich 2-Pentin anhand seiner charakteristischen Signale¹²⁾ erkennen. Dem C-1-Angriff des Morpholins hat sich also eine Fragmentierung des zunächst gebildeten β -(Dimorpholinomethyl)vinyl-triflats angeschlossen.

Fragmentierungen dieser Art sind auch von vergleichbaren 3-Chlorpropeniminium-Salzen bekannt^{2a)}, werden in diesen Fällen aber durch Alkalilaugen oder Alkoholat induziert. Anders als für **1b** diskutiert, wird angenommen, daß dabei zunächst unter Solvolyse der Iminium-Funktion ein

β -Chlorvinylaldehyd entsteht, dessen Neigung zur basen-induzierten Fragmentierung bekannt ist. Ansonsten entsprechen die ausschließliche Substitution der TfO-Gruppe durch Schwefel-Nucleophile und die Bevorzugung dieses Reaktionsweges durch Stickstoff-Nucleophile den Gegebenheiten bei 3-Chlorpropeniminium-Salzen². Dikationische Salze des Typs **9** sind ebenfalls aus 3-Chlorpropeniminium-Salzen zugänglich^{2,13}; sie wurden jedoch offensichtlich ohne Isolierung der Hydrolyse unterworfen. Hingegen wurde die Isolierung eines 1-Pyridiniovinamidinium-perchlorats beschrieben, das analog aus dem entsprechenden 1-Chlorvinamidinium-Salz zugänglich ist¹⁴.

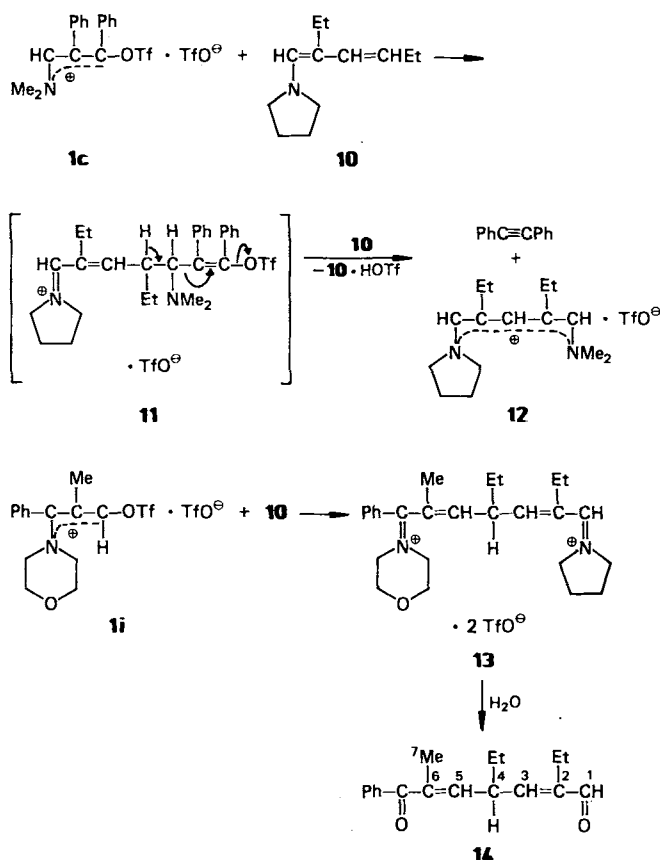
Der Austausch der TfO^- - gegen die Amin-Funktion kann in C-2-unsubstituierten 3-Trifloxypropeniminium-Salzen grundsätzlich im Sinne einer Additions-/Eliminierungs-Sequenz (Weg A) oder als Eliminierungs-/Additions-Reaktion (Weg B) ablaufen (Schema 1). Gibt man zur Lösung von **1h** nur 1 Moläquivalent Morpholin, so wird primär tatsächlich HOTf abgespalten. Das entsprechende Acetylen $[\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2210 \text{ cm}^{-1}]$ läßt sich in der Reaktionslösung IR-spektroskopisch nachweisen; durch Umsetzung von **1h** mit einem tertiären Amin läßt es sich auch gezielt darstellen¹⁵. Es bleibe dahingestellt, ob mit Weg B auch die direkte Substitution an C-3 (Weg A) konkurriert. Für die Bildung von **7a** aus **1a** und Amin dürfte Weg B hingegen ausgeschlossen sein: Wie weiter unten gezeigt wird, führt die baseninduzierte HOTf-Abspaltung nicht zum Acetylen, sondern zu einem Dienamin (Abspaltung des Protons an der C-3- CH_2 -Gruppe), das nicht mehr zu **7a** weiterreagieren kann.

Schema 1



Dienamine

Die elektronenreichen 1,3-Dienamine können mit C-Nucleophilen am C-2- oder C-4-Atom reagieren. Die Alkylierung mit Alkylhalogeniden bzw. α -Halogenessigsäureestern erfolgt i. allg. an C-2¹⁶ (wenn man von der reversiblen *N*-Alkylierung absieht), ebenso die Acylierung mit Diketen¹⁷. Hinweise auf einen elektrophilen Angriff an C-4 sind spärlich¹⁸; zu nennen wäre hier die Michael-Addition an ein geometrisch fixiertes Dienamin^{18c}. In den hier vorgestellten Reaktionen mit 3-Trifloxypropeniminium-Salzen wird in allen Fällen der C-4-Angriff beobachtet.



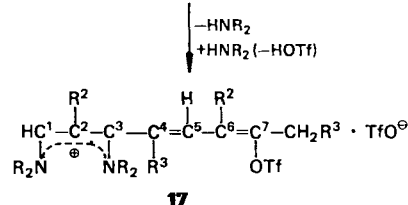
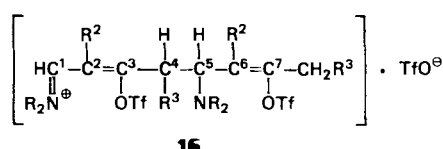
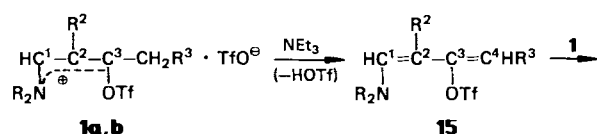
In-situ erzeugtes Salz **1c** reagiert mit dem Dienamin **10** zum Pentamethincyanin **12**; in der Reaktionslösung läßt sich Diphenylacetylen durch DC-Vergleich mit einer authentischen Probe nachweisen. Es ist anzunehmen, daß durch den Angriff des Dienamins an C-1 von **1c** zunächst das Salz **11** gebildet wird, welches dann in der gezeigten Weise zu den Produkten fragmentiert. Die dabei ebenfalls entstehende Trifluormethansulfonsäure wird von einem zweiten Molekül des Dienamins **10** aufgenommen.

Einen abweichenden Verlauf nimmt die Umsetzung von **1i** mit **10**. Zum quantitativen Umsatz von **1i** ist hier lediglich die äquimolare Menge des Dienamins erforderlich. Nach wäßriger Aufarbeitung erhält man ein komplexes Produktgemisch, aus dem sich lediglich das Heptadienal **14** in geringer Menge (13%) isolieren ließ. Konstitutionsbeweisend für **14** sind die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der olefinischen Protonen 3-H und 5-H ($\delta = 6.17$ und 6.09), die jeweils durch ^3J -Kopplung als Dublett erscheinen. Der Aldehyd **14** verdankt sein Entstehen offensichtlich dem Angriff des Dienamins auf die C-3-Position von **1i**, der unter Substitution der TfO-Gruppe zu **13** erfolgt.

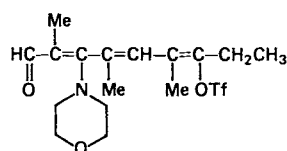
Somit kommt auch in der Umsetzung mit Dienaminen wiederum die ambifunktionelle Reaktivität der 3-Trifloxypropeniminium-Salze zum Tragen. Ob für ihre Reaktivität die Ladungsdichte an C-1 bzw. C-3 oder aber sterische Verhältnisse den Ausschlag geben (vgl. das Substitutionsmuster von **1c** und **1i**), kann aus den beiden beschriebenen Experimenten nicht abgeleitet werden. Daß möglicherweise der C-1-Angriff eines Nucleophils immer dann bevorzugt ist,

wenn das 3-Trifloxypropeniminium-Salz eine $-CH=N^{\oplus}R_2$ -Gruppierung trägt, wird durch ein weiteres Experiment angedeutet: Setzt man die in-situ erzeugten Salze **1a**, **b** mit der äquimolaren Menge an Triethylamin um, so bilden sich die Vinamidinium-Salze **17a**, **b**. Durch alkalische Hydrolyse wurde **17b** in das Nonatrienal **18** umgewandelt.

Man muß annehmen, daß **1a**, **b** unter dem Einfluß des tertiären Amins zum Dienamin **15** deprotoniert werden. Dessen C-4-Angriff an der C-1-Position von noch vorhandenem 3-Trifloxypropeniminium-Salz **1** ergibt **16**, das durch Aminabspaltung an C-4—C-5, gefolgt von Substitution der Trifloxygruppe an C-3 durch dieses Amin-Molekül, ins Endprodukt übergeht.



für **17b**: NaOH/H₂O



18

	1, 15–17	R ₂ N	R ²	R ³
a		Et ₂ N	H	Et
b		Morpholino	Me	Me

Die Konstitution der Salze **17** und des Aldehyds **18** läßt sich aus den NMR-Daten ableiten. In allen Fällen liegt ein

Gemisch von zwei Isomeren vor, wobei das Verhältnis der Isomeren durch Integration der ¹⁹F-NMR-Signale für die kovalent gebundene TfO-Gruppe bestimmt werden kann. Im ¹H-NMR-Spektrum von **17a** findet man ein AX-System ($\delta = 5.39$ und 7.35 bzw. 5.39 und 7.36 für das zweite Isomere; $J_{AX} = 12.1$ Hz, vgl. dazu die ähnlichen Werte für das Vinamidinium-Salz **7a**) für 2-H und 1-H sowie ein AB-System ($\delta = 6.15$ und 6.49 bzw. 6.17 und 6.54 , $J_{A,B}$ jeweils 11.4 Hz; keine Fernkopplungen mit 1-H und 2-H) für 5-H und 6-H. Die Unterscheidung von 5-H und 6-H gelingt durch den Vergleich der Halbwertsbreite ihrer Signallinien mit denen der Methylengruppen 4-CH₂ und 7-CH₂, zu denen Fernkopplungen bestehen.

¹H-NMR-Daten deuten auch darauf hin, daß die beiden Isomeren **17a** sich in der Konfiguration an C-6=C-7 unterscheiden, denn die 7-CH₂-Signallinien beider Isomeren haben unterschiedliche Halbwertsbreite; dies deutet an, daß einmal eine ⁴J_{cis}-Kopplung vorliegt, im anderen Fall eine ⁴J_{trans}-Kopplung. Für die Signallinien von 4-CH₂ ist die Halbwertsbreite andererseits für beide Isomeren gleich groß; die Konfiguration an C-4, C-5 bleibe allerdings dahingestellt. Gleiches gilt für die Konfiguration an C-2, C-3, während schließlich die E(1,2)-Anordnung durch die Größe der ³J(1-H,2-H)-Kopplung (12.1 Hz) als gesichert angesehen werden kann^{11b)}. Das Verhältnis der beiden Isomeren ändert sich im übrigen mit dem Verhältnis der Konfigurationsisomeren im Startmaterial E(1,2),Z(2,3)-**1a** und E(1,2),E(2,3)-**1a**, das seinerseits durch die Temperatur bei seiner Synthese gesteuert werden kann¹⁾. Da sich die C-2,C-3-Einheit von **1a** im Produkt als C-6,C-7-Doppelbindungsteil wiederfindet, kann wiederum angenommen werden, daß die beiden gefundenen Isomeren Konfigurationsisomere bezüglich dieser Doppelbindung sind.

Die ¹³C-NMR-Daten von **17a**, **b** (Tab. 3) harmonisieren mit der angenommenen Konstitution. Die chemische Verschiebung der Kerne C-1, C-2 und C-3 in **17a** deckt sich sehr gut mit den Werten des Vinamidinium-Systems **7a** (Tab. 2); die unterschiedliche Substitution an C-3 wirkt sich kaum aus, da Propyl- und Vinyl-Gruppe sehr ähnliche Substituenteneffekte haben¹⁹⁾. Durch Analyse der protongekoppelten Spektren und Vergleich von **17a** mit **17b** läßt sich die in Tab. 3 gegebene Zuordnung der übrigen Signale erhalten.

Tab. 3. ¹³C-NMR-Daten von **17a**, **b** und **18** (in CDCl₃, TMS als innerer Standard, δ , Kopplungskonstanten J in Hz)

Isomeres ^{a)}	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	CF ₃ -kov. ^{b)}	CF ₃ SO ₃ [⊖]	Sonstige
17a ^{c)}	159.4/158.8	90.4/ 90.2	170.6/ 170.4	137.3	125.2/ 124.5	115.3/ 114.4	155.2/ 152.6	118.0/ 118.2	120.8	19.2/19.3 (CH ₂ CH ₂ CH ₃), 24.2/24.4 (4-CH ₂), 31.8/35.4 (7-CH ₂)
17b ^{d)}										
I	160.7	99.5	181.7	136.1	136.0	124.4	149.1	118.2	121.0	11.0 (CH ₂ CH ₃), 25.3 (CH ₂ CH ₃)
II	161.9	101.1	182.1							
18 ^{e)}										
I	191.4 (¹ J = 168)	116.6 ^{f)}	169.7	137.2	135.2	124.9	148.4	118.6		10.8 (CH ₂ CH ₃), 25.1 (CH ₂ CH ₃)
II	191.6	116.0	170.0	137.1						23.6 (CH ₂ CH ₃)

^{a)} Isomeres I überwiegt. — ^{b)} Quartett, ³J(C,F) = 318–319. — ^{c)} Da beide Isomeren in ähnlichem Anteil vorlagen, war keine Zuordnung eines vollständigen Signalsatzes zu einem Isomeren möglich. Weitere Signale: $\delta = 43.8, 44.1, 44.2, 52.0, 52.1$ (NCH₂); 11.3, 11.5, 11.8, 12.6, 12.9, 13.6, 13.8, 14.9 (CH₃). — ^{d)} Weitere Signale: $\delta = 16.5, 17.7, 18.4$, (2-, 4-, 6-CH₃); 53.2, 54.0 (NCH₂); 66.8, 67.2, (OCH₂); fehlende Signale des Isomeren II nicht erkennbar. — ^{e)} Weitere Signale: $\delta = 12.9, 16.7, 18.3$, (2-, 4-, 6-CH₃); 50.2 (NCH₂); 67.2 (OCH₂); fehlende Signale des Isomeren II nicht erkennbar. — ^{f)} ²J(C,1-H) = 21.0, ²J(C,CH₃) = 5.1.

Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen einander entsprechender Kerne durch Einführung von Methylgruppen an den olefinischen Kohlenstoffatomen C-2 und C-6 harmonisieren mit den dafür erwarteten Verschiebungsincrementen (Entschirmung um 10.6 ppm an α -C, Abschirmung um 8.0 ppm an β -C¹⁹).

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Spektroskopie und Analytik: Siehe Lit.¹⁾ — Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf₂O) wurde nach Lit.²⁰⁾ hergestellt. Die Darstellung und Umsetzung (außer Hydrolysen) der Salze **1** erfolgte in Lösungsmitteln, die nach den üblichen Methoden getrocknet worden waren.

2-Methyl-1-morpholino-1-penten-3-on: Die Lösung von 10.0 g (87.7 mmol) 1-Hydroxy-2-methyl-1-penten-3-on²¹⁾ in 150 ml Toluol wird mit 7.7 ml (88.5 mmol) Morpholin und 0.15 g (0.7 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat versetzt und **2d** zum Rückfluß erhitzt. Das Reaktionswasser wird azeotrop abdestilliert. Anschließend wird mit 2 × 30 ml Wasser extrahiert; die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und bei 15 Torr eingedampft. Der Rückstand wird noch einige h bei 0.01 Torr belassen. Man erhält so 14.6 g (91%) gelb-braunes nicht destillierbares Öl, das bei 3°C erstarrt und sich für die weiteren Umsetzungen als rein genug erwies. — IR (Film): 1587 cm⁻¹ (s, C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.09 (CH₂CH₃), 1.95 (s, 2-CH₃), 2.60 (q, CH₂), 3.46 und 3.74 (AA'BB', NCH₂ und OCH₂), 7.12 (s, CH).

C₁₀H₁₇NO₂ (183.3) Ber. C 65.54 H 9.35 N 7.64
Gef. C 64.4 H 9.06 N 7.3

Hydrolysen

(Z)- und (E)-3-(Trifluormethylsulfonyloxy)-2-hexenal (2a): Die Lösung von 0.27 ml (1.59 mmol) Tf₂O in 7 ml Chloroform wird mit 0.26 g (1.54 mmol) 1-(Diethylamino)-1-hexen-3-on²²⁾ versetzt. Nach 15 min gibt man 7 ml Wasser hinzu und rührt 18 h. Die organische Phase wird mit 3 × 20 ml Wasser extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und bei 15 Torr eingedampft. Kugelrohrdestillation des Rückstands bei 85°C (Ofentemp.)/0.3 Torr liefert 0.10 g (26%) **2a** als Diastereomeren-Gemisch im Verhältnis 2:3. — IR (Film): 1688 cm⁻¹ (CHO), 1647 (m), 1420 (s, CF₃SO₂-O-C); 1210, 1133, 1018, 1008 (CF₃SO₃-Bereich).

C₇H₉F₃O₄S (246.2) Ber. C 34.15 H 3.69
Gef. C 34.3 H 3.73

(Z)- und (E)-2-Methyl-3-(trifluormethylsulfonyloxy)-2-pentalal (2b): Die Lösung von 1.40 ml (8.24 mmol) Tf₂O in 40 ml Dichlormethan wird bei 0°C portionsweise mit 1.50 g (8.20 mmol) 2-Methyl-1-morpholino-1-penten-3-on (siehe oben) versetzt. Nach 20 min entfernt man die Kühlung, gibt 20 ml Wasser hinzu und rührt 1 h. Aufarbeitung wie vorstehend (3 × 30 ml Wasser) liefert 1.05 g (52%) **2b** als Isomerengemisch (*E:Z* = 5:3) vom Sdp. 80°C/0.06 Torr (Kugelrohr). — IR (Film): 1685 cm⁻¹ (s), 1650 (s), 1410 (s, br., CF₃SO₂-O-C); 1220, 1138, 1110, 1004 (alle s, CF₃SO₃-Bereich).

C₇H₉F₃O₄S (246.2) Ber. C 34.15 H 3.69
Gef. C 34.8 H 3.76

(Z)- und (E)-2,3-Diphenyl-3-(trifluormethylsulfonyloxy)-2-pentalal (2c): Die Lösung von 1.50 g (5.97 mmol) 3-(Dimethylamino)-1,2-diphenyl-2-propen-1-on in 25 ml Dichlormethan wird bei 0°C mit 1.02 ml (6.00 mmol) Tf₂O versetzt. Nach 30 min entfernt man die Kühlung, gibt 25 ml Wasser hinzu und rührt 1.5 h. Die organische Phase wird mit 3 × 30 ml Wasser extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und bei 15 Torr eingedampft. Man belässt noch einige h bei 0.01 Torr und erhält 2.13 g (92%) **2c** als fast farbloses Pulver vom Schmp. 71–72°C (*E:Z* = 2:1). — IR (CDCl₃): 1680 cm⁻¹ (s, CHO), 1620 (m), 1415 (s, CF₃SO₂-O-C); 1229, 1210, 1132, 1028, 1000 (CF₃SO₃-Bereich).

C₁₆H₁₁F₃O₄S (356.3) Ber. C 53.93 H 3.11
Gef. C 54.4 H 3.56

2-(Trifluormethylsulfonyloxy)-1-cyclohexen-1-carbaldehyd (2d): Die Lösung von 1.00 g (5.18 mmol) 2-(Piperidinomethylen)-1-cyclohexanon²³⁾ in 25 ml Dichlormethan wird mit 1.00 ml (5.88 mmol) Tf₂O versetzt. Nach 15 min gibt man 25 ml Wasser hinzu, rührt 30 min und arbeitet auf wie für **2a** beschrieben (4 × 25 ml Wasser). Man erhält 0.80 g (60%) **2d** als schwach gelbe Flüssigkeit vom Sdp. 95°C/0.03 Torr (Kugelrohr). — IR (Film): 1680 cm⁻¹ (s, CHO), 1650 (s, C=C), 1410 (s, br., CF₃SO₂-O-C); 1210, 1132, 1100, 1030 (CF₃SO₃-Bereich).

C₈H₉F₃O₄S (258.2) Ber. C 37.21 H 3.51
Gef. C 37.4 H 3.56

3-Methyl-2-(trifluormethylsulfonyloxy)-1-cyclohexen-1-carbaldehyd (2e): Die Darstellung erfolgt analog zu der von **2d** aus 1.35 g (6.52 mmol) 6-Methyl-2-(piperidinomethylen)-1-cyclohexanon²³⁾ und 1.20 ml (7.06 mmol) Tf₂O Ausb. 1.25 g (70%), farblose Flüssigkeit vom Sdp. 70°C/0.05 Torr. — IR (Film): 1680 cm⁻¹ (s, CHO), 1645 (s, C=C), 1418 (s, CF₃SO₂-O-C); 1210, 1137, 1030 (CF₃SO₃-Bereich).

C₉H₁₁F₃O₄S (272.2) Ber. C 39.71 H 4.07
Gef. C 39.5 H 4.07

S- und N-Nucleophile

4-[3-(Cyclohexylthio)-1,3-diphenyl-2-propenyliden]morpholinium-trifluormethansulfonat (4A,B): Zur Lösung von 1.00 g (1.74 mmol) **1f**¹⁾ in 20 ml Acetonitril gibt man 0.24 g (1.74 mmol) Natrium-cyclohexanthiolat, rührt 1 h, entfernt das Lösungsmittel bei 15 Torr und nimmt das zurückbleibende Öl in 40 ml Dichlormethan auf. Man filtriert vom Ungelösten ab, engt auf 10 ml ein und fällt mit Ether. Man saugt ab und wäscht mit Ether nach: 0.70 g (74%) **4A, B** als gelbes Pulver vom Schmp. 181–182°C. — IR (KBr): 1570 cm⁻¹ (s); 1275 (vs), 1240 (m), 1165 (s), 1040 (s) (CF₃SO₃-Bereich).

C₂₆H₃₀F₃NO₄S₂ (541.6) Ber. C 57.66 H 5.58 N 2.59
Gef. C 56.9 H 5.53 N 2.5

5,5-Dimethyl-3-morpholino-2-cyclohexen-1-thion (5): Die Suspension von 0.45 g Natriumhydrogensulfid-hydrat in 35 ml Acetonitril wird innerhalb von 0.5 h portionsweise mit 1.25 g (2.54 mmol) **1g**¹⁾ versetzt. Nach 45 min dampft man bei 15 Torr ein und extrahiert den tiefroten Rückstand mit 4 × 40 ml Dichlormethan. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert: 0.32 g (56%) **5** als orangefarbene Kristalle vom Schmp. 164°C (Lit.¹⁰⁾ 161–162°C).

4,4'-[3,3'-Thiobis(5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-yliden)]dimorpholinium-bis(trifluormethansulfonat) (6): Die Lösung von 0.12 g (0.53 mmol) **5** in 15 ml Dichlormethan wird mit 0.26 g (0.53 mmol) **1g**¹⁾ versetzt. Nach 30 min fällt man mit Ether 0.34 g (90%) **6** als schwach-gelbes Pulver vom Schmp. 201°C. — IR (KBr): 1600 cm⁻¹ (s), 1570 (s); 1270, 1230, 1160, 1035 (alle s, CF₃SO₃-Bereich). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.08 (s, 12H, CH₃), 2.65 (s, 4H, CH₂), 2.80 (s, 4H, CH₂), 3.73–4.13 (m, NCH₂ und OCH₂), 7.03 (s, CH). — ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 27.4 (CH₃), 33.9 [C(CH₃)₂], 41.6, 44.8 (C-4 und C-6), 53.0, 53.1 (NCH₂), 67.0 (OCH₂), 120.1 (C-2), 121.8 (q, CF₃SO₃), 166.0 (C-3), 173.4 (C-1).

C₂₆H₃₈F₆N₂O₈S₃ (716.8) Ber. C 43.57 H 5.34 N 3.91
Gef. C 43.3 H 5.24 N 4.1

[3-(Diethylamino)-2-hexenyliden]diethylammonium-trifluormethansulfonat (**7a**): Die Lösung von 0.60 g (1.33 mmol) **1a**¹⁾ in 15 ml Dichlormethan wird mit 0.30 ml (2.89 mmol) Diethylamin versetzt. Nach 30 min extrahiert man mit 5 × 40 ml Wasser, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat und dampft sie bei 15 Torr ein. Der Rückstand wird in wenig Methanol gelöst. Man gibt Ether bis zur Trübung zu, filtriert und kühlt auf -78°C : 0.35 g (70%) blaßgelbes **7a** vom Schmp. $54-55^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): 1613 cm^{-1} (s), 1560 (s); 1260 , 1220 , 1145 , 1030 (alle s, CF_3SO_3 -Bereich).

$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (374.5) Ber. C 48.11 H 7.81 N 7.48
Gef. C 48.3 H 7.69 N 7.5

Umsetzung von **1b** mit Morpholin: Die auf 0°C gekühlte Lösung von 1.10 ml (6.47 mmol) TiF_4 in 20 ml Dichlormethan wird mit 1.18 g (6.45 mmol) 2-Methyl-1-morpholino-1-penten-3-on (siehe oben) versetzt. Nach 15 min gibt man 1.13 ml (13.0 mmol) Morpholin hinzu und rührt ohne Kühlung noch 20 min. Man arbeitet analog wie bei **7a** auf, nimmt den Rückstand in wenig Methanol auf und fällt durch Zugabe von Ether bei -78°C 0.30 g (14%) Dimorpholinomethylum-trifluormethansulfonat (**8**) als farbloses Pulver, Schmp. $173-174^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): 1680 cm^{-1} (s, C=N); 1270 , 1230 , 1150 , 1030 (alle s, CF_3SO_3 -Bereich). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 3.69$ (mc, 16H), 7.64 (s, 1H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (334.3) Ber. C 35.93 H 5.12 N 8.38
Gef. C 35.8 H 5.06 N 8.3

Im Filtrat befindet sich neben Resten von **8** 4-(2-Methyl-3-morpholino-2-pentenyliden)morpholinium-trifluormethansulfonat (**7b**), das jedoch nicht sauber isoliert werden konnte (NMR-Daten siehe Tab. 2).

4-(1-Methyl-3-morpholino-3-phenyl-2-propenyliden)morpholinium-trifluormethansulfonat (**7c**): Die Lösung von 1.10 g (2.14 mmol) **1h**¹⁾ in 35 ml Dichlormethan wird bei 0°C mit 0.19 ml (2.18 mmol) Morpholin versetzt. Nach 20 min kühlt man auf -60°C , gibt weitere 0.19 ml Morpholin zu und rührt noch 30 min bei dieser Temperatur. Man extrahiert mit 5 × 40 ml Wasser, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel bei 15 Torr. Der Rückstand wird in wenig Acetonitril gelöst; durch Zugabe von Ether bei -78°C fällt man 0.57 g (59%) **7c** als beiges Pulver vom Schmp. 133°C . — IR (KBr): 1545 cm^{-1} (s, br.); 1270 , 1235 , 1145 , 1035 (alle s, CF_3SO_3 -Bereich).

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (450.5) Ber. C 50.66 H 5.59 N 6.21
Gef. C 50.4 H 5.47 N 6.3

4-(1-Methyl-3-phenyl-3-pyridinio-2-propenyliden)morpholinium-bis(trifluormethansulfonat) (**9**): Die Lösung von 1.50 g (2.92 mmol) **1h**¹⁾ in 30 ml Acetonitril wird mit 0.24 ml (2.97 mmol) Pyridin versetzt. Nach 30 min gibt man Ether nach Maßgabe der Kristallisation zu und saugt den Niederschlag schnell ab. Man fällt aus Dichlormethan/Ether um und erhält 0.90 g (52%) **9** als farbloses, hydrolyseempfindliches Pulver vom Schmp. $158-159^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): 1670 cm^{-1} (sh), 1645 (m); 1275 , 1240 , 1170 , 1040 (alle s, CF_3SO_3 -Bereich). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 2.32$ (s, CH_3), $3.70-4.32$ (NCH_2 , OCH_2), $7.17-9.05$ (2-H, C_6H_5 , NC_5H_4).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_7\text{S}_2$ (592.5) Ber. C 42.57 H 3.74 N 4.73
Gef. C 42.7 H 4.01 N 4.6

Dienamine

[2,4-Diethyl-5-(1-pyrrolidinyl)-2,4-pentadienyliden]dimethylammonium-trifluormethansulfonat (**12**): Die Lösung von 3.16 g (12.57 mmol) 3-(Dimethylamino)-1,2-diphenyl-2-propen-1-on in 20 ml Dichlormethan wird mit 2.14 ml (12.59 mmol) TiF_4 versetzt. Nach 10 min gibt man 4.52 g (25.21 mmol) 1-(2-Ethyl-1,3-hexadienyl)pyrrolidin²⁴⁾ (**10**) in 25 ml Dichlormethan hinzu, überschichtet nach weiteren 30 min mit 30 ml Wasser und rührt 3 d. Man

extrahiert die organische Phase mit 5 × 30 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat, entfernt das Solvens bei 15 Torr und wäscht das zurückbleibende Öl mit 2 × 60 ml Ether. Nach Trocknen bei 0.01 Torr bleiben 3.19 g (66%) **12** als orangefarbenes Öl zurück, das sich nicht weiter reinigen ließ. — IR (Film): 1630 cm^{-1} (m), 1590 (m), 1525 (s); $1300-1250$ (s, br.), 1230 , 1165 , 1035 (CF_3SO_3 -Bereich). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.15$ und 1.17 (jeweils t, CH_2CH_3), 2.08 (mc, 4H, NCH_2CH_2), 2.51 (q, 4H, CH_2CH_3), 3.35 (s, 6H, NMe_2), 3.83 (mc, 4H, NCH_2), 7.10 (s, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.31 (s, 1H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (384.5) Ber. C 49.99 H 7.08 N 7.29
Gef. C 50.8 H 6.89 N 5.8

6-Benzoyl-2,4-diethyl-2,5-heptadienal (**14**): Die Lösung von 1.90 g (3.70 mmol) **1i**¹⁾ in 30 ml Dichlormethan wird mit 0.66 g (3.68 mmol) **10**²⁴⁾ versetzt. Nach 30 min gibt man 30 ml Wasser hinzu, rührt 5 h, extrahiert die organische Phase mit 3 × 30 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Solvens bei 15 Torr. Der Rückstand wird zur Entfernung polarer und polymerer Anteile an 50 g Kieselgel chromatographiert (Chloroform als Eluens), dann durch Chromatographie an einer Lobar-Fertigsäule (Fa. Merck, LiChroprep 60, $40-63\text{ }\mu\text{m}$, Chloroform als Eluens) weiter aufgetrennt. Als Hauptprodukt erhält man 0.13 g (13%) **14** als farbloses, relativ leicht zersetzliches Öl, das noch 0.1 Moläquiv. Chloroform enthält. — IR (Film): 1680 cm^{-1} (s), 1640 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.00$ und 1.08 (jeweils t, CH_2CH_3), 1.63 (q, 4- CH_2CH_3), 2.12 (d, $^3J = 1.3\text{ Hz}$, $=\text{CCH}_3$), 2.38 (q, 2- CH_2CH_3), $3.50-3.90$ (m, 4-H), 6.09 (dq, $^3J = 9.4\text{ Hz}$, $^4J = 1.3\text{ Hz}$, 5-H), 6.17 (d, $^3J = 9.4\text{ Hz}$, 3-H), $7.30-7.78$ (m, 5 H-aromat.), 9.40 (s, CHO).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2 \cdot 0.1\text{ CHCl}_3$ (282.3) Ber. C 77.00 H 7.90
Gef. C 76.2 H 7.76

[3-(Diethylamino)-4-ethyl-7-(trifluormethylsulfonyloxy)-2,4,6-decatrienyliden]diethylammonium-trifluormethansulfonat (**17a**): Die Lösung von 1.06 ml (6.24 mmol) TiF_4 in 30 ml Dichlormethan wird portionsweise mit 1.05 g (6.21 mmol) 1-(Diethylamino)-1-hexen-3-on²²⁾ versetzt. Nach 30 min kühlt man auf -15°C , gibt 0.88 ml (6.31 mmol) Triethylamin in 10 ml Dichlormethan zu, läßt auf Raumtemp. kommen, rührt 40 min und entfernt das Solvens bei 15 Torr. Das dunkelrote Öl wird in 15 ml Acetonitril gelöst. Zur Zerlegung des mitentstandenen Triethylammonium-triflats gibt man 70 ml 0.1 N NaOH hinzu, wobei sich ein Öl abscheidet. Man setzt noch 100 ml Wasser zu, extrahiert mit 4 × 40 ml Dichlormethan, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel bei 15 Torr. Der Rückstand wird mit Pentan und Ether gewaschen, dann bei 0.01 Torr getrocknet: 1.49 g (80%) **17a** (2:1-Isomerengemisch) als rotes Öl, das sich nicht weiter reinigen ließ. — IR (Film): 1610 cm^{-1} (s), 1540 (s), 1440 (m, $\text{CF}_3\text{SO}_2-\text{O}-\text{C}$), 1405 (s); $1235-1230$ (s, br.), 1210 (s, br.), 1145 (s, br.), 1028 (CF_3SO_3 -Bereich). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 0.83$ bis 1.33 (m, alle CH_3), 1.62 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.31 und 2.76 (jeweils q, Halbwertsbreite 3.2 Hz, 4- CH_2), 2.51 (t, Halbwertsbreite 2.7 Hz, 7- CH_2), 2.57 (t, Halbwertsbreite 2.1 Hz, 7- CH_2), $3.30-3.83$ (mehrere Quartetts, NCH_2); 5.39 und 7.35 bzw. 5.39 und 7.36 (zwei AX-Systeme mit $J_{\text{AX}} = 12.1\text{ Hz}$, 2-H und 1-H); 6.15 und 6.49 (Halbwertsbreite 2.7 Hz) bzw. 6.17 und 6.54 (Halbwertsbreite 2.1 Hz) (zwei AB-Systeme mit $J_{\text{AB}} = 11.4\text{ Hz}$, 5-H und 6-H). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN , rel. zu C_6F_6): $\delta = 85.3$ (CF_3SO_3^-), 89.1 und 90.4 (kovales CF_3SO_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (602.7) Ber. C 43.85 H 6.02 N 4.65
Gef. C 44.6 H 6.08 N 4.8

4-[2,4,6-Trimethyl-3-morpholino-7-(trifluormethylsulfonyloxy)-2,4,6-nonatrienyliden]morpholinium-trifluormethansulfonat (**17b**): Die auf 0°C gekühlte Lösung von 0.42 ml (2.47 mmol) TiF_4 in 20 ml Dichlormethan wird portionsweise mit 0.45 g (2.46 mmol) 2-

Methyl-1-morpholino-1-penten-3-on (siehe oben) versetzt. Nach 10 min gibt man 0.35 ml (2.51 mmol) Triethylamin zu, rührt 20 min ohne Kühlung, füllt mit Dichlormethan auf 60 ml auf, extrahiert mit 8 × 25 ml Wasser, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat und entfernt das Solvens bei 15 Torr. Der Rückstand wird mit Pentan und Ether gewaschen und bei 0.01 Torr getrocknet: 0.49 g (61%) gelbes klebriges **17b** (4:1-Isomerengemisch) als Monohydrat. — IR (KBr): 3680–3200 cm⁻¹ (br., OH), 1600 (s), 1503 (s), 1435 (s, CF₃SO₂–O–C), 1405 (s), 1318 (s); 1280–1200 (br.), 1150, 1112, 1028 (alle s, CF₃SO₃-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): Isomeres I (80%): δ = 1.11 (t, CH₂CH₃), 2.36 (q, CH₂CH₃), 6.35 (s, Halbwertsbreite 3.0 Hz, 5-H), 7.38 (s, 1-H). Isomeres II (20%): δ = 1.17 (t, CH₂CH₃), 2.50 (q, CH₂CH₃), 6.30 (s, verbreitert, 5-H), 7.30 (s, 1-H). Gemeinsame Signale: δ = 1.93, 1.94 und 2.04 (jeweils s, CH₃), 3.80 („s“, NCH₂ und OCH₂). — ¹⁹F-NMR (CD₃CN, rel. zu C₆F₆): δ = 85.1 (CF₃SO₂⁻), 88.4, 88.5 (≈ 4:1, kovalentes CF₃SO₃).

C₂₂H₃₂F₆N₂O₈S₂·H₂O (648.6) Ber. C 40.74 H 5.24 N 4.32
Gef. C 40.9 H 5.15 N 4.4

2,4,6-Trimethyl-3-morpholino-7-(trifluormethylsulfonyloxy)-2,4,6-nonatrienal (**18**): 2.83 g (4.4 mmol) **17b**·H₂O wird in 110 ml 0.2 N NaOH suspendiert. Nach 90 min extrahiert man mit 6 × 40 ml Ether, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat, entfernt das Solvens bei 15 Torr und trennt den Rückstand an Kieselgel auf (Ether und Aceton als Eluenzien): 1.52 g (55%) **18** als gelb-braunes Öl, das sich nicht weiter reinigen ließ (ca. 6:1-Isomerengemisch). — IR (Film): 1630 cm⁻¹ (C=O), 1545 (s), 1408 (s, br., CF₃SO₂–O–C), 1300 (s); 1280, 1255, 1140, 1029 (alle s, CF₃SO₃-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): Isomeres I (ca. 85%): δ = 1.15 (t, CH₂CH₃), 2.37 (q, CH₂CH₃), 6.05 (s, Halbwertsbreite 3.3 Hz, 5-H), 9.36 (s, CHO). Isomeres II (ca. 15%): δ = 1.19 (t), 2.57 (q), 6.10 (s, verbreitert), 9.31 (s). Gemeinsame Signale: δ = 1.90, 1.91, 1.94 (jeweils s, CH₃), 3.36 und 3.77 (AA'BB', NCH₂ und OCH₂). — ¹⁹F-NMR (CD₃CN, rel. zu C₆F₆): δ = 86.9, 87.0.

C₁₇H₂₄F₃NO₅S (411.4) Ber. C 49.63 H 5.88 N 3.40
Gef. C 49.4 H 6.05 N 3.4

CAS-Registry-Nummern

1a: 109123-36-6 / **1f**: 109123-30-0 / **1g**: 105787-38-0 / **1h**: 109123-43-5 / **1i**: 105787-36-8 / (**Z**)-**2a**: 109123-16-2 / (**E**)-**2a**: 109123-17-3 / (**Z**)-**2b**: 109123-18-4 / (**E**)-**2b**: 109123-19-5 / (**Z**)-**2c**: 109123-20-8 / (**E**)-**2c**: 109123-21-9 / **2d**: 109123-22-0 / **2e**: 109123-23-1 / **4A**: 109123-26-4 / **4B**: 109123-28-6 / **5**: 70134-06-4 / **6**: 109123-32-2 / **7a**: 109123-34-4 / **7b**: 109123-39-9 / **7c**: 109123-41-3 / **8**: 109123-37-7 / **9**: 109123-45-7 / **10**: 32362-45-1 / **12**: 109150-60-9 / **14**: 109123-46-8 / **17a**: 109123-48-0 / **17b**: 109123-50-4 / **18**: 109123-51-5 / (CF₃SO₂)₂O: 358-23-6 / Et₃NCH=CHCO₂Pr: 19313-19-0 / PhCOCH(Ph)=CHNMe₂: 17059-74-4 / HOCH=C(Me)COEt: 50421-81-3 / Morpholin: 110-91-8 / 2-Methyl-1-morpholino-1-penten-3-on: 109123-24-2 / 2-(Piperidinomethylen)-1-cyclohexanon:

6135-20-2 / 6-Methyl-2-(piperidinomethylen)-1-cyclohexanon: 100522-23-4

- ¹⁾ B. Singer, G. Maas, *Chem. Ber.* **120** (1987) 485.
- ²⁾ ^{2a)} J. Liebscher, H. Hartmann, *Synthesis* **1979**, 241. — ^{2b)} V. A. Usov, L. V. Timokhina, M. G. Voronkov, *Russ. Chem. Rev.* **55** (1986) 1003.
- ³⁾ P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Synthesis* **1982**, 85.
- ⁴⁾ Die 3-Trifloxypropeniminium-Salze **1a**, **b** liegen laut ¹H-NMR-Spektren bereits als Konfigurationsisomere bezüglich der partiellen C-2,C-3-Doppelbindung vor, während **1c** isomerenrein die E(1,2),E(2,3)-Konfiguration hat; siehe Lit.^{1,5)}
- ⁵⁾ B. Singer, *Dissertation*, Univ. Kaiserlautern, 1987.
- ⁶⁾ S. Sternhell, *Q. Rev. Chem. Soc.* **23** (1969) 236.
- ⁷⁾ ^{7a)} J. M. F. Gagan, A. G. Lane, D. Lloyd, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 2484. — ^{7b)} C. M. Beaton, N. B. Chapman, K. Clarke, J. M. Willis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 2355.
- ⁸⁾ Die Konfigurationszuordnung an der C-2, C-3-Bindung beruht auf dem Vergleich mit **1a**, wo ebenfalls ³J(1-H,2-H) für das E(2,3)-konfigurierte Isomere größer ist als für das Z(2,3)-Isomere, siehe Lit.¹⁾
- ⁹⁾ N. J. Leonard, J. A. Adamcik, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 595.
- ¹⁰⁾ L. V. Timokhina, V. A. Usov, Y. S. Tsetlin, O. E. Tsetlina, M. G. Voronkov, *Zh. Org. Khim.* **15** (1979) 82; engl. 73.
- ¹¹⁾ ^{11a)} D. Lloyd, H. McNab, *Angew. Chem.* **88** (1976) 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 459. — ^{11b)} D. Bürgi, A. Sterchi, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **60** (1977) 2195. — ^{11c)} R. Radeglia, G. Engelhardt, E. Lippmaa, T. Pehk, K.-D. Nolte, S. Dähne, *Org. Magn. Reson.* **4** (1972) 571.
- ¹²⁾ A. Bovey, *NMR Data Tables for Organic Compounds*, Vol. I, S. 95, Interscience Publishers, New York, London, Sidney 1967.
- ¹³⁾ J. Liebscher, H. Hartmann, *J. Prakt. Chem.* **318** (1976) 705.
- ¹⁴⁾ E. Kujath, *Dissertation*, Univ. München, 1983.
- ¹⁵⁾ G. Maas, B. Singer, P. Wald, in Vorbereitung.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} L. Velluz, G. Nominé, R. Bucourt, A. Pierdet, P. Dufay, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 127. — ^{16b)} G. Stork, G. Birnbaum, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 313. — ^{16c)} M. Julia, S. Julia, C. Jeanmart, M. Langlois, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 2243. — ^{16d)} U. K. Pandit, W. A. Z. Voorspuij, P. Houdewind, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1997. — ^{16e)} M. E. Kuehne, G. DiVincenzo, *J. Org. Chem.* **37** (1978) 1023.
- ¹⁷⁾ B. B. Millward, *J. Chem. Soc.* **1960**, 26.
- ¹⁸⁾ ^{18a)} A. G. Cook, *Enamines: Synthesis, Structure, and Reactions*, Marcel Dekker, New York 1969. — ^{18b)} G. Pitacco, E. Valentin, in *The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and their Derivatives* (S. Patai, Ed.), Part 1, S. 623 ff., Wiley, Chichester 1982. — ^{18c)} P. Houdewind, J. C. Lapiere Armande, U. K. Pandit, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 591.
- ¹⁹⁾ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 2. Aufl., S. 226, Thieme, Stuttgart 1979.
- ²⁰⁾ P. J. Stang, T. E. Dueber, *Org. Synth.* **54** (1974) 79.
- ²¹⁾ Analog zu: E. Benary, H. Meyer, K. Charisius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **59** (1926) 108.
- ²²⁾ K. Bowden, E. A. Braude, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1946**, 45.
- ²³⁾ T. Cuvigny, H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1960**, 515.
- ²⁴⁾ G. Opitz, W. Merz, *Liebigs Ann. Chem.* **652** (1962) 139.

[119/87]