

Christian Jutz, Werner Müller und Ernst Müller

Über die Vilsmeier-Formylierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 24. Februar 1966)

Die Lokalisationsenergien L_r^+ einer Anzahl konjugierter Polyene weisen auf ihre leichte Substituierbarkeit durch Vilsmeier-Komplexe hin. Bei Kohlenwasserstoffen mit dem System des 2-Vinyl-butadiens-(1.3) und 2-Phenyl-butadiens-(1.3) gelingt Monoformylierung zu Imoniumsalzen. Isobutylen wird fünffach zu einem gelben Triktion substituiert, beim 2-Phenyl-propen konnten die Salze der Mono- und Triformylierung isoliert werden.

Die Aktivierungsenergie des elektrophilen Primärschrittes der aromatischen Substitution ist angenähert proportional der Differenz von Freier Energie des Aromaten und der kationischen Zwischenstufe, des sog. σ -Komplexes¹⁾. Sie steht daher auch in guter Korrelation zum Unterschied der π -Elektronenenergien von Ausgangssystem, M , und des um das Kohlenstoffatom r und zwei Elektronen ärmeren Kations, M_r^+ . Durch HMO-Rechnung kann diese kationische Lokalisationsenergie²⁾, $L_r^+ = M - M_r^+$, für Kohlenwasserstoffe als Reaktivitätsindex leicht ermittelt werden.

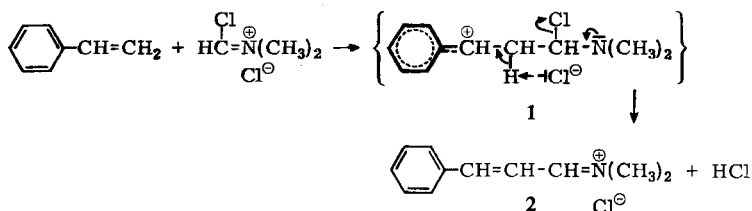
Als Reaktivitätsindizes beziehen sich L_r^+ -Werte konjugierter Nichtaromaten im allgemeinen auf das intermediär bei elektrophilen Additionen gebildete Primärkation anstelle des σ -Komplexes, und sollten vergleichende Aussagen über die Reaktivität von Aromaten und Nichtaromaten gegenüber elektrophilen Reaktionspartnern, u. a. auch dem Proton, gestatten.

Die Vilsmeier-Formylierung³⁾ verläuft als elektrophile Substitution ebenfalls über solche Primärkationen. So führt z. B. die Einwirkung von Dimethylimonio-methylchlorid-chlorid (DMF-Chlorid) auf Styrol zum Kation **1** (mit Benzyl-System als M_r^+ , fett gedruckt). Unter Assistenz des freien Elektronenpaares am Stickstoff wird nun aus **1** Chlorwasserstoff unter Bildung des resonanzstabilisierten Imoniumions **2** eliminiert, und nicht, wie vergleichsweise bei der Bromaddition, ein nucleophiles Teilchen aufgenommen.

1) C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, S. 221, Cornell University Press, Ithaca, New York 1953; R. O. C. Norman und R. Taylor, Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds, Elsevier, Amsterdam, London, New York 1965.

2) R. D. Brown, Quart. Reviews 6, 63 (1952); G. W. Wheland, J. Amer. chem. Soc. 64, 900 (1942); A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, S. 335, John Wiley, New York, London 1961.

3) A. Vilsmeier und A. Haack, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 119 (1927); A. Vilsmeier, Chemiker-Ztg. 75, 133 (1951); Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VII/1, S. 29, Georg Thieme, Stuttgart 1954.



In diesem Verhalten (1 → 2) unterscheiden sich Vilsmeier-Agentien grundlegend von anderen elektrophilen Reaktionspartnern beim Angriff auf olefinische Doppelbindungen.

In Tab. 1 wurden L_r^+ -Werte für eine Reihe Kohlenwasserstoffe errechnet⁴⁾, bei denen, mit Ausnahme von Benzol, die Elektrophilie des Vilsmeier-Reagens ausreicht, um zur Substitution zu führen.

Tab. 1. Lokalisationsenergien L_r^+ von Kohlenwasserstoffen

Nr.	System M	Kation M_r^+	L_r^+
1	Benzol	Pentadienyl	2.5259
2	Pyren	1-Vinyl-phenalenylyl	2.1899
3	1.2-Benzopyren *)	1-Phenyl-phenalenylyl	1.9607
4	Anthracen	Diphenylmethyl	2.0132
5	1.2-Benzanthracen	Phenyl-naphthyl-(2)-methyl	2.1008
6	Tetracen	Phenyl-naphthyl-(2)-methyl	1.9304
7	Styrol (Inden)	Benzyl	1.7037
8	1.1-Diphenyl-äthylen	Diphenylmethyl	1.5141
9	2-Phenyl-butadien-(1.3)	Cinnamyl	1.4727
10	Azulen	Vinylpropyl	1.9244
11	Butadien-(1.3) (Cyclopentadien)	Allyl	1.6437
12	Hexatrien-(1.3.5)	Pentadienyl	1.5238
13	2-Vinyl-butadien-(1.3)	Pentadienyl	1.4349
14	2-Vinyl-hexatrien-(1.3.5)	Trivinylmethyl	1.4459

*) Bezifferung nach dem Patterson-System, I.U.P.A.C., 18. Konferenz.

Nach Vilsmeier substituiert wurden bisher: Pyren⁵⁾, 1.2-Benzopyren⁶⁾, Anthracen⁷⁾, 1.2-Benzanthracen⁸⁾, Tetracen⁹⁾, Styrol¹⁰⁾, 1.1-Diphenyl-äthylen¹⁰⁾, Inden¹¹⁾, Phe-

4) Errechnet mit den Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations, A. Streitwieser jr. und J. I. Brauman, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt 1965.

5) H. Vollmann, H. Becker, M. Corell und H. Streeck, Liebigs Ann. Chem. **531**, 1 (1937), und zwar S. 107.

6) L. F. Fieser und E. B. Hershberg, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2547 (1938).

7) J. H. Wood und R. W. Bost, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1722 (1937); L. F. Fieser, J. L. Hartwell und J. E. Jones, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, S. 98, John Wiley and Sons, New York 1955.

8) L. F. Fieser und J. L. Hartwell, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2555 (1938).

9) L. F. Fieser und J. E. Jones, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1666 (1942).

10) H. Lorenz und R. Wizinger, Helv. chim. Acta **28**, 6000 (1945).

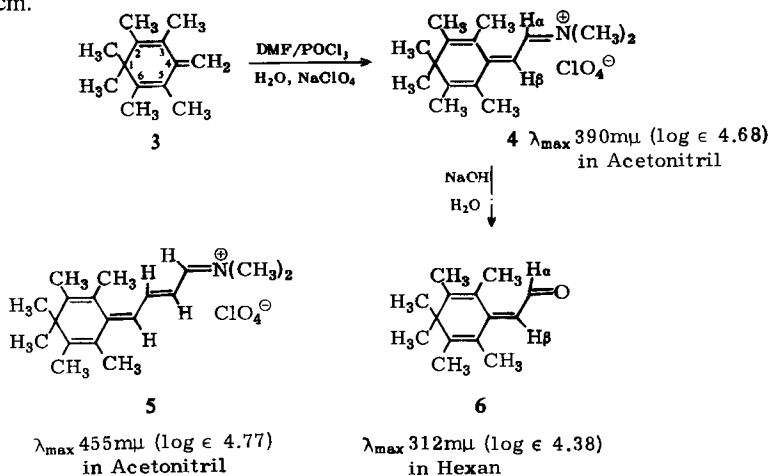
11) Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. **30**, 2783 (1965).

nylacetylen¹²⁾, Azulen¹³⁾, Heptafulven und Benzheptafulvene¹⁴⁾, Cyclopentadien¹⁵⁾ und 6,6-Diphenyl-fulven^{15,16)}. Die in dieser Aufstellung nicht enthaltenen Polyene lassen nach ihren L_T^+ -Werten Substituierbarkeit durch Vilsmeier-Reagentien ebenfalls erwarten, falls das entstehende Primärkation nicht sehr rasch mit gleichzeitig anwesendem Kohlenwasserstoff polymerisierend abreagiert.

Formylierung von Polyenen

a) 1.1.2.3.5.6-Hexamethyl-4-methylen-cyclohexadien-(2.5) (3)

Das System des 2-Vinyl-butadiens-(1.3) mit dem niedrigsten L_T^+ -Wert der Tabelle liegt nun gerade im 1.1.2.3.5.6-Hexamethyl-4-methylen-cyclohexadien-(2.5) (3), einem auffallend basischen Kohlenwasserstoff, vor, dessen korrespondierende Säure, das Heptamethylbenzenonium-Kation, als Tetrachloroaluminat bei der erschöpfenden Friedel-Crafts-Methylierung von Benzol und Methylbenzolen anfällt¹⁷⁾. In der Tat wird 3 beim Eintragen in Dimethylformamid-Phosphoroxychlorid außerordentlich rasch zu dem gelben Imonium-Kation 4 substituiert, das wir aus seiner wäßrigen Lösung fast quantitativ als kristallines Perchlorat ausfällen konnten. Mit Methylformanilid-Phosphoroxychlorid und 3 erhielten wir die entsprechende Methyl-phenylimonium-Verbindung. Die alkalische Hydrolyse des stabilen Salzes 4 lieferte dem empfindlichen Aldehyd 6 mit der abnorm niederfrequenten Carbonylbande $\nu_{C=O}$ 1630/cm.



¹²⁾ W. Ziegenbein und W. Franke, *Angew. Chem.* **71**, 573 (1959); *Chem. Werke Hüls*, Dtsch. Bundes-Pat. 1071 684 (1959), C. A. **55**, 16488 (1961); Y. V. Qiang, P. Cadiot und A. Willemart, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **248**, 2356 (1959).

¹³⁾ K. Hafner und C. Bernhard, *Angew. Chem.* **69**, 533 (1957); W. Treibs, A. Hiebsch und H.-J. Neupert, *Naturwissenschaften* **44**, 352 (1957).

¹⁴⁾ Ch. Jutz, *Chem. Ber.* **97**, 2050 (1964).

¹⁵⁾ Z. Arnold, *Collect. Czechoslov. chem. Commun.* **25**, 1313 (1960); K. Hafner und K. H. Vöpel, *Angew. Chem.* **71**, 672 (1959); K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss und C. König, *Liebigs Ann. Chem.* **666**, 52 (1963).

¹⁶⁾ K. Hafner, *Angew. Chem.* **72**, 574 (1960).

¹⁷⁾ W. von E. Doering, M. Saunders, H. G. Boyton, H. W. Earhart, E. F. Wudley, W. R. Edwards und G. Laber, *Tetrahedron* [London] **4**, 178 (1958).

Mit β -Dimethylamino-acrolein und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig Schwefelsäure ließ sich **3** in Eisessiglösung auch noch zum vinylogenen Kation **5** substituieren, das in 87-proz. Ausbeute als Perchlorat isoliert wurde¹⁸⁾.

NMR-Spektren

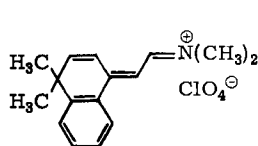
Sind im Kohlenwasserstoff **3** mit seinen drei Singulets der rel. Flächenintensitäten 3 : 6 : 1 die allylständigen Protonen der Methylgruppen in Stellung 2, 3, 5 und 6 noch äquivalent und bilden ein einziges Signal (8.20 τ), so kommt es durch die Substitution in **4** und **6** und die Anisotropie des Doppelbindungssystems zur Aufspaltung der Signale dieser Protonen. In **4** sind die 6 Protonen der 2- und 6-Methylgruppe in einem Singulett (8.00 τ) vereinigt, überlagert vom Signal der 3 Protonen der 5-Methylgruppe (bei geringer Auflösung nicht mehr sichtbar) mit 7.97 τ . Davon getrennt finden sich die Protonen der 3-Methylgruppe (3H) (7.75 τ) in einem Singulett. Ähnlich sind im Aldehyd **6** die neun Protonen der 2-, 5- und 6-Methylgruppe in dem verbreiterten Singulett (8.13 τ) enthalten und getrennt davon die drei Protonen der 3-Methylgruppe (7.85 τ) in einem Singulett. Die Vinylprotonen bilden in **3** ein Singulett (2H), 5.23 τ , in **4** und **6** ein AX-System mit je zwei Dubletts der Kopplung $J_{\alpha\beta}$ 11.5 Hz bzw. 8.0 Hz mit den chemischen Verschiebungen H_α 1.53 τ und H_β 4.00 τ in **4** und H_α 0.02 τ (Aldehydproton) und H_β 4.37 τ in **6**. Die geminalen 1.1-Methylgruppen (6H) erscheinen in allen Verbindungen als Singulett, bei **3** mit 8.93 τ , bei **4** mit 8.83 τ und bei **6** mit 8.87 τ . Im Spektrum von **4** erzeugen die zwei *N*-Methylgruppen zusätzlich noch zwei Singulets, 6.33 τ und 6.52 τ .

Tab. 2. NMR-Spektren der Verbindungen **3**, **4** und **6** (**3** und **6** in CCl_4 , **4** in CDCl_3 mit TMS als internem Standard). Chemische Verschiebungen in τ , Kopplungen in Hz

Verb.	Methylgruppen in				Vinylprotonen		$J_{\alpha\beta}$	
	1.1-	2-/6-	5-	3-	H_β	H_α		
3	8.93	8.20	8.20	8.20	5.23 (2H)			$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
4	8.83	8.00	7.97	7.75	4.00	1.53	11.5	6.52/6.33
6	8.87	8.13	8.13	7.85	4.37	0.02	8.0	

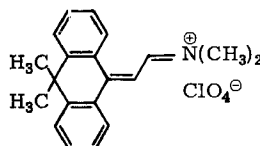
b) 1.1-Dimethyl-4-methylen-1.4-dihydro-naphthalin und 9.9-Dimethyl-10-methylen-9.10-dihydro-anthracen

1.1-Dimethyl-4-methylen-1.4-dihydro-naphthalin¹⁹⁾ mit dem Konjugationssystem des 2-Phenyl-butadiens-(1.3) und 9.9-Dimethyl-10-methylen-9.10-dihydro-anthra-



7

λ_{max} 370 m μ (log ϵ 4.60)
in Acetonitril



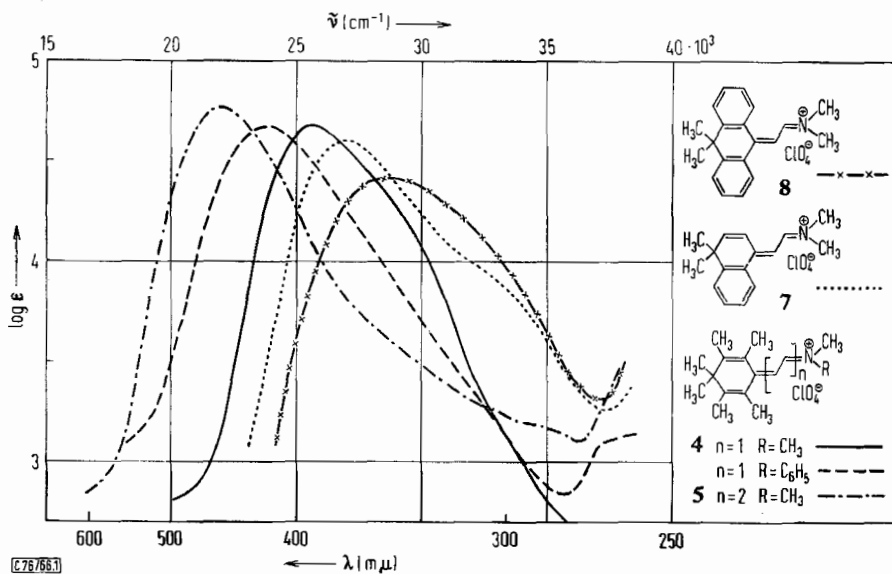
8

λ_{max} 350 m μ (log ϵ 4.42)
in Acetonitril

¹⁸⁾ Ch. Jutz, Chem. Ber. **91**, 850 (1958).

¹⁹⁾ R. T. Arnold, J. S. Buckley jr. und J. Richter, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2322 (1947); G. Wittig, H. G. Reppe und Th. Eicher, Liebigs Ann. Chem. **643**, 47 (1961).

cen²⁰⁾, dem 1.1-Diphenyl-äthylen entsprechend, ließen sich ohne Schwierigkeiten zu den Salzen **7** und **8** formylieren und ermöglichten das Studium der Wirkung von Benzanellierung an das π -Elektronensystem des Kations **4** auf die UV-Absorption (Abbild. 1).



Abbild. 1. Spektren von

- 4-Dimethylimonioäthyliden-1.1.2.3.5.6-hexamethyl-cyclohexadien-(2.5)-perchlorat (**4**),
 --- 4-Methylphenylimonioäthyliden-1.1.2.3.5.6-hexamethyl-cyclohexadien-(2.5)-perchlorat,
 - · - · - 4-[4-Dimethylimonio-buten-(2)-yliden]-1.1.2.3.5.6-hexamethyl-cyclohexadien-(2.5)-perchlorat (**5**),
 · · · · · 4-Dimethylimonioäthyliden-1.1-dimethyl-1.4-dihydro-naphthalin-perchlorat (**7**) und
 - x - x - 10-Dimethylimonioäthyliden-9.9-dimethyl-9.10-dihydro-anthracen-perchlorat (**8**) in Acetonitril

Die Imonium-Kationen **4**, **5**, **7** und **8** können als „halbe Azacyanin“-Ionen aufgefaßt werden. Das konjugierte π -System fungiert gegenüber dem vorwiegend kationischen Imonium-Stickstoff als Donor. Eine Erniedrigung der Ionisierungsenergie desselben durch Verlängerung der konjugierten Kette hat eine bathochrome Wirkung, Benzanellierung wirkt durch Erhöhung der Ionisierungsenergie des Donorteiles hypsochrom auf die Lage des langwelligeren Hauptmaximums.

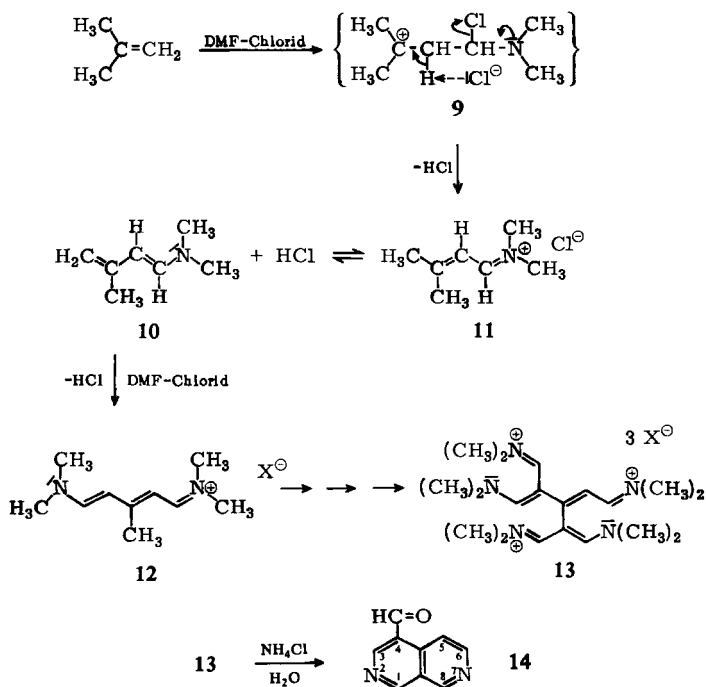
Im IR-Spektrum aller dieser Salze findet sich die kräftige C=N-Schwingung, $\nu_{C=N}$, im Bereich von 1630 bis 1640/cm.

c) Isobutylen und 2-Phenyl-propen

Bei der Betrachtung der Lokalisationsenergie, L_r^+ , blieb die Wirkung der Alkylsubstituenten in Aromaten und Olefinen unberücksichtigt. Die Reaktivität einfacher Olefine kann aber durch den induktiven Effekt von Methylgruppen ganz erheblich

²⁰⁾ D. J. Curtin und W. H. Richardson, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4726 (1959).

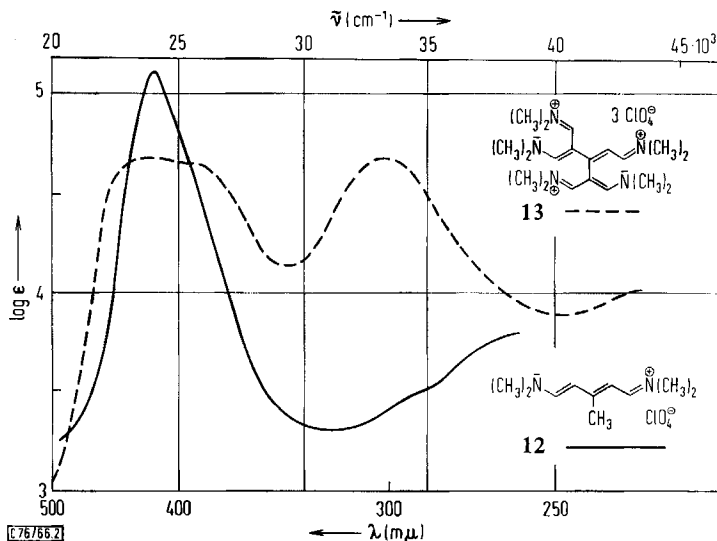
gegenüber elektrophilen Partnern gesteigert werden, wie die folgenden Befunde belegen. Bei Einwirkung einer Lösung von DMF-Chlorid in Dichloräthan auf Isobutylen beobachtet man schon bei Raumtemperatur eine zitronengelbe Färbung der Reaktionslösung. Nach Erwärmen entweicht Chlorwasserstoff und ein gelbes Triktion 13 konnte schließlich in Form des gut kristallisierenden Perchlorates in ca. 72-proz. Ausbeute isoliert werden. Das aus DMF-Chlorid und Isobutylen entstehende Primärkation 9 bildet unter Chlorwasserstoff-Eliminierung das Imonium-Ion 11, das als korrespondierende Säure des Dienamins 10 sofort weitersubstituiert wird. Wir hatten ursprünglich gehofft, das gelbe *meso*-Methyl-pentamethin-Salz 12 als Produkt der zweifachen Formylierung zu fassen. Wie eigene Versuche aber zeigten und kürzlich von Arnold²¹⁾ beschrieben wurde, wird auch authentisches Salz 12 unter den angewandten Reaktionsbedingungen rasch zum gleichen, gelben Triktion 13 formyliert.



Die Struktur von 13 konnte durch Ringschluß zum 2,7-Naphthyridin-aldehyd-(4) (14)²¹⁾, einer wasserlöslichen, gut sublimierenden Substanz vom Schmp. 215–216°, gesichert werden. In Bestätigung dazu zeigt das NMR-Spektrum von 14 (in Dimethylsulfoxyd mit TMS als internem Standard) das Singulett des Aldehydprotons, $\tau -0.37$ (1H). Die folgenden drei Singulets in der Reihenfolge abnehmender Verschiebung, $\tau 0.27$ (1H), $\tau 0.40$ (1H), $\tau 0.77$ (1H), ordnen wir den Ringprotonen in 1-, 3- und 8-Stellung zu. Die Protonen 5 und 6 bilden als AB-System ein Quartett mit der Kopplung J_{AB} 6.0 Hz und $\Delta\nu_{AB}$ 8 Hz (berechnet), so daß sich die chemischen Verschiebungen ergeben, H-6 1.09 τ und H-5 1.22 τ .

²¹⁾ Z. Arnold und A. Holy, Collect. czechoslov. chem. Commun. 28, 2040 (1963).

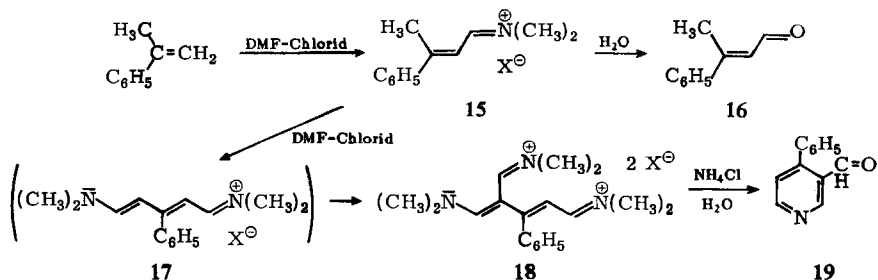
Das Farbkation **13** enthält ein recht komplex gekreuztes Konjugationssystem, in welchem der Chromophor eines Penta- und Tri-methincyanins mehrfach enthalten ist. Tatsächlich zeigt das UV-Spektrum (Abbild. 2) mit einer breiten Absorptionsbande bei 418 m μ (log ϵ 4.67) und 302.5 m μ (log ϵ 4.66) die einfachen Azacyaninkationen²²⁾ — Trimethin: 312.5 m μ (log ϵ 4.81); Pentamethin: 416 m μ (log ϵ 5.07) — entsprechenden Elektronenanregungen.



Abbild. 2. Spektren von

— 1-Dimethylamino-5-dimethylimonio-3-methyl-pentadien-(1.3)-perchlorat (**12**) und
 - - - 1-Dimethylamino-5-dimethylimonio-2-dimethylimonomethyl-3-[β -dimethylamino- β' -dimethylimonio-isopropenyl]-pentadien-(1.3)-tripperchlorat (**13**) in Acetonitril

Während die Formylierung des Isobutylens ausschließlich und nur zum Triktion **13** führt, gelang beim verwandten 2-Phenyl-propen je nach dem Mengenverhältnis der Reaktanten und der Reaktionstemperatur die Isolierung eines Monofomylierungsproduktes **15** und eines Trifomylierungsproduktes **18**, der Endstufe der Reaktion, in Form der kristallinen Perchlorate (X = ClO₄). Das intermediär auftretende Pentamethinsalz **17** konnte jedoch in keinem Fall gefaßt werden.

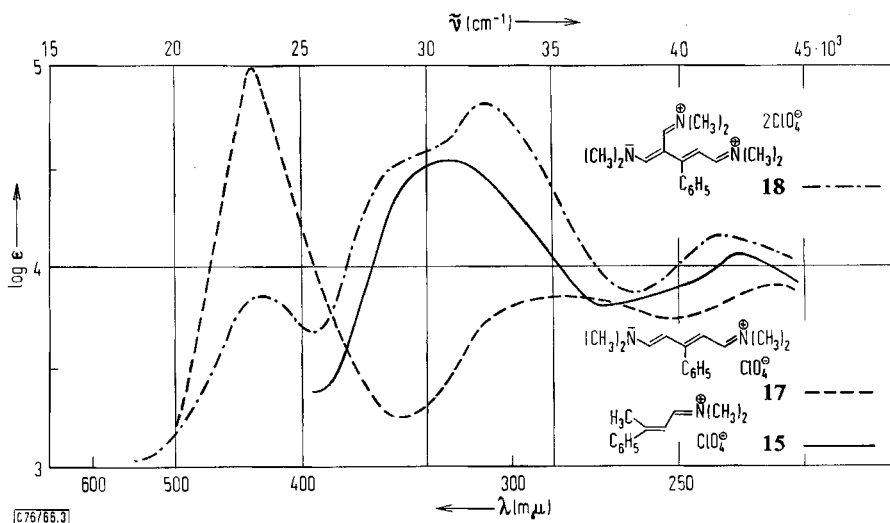


²²⁾ S. S. Malhotra und M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1960, 3812.

Das Perchloratsalz aus einem Formylierungsansatz mit dem Molverhältnis DMF-Chlorid/Phenylpropen (2:1) und der Reaktionstemperatur bis 60° lieferte bei der anschließenden Wasserdampfdestillation 75% an eingesetztem Kohlenwasserstoff als β -Methyl-zimtaldehyd (**16**) und 7% des Perchlorates **18**, bestand also weitgehend aus dem Monoperchlorat **15**, wie auch der Vergleich der IR-Spektren von reinem, aus **16** dargestelltem Imoniumperchlorat **15**²³⁾ bewies. Bei einer Reaktionstemperatur von 80–100° und dem Molverhältnis DMF-Chlorid/Phenylpropen (4:1) konnte das Diperchlorat **18** in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Zum Strukturbeleg wurde **18** mit Ammoniumchloridlösung erhitzt, wobei sich ein zähes, dunkles Öl abschied. Kristallin erhalten werden konnte schließlich das Hydroperchlorat desselben. Die Analyse stimmt auf das Hydroperchlorat von **19**, und das IR-Spektrum zeigt intensive Absorptionen bei 1706/cm, $\nu_{C=O}$ der Aldehydgruppe, und 1645/cm, $\nu_{C=N}$ des Ringstickstoffs.

Wie das Triktion **13** enthält auch **18** ein gekreuzt konjugiertes System mit dem Chromophor eines Tri- und Penta-methinazacyanins. Zum Vergleich wurde in Abbild. 3 auch das UV-Spektrum des Pentamethincyanins **17** aufgenommen. **18**-Perchlorat zeigt bei λ_{\max} 432 m μ ($\log \epsilon$ 3.85) ein Maximum und bei λ_{\max} 308 m μ ($\log \epsilon$ 4.81) eine Absorption mit Schulter. Die Hauptabsorptionen von **15**-Perchlorat sind: λ_{\max} 326 m μ ($\log \epsilon$ 4.53) und von **17**-Perchlorat: λ_{\max} 432 m μ ($\log \epsilon$ 4.99).



Abbild. 3. Spektren von
 — 1-Dimethylimonio-3-phenyl-buten-(2)-perchlorat (**15**),
 - - - 1-Dimethylamino-5-dimethylimonio-3-phenyl-pentadien-(1.3)-perchlorat (**17**) und
 - · - · 1-Dimethylamino-5-dimethylimonio-2-dimethylimoniomethyl-3-phenyl-pentadien-(1.3)-diperchlorat (**18**) in Acetonitril

Versuche, ebenso auch Propen, Cyclohexen und 1-Phenyl-cyclohexen-(1) mit DMF-Chlorid zu formylieren, blieben ohne Erfolg.

²³⁾ N. J. Leonard und J. V. Paukstelis, J. org. Chemistry **28**, 3021 (1963).

Über Umsetzungen der Imoniumsalse 4, 5, 7 und 8 mit CH-aciden Verbindungen wird in Kürze berichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir für die Förderung der Arbeit besonderen Dank. Des weiteren danken wir der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG für eine Forschungsspende anlässlich ihres 100jährigen Jubiläums.

Beschreibung der Versuche

4-Dimethylimonoäthyliden-1.1.2.3.5.6-hexamethyl-cyclohexadien-(2.5)-perchlorat (4): 140 g reines *1.1.2.3.5.6-Hexamethyl-4-methylen-cyclohexadien-(2.5) (3)* wurden in Anlehnung an *W. von E. Doering*¹⁷⁾ aus 220 g Mesitylen und 200 g Aluminiumchlorid gewonnen. Der Kohlenwasserstoff zeigt Sdp.₁₂ 120–123°, Schmp. 47°, und ist unter Reinstickstoff bei –20° unbegrenzt haltbar. An der Luft tritt in wenigen Tagen Zersetzung ein.

Zur gekühlten Mischung von 20 ccm *Dimethylformamid* und 4.5 ccm *POCl₃* (50 mMol) gab man 9.0 g **3** (50 mMol), wobei sich der Ansatz sofort rotorange färbte, und erwärmte dann noch 10 Min. auf 50°. Nach Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Eis wurde eine wäbr. *Natriumperchlorat*-Lösung zugefügt und das *Imoniumsals* **4** abgesaugt. Aus Äthanol 15.0 g (92%) gelbe Nadeln vom Schmp. 146° (Zers.).

$C_{16}H_{26}NClO_4$ (331.9) Ber. C 57.90 H 7.90 N 4.22 Gef. C 57.87 H 7.89 N 3.90

4-Methylphenylimonoäthyliden-1.1.2.3.5.6-hexamethyl-cyclohexadien-(2.5)-perchlorat: Zu 7.2 g *N-Methyl-formanilid* in 20 ccm Benzol wurden unter Eiskühlung 4.5 ccm *POCl₃* getropft und nach 20 Min. Rühren bei Raumtemp. 8.8 g **3** eingetragen. Die Mischung wurde 10 Min. auf 60° erwärmt, dann das Benzol unter vermindertem Druck abdestilliert und das zurückbleibende Öl in Methanol gelöst. Beim Zufügen wäbr. *Natriumperchlorat*-Lösung fielen 4.5 g (25%) des *Imoniumsalzes* in ziegelroten Kristallen aus. Aus Äthanol/Äther Schmp. 146° (Zers.).

$C_{21}H_{28}NClO_4$ (393.9) Ber. C 64.03 H 7.17 N 3.56 Gef. C 64.40 H 7.36 N 3.41

UV: λ_{max} 421 m μ (log ϵ 4.67) in Acetonitril.

4-[4-Dimethylimono-buten-(2)-yliden]-1.1.2.3.5.6-hexamethyl-cyclohexadien-(2.5)-perchlorat (5): Zur Lösung von 20 g β -*Dimethylamino-acrolein* in 40 ccm Eisessig fügte man 10 g **3** und 2.5 ccm Acetanhydrid, nach 5 Min. Rühren 1.5 ccm konz. Schwefelsäure in 5 ccm Eisessig. Die Temperatur der dunkel gefärbten Mischung wurde auf 60° gehalten und innerhalb 30 Min. nach und nach noch 15 ccm Acetanhydrid zugegeben. Nach weiteren 30 Min. wurde der gekühlte Reaktionsansatz in 200 ccm Wasser gegossen, mit etwas Aktivkohle durchgeschüttelt und filtriert. Bei Zugabe von reichlich *Natriumperchlorat* zum Filtrat schied sich 19 g braunrote Kriställchen des rohen Perchloratsalzes **5** ab. Aus Methanol 17.6 g (87%) dunkelrote Kristalle vom Schmp. 184° (Zers.).

$C_{18}H_{28}NClO_4$ (357.9) Ber. C 60.41 H 7.89 N 3.91 Gef. C 60.53 H 7.97 N 4.00

1.1.2.3.5.6-Hexamethyl-4-formylmethylen-cyclohexadien-(2.5) (6): Zur Lösung von 3.0 g **4** in 15 ccm Methanol fügte man in einem Schuß 40 ccm 2*n* NaOH und extrahierte nach Verdünnen mit 15 ccm Wasser den entstandenen Aldehyd mit Äther. Die vereinigten und über Natriumsulfat getrockneten Ätherauszüge wurden eingeeengt und sofort an neutralem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II) mit Äther chromatographiert. Aus dem Eluat isolierte man 1.9 g (89%) des *Aldehyds* **6** in blaßgelben Kristallen vom Schmp. 59°. **6** verfärbt sich auch unter Reinstickstoff bei –20° bald bräunlich, an der Luft tritt rasch Zersetzung ein.

$C_{14}H_{20}O$ (302.5) Ber. C 82.30 H 9.87 Gef. C 82.08 H 10.01

4-Dimethylimonoäthyliden-1.1-dimethyl-1.4-dihydro-naphthalin-perchlorat (7): Das benötigte *1.1-Dimethyl-4-methylen-1.4-dihydro-naphthalin*¹⁹⁾ wurde in Anlehnung an Greenwald²⁴⁾ aus *1-Oxo-4.4-dimethyl-1.4-dihydro-naphthalin*¹⁹⁾ gewonnen:

Aus 2.9 g *Natriumhydrid* (50-proz. ölige Suspension) und 30 ccm *Dimethylsulfoxid* unter Reinstickstoff wurde durch Erwärmen eine Lösung des Methylsulfinyl-carbanions bereitet, dann die gekühlte Lösung von 20.5 g *Methyltriphenylphosphoniumbromid* in 60 ccm *Dimethylsulfoxid* zugefügt und nach 30 Min. Rühren 8.6 g *1-Oxo-4.4-dimethyl-1.4-dihydro-naphthalin* eingetragen. Nach beendeter Umsetzung (2 Stdn. bei 55°) zerlegte man den Ansatz mit Eis und extrahierte die Mischung 5 mal mit je 50 ccm Hexan. Die vereinigten Hexanauszüge wurden zweimal mit *Dimethylsulfoxid/Wasser* (1:1), dann gesätt. *Natriumchloridlösung* gewaschen, über *Natriumsulfat* getrocknet und das Hexan abgedampft. Bei der Destillation des Rückstandes i. Hochvak. gingen zwischen 66–72°/0.005 Torr 3.3 g (39%) des Olefins über. 2.3 g davon wurden in das Gemisch aus 8 ccm *Dimethylformamid* und 1.23 ccm *POCl₃* eingetragen. Nach 2stdg. Rühren bei 60° wurde der Reaktionsansatz gekühlt und 50 ccm Äthanol, die 4 ccm 60-proz. *Perchlorsäure* enthielten, zugegossen. Es schieden sich 4.05 g (94%) kanariengelbe Kriställchen vom Schmp. 232° ab.

$C_{16}H_{20}N]ClO_4$ (325.9) Ber. C 58.98 H 6.19 N 4.30 Gef. C 58.84 H 6.38 N 4.22

10-Dimethylimonoäthyliden-9.9-dimethyl-9.10-dihydro-anthracen-perchlorat (8): In die Lösung von 3.9 g *9.9-Dimethyl-10-methylen-9.10-dihydro-anthracen*²⁰⁾ und 5 g *Dimethylformamid* in 20 ccm absol. Chloroform leitete man einen über Schwefelsäure getrockneten Strom von *Phosgen* (20 Min.) und erwärmte dann noch 20 Min. auf dem Wasserbad. Nach Abziehen des Chloroforms unter vermindertem Druck und Waschen mit Äther hinterblieb das gelbe Imoniumchlorid, das durch Versetzen mit 50 ccm Äthanol, die 4 ccm 60-proz. *Perchlorsäure* enthielten, in das Perchlorat 8 übergeführt wurde. Aus Äthanol 4.9 g (73.5%) hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 192° (Zers.).

$C_{20}H_{22}N]ClO_4$ (375.9) Ber. C 63.91 H 5.90 N 3.73 Gef. C 63.81 H 6.07 N 3.67

1-Dimethylamino-5-dimethylimono-2-dimethylimonomethyl-3-[β-dimethylamino-β'-dimethylimono-isopropenyl]-pentadien-(1.3)-triperchlorat (13): Unter Kühlung und Rühren tropfte man in eine Lösung von 29.2 g *Dimethylformamid* in 25 ccm Äthylenchlorid innerhalb von 15 Min. 25.8 ccm *Oxalylechlorid* in 25 ccm Äthylenchlorid. Den ziemlich steifen Brei des gebildeten DMF-Chlorids ließ man noch 1/2 Stde. bei Raumtemp. ausreagieren, leitete dann *Isobutylene* (1 Gasblase pro Sek.) ein, wobei das Gemisch unter Gelbfärbung etwas dünnflüssiger wurde. Nach Zugabe von 50 ccm Chloroform unter fortgesetztem Einleiten von *Isobutylene* wurde die Temperatur innerhalb von 2 Stdn. auf 60° gesteigert und 3 Stdn. konstant gehalten (deutliche Entwicklung von Chlorwasserstoff). Aus dem nun dunklen, flüssigen Reaktionsgemisch wurden nach Stehenlassen über Nacht Chloroform und Äthylenchlorid i. Vak. abdestilliert und der Kolbeninhalt auf 80 g Eis gegossen. Die erhaltene dunkelbraune, filtrierte Lösung schied nach Zugabe von 25 g *Natriumperchlorat* 27.5 g (73%) rohes *Imoniumsalz* 13 ab. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Acetonitril/Essigester gelbe, glänzende Blättchen vom Zers.-P. 216–217°.

$C_{19}H_{36}N_3]3ClO_4$ (632.9) Ber. C 36.05 H 5.73 N 11.06 Gef. C 36.47 H 5.93 N 10.79

IR (KBr-Preßling): 3401, 2933, 1616, 1524, 1453, 1401, 1355, 1258, 1248, 1215, 1093, 1001, 956.9, 938, 848, 824, 808, 719/cm.

a) Ein Formylierungsansatz mit *Dimethylformamid* (21.9 g) und *POCl₃* (15.33 g) und Einleiten von *Isobutylene* bei einer Reaktionstemp. bis 100° lieferte nach entsprechender Aufarbeitung 5.34 g (43%) 13. Die Identität wurde durch das IR-Spektrum gesichert.

²⁴⁾ R. Greenwald, M. Chaykovsky und E. J. Corey, J. org. Chemistry 28, 1128 (1963).

b) 2.7 g *1-Dimethylamino-5-dimethylimino-3-methyl-pentadien-(1.3)-perchlorat* (**12**) wurden in einem Gemisch aus 3.65 g *Dimethylformamid* und 4.6 g POCl_3 30 Min. auf 80° erhitzt. Nach Aufarbeiten wie oben erhielt man 4.8 g (74%) kristallines **13**.

2.7-Naphthylidin-aldehyd-(4) (**14**): Die Suspension von 4.99 g **13** in einer Lösung von 5.4 g *Ammoniumchlorid* in 40 ccm Wasser wurde 3 Stdn. auf 100° erhitzt, dann die fast farblose Lösung mit einer Spatelspitze Aktivkohle versetzt und filtriert. Das Filtrat schüttelte man 10 mal mit je 10 ccm Chloroform aus. Die vereinigten und über Natriumsulfat getrockneten Extrakte hinterließen nach dem Verdampfen des Chloroforms ein weißes Pulver, das bei der Sublimation im Wasserstrahlvak. bei 150° Badtemp. 0.84 g (67%) **14** in farblosen Nadeln ergab. Aus Tetrachlorkohlenstoff farblose, feine Nadelchen vom Schmp. $215-216^\circ$.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ (158.2) Ber. C 68.35 H 3.82 N 17.71 Gef. C 68.41 H 3.92 N 17.52

IR (KBr): 3356, 1695, 1626, 1585, 1555, 1497, 1433, 1381, 1355, 1309, 1253, 1215, 1192, 1115, 1082, 1033, 943, 900, 840, 711, 789, 740, 676/cm.

Formylierung von 2-Phenyl-propen

a) In eine Lösung von 21.9 g *Dimethylformamid* in 20 ccm Chloroform wurde unter Rühren und Eiskühlung 15 Min. *Phosgen* geleitet, wobei sich DMF-Chlorid als weißer Brei abschied. Die Mischung wurde dann auf 35° erwärmt und eine Lösung von 8.9 g (76 mMol) *2-Phenyl-propen* in 10 ccm Chloroform eingetroppt, schließlich der Ansatz auf $50-60^\circ$ erhitzt. Nach 2stdg. Erhitzen, die Mischung war nun dunkelbraun und zäher geworden, destillierte man unter vermindertem Druck das Chloroform ab, wusch den zähen Kolbenrückstand mit Petroläther und zersetzte ihn mit 75 g Eis. Nach Zugabe von wäßr. *Natriumperchlorat*-Lösung fielen 31.8 g eines gelblichen Perchloratsalzes aus. Das gesamte Rohsalz wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei ein blaßgelbes Öl überging. Die Destillation wurde abgebrochen, als eine Probe des Destillats keine Trübung mehr mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung zeigte. Durch Ausschütteln des Destillats mit Äther (3 mal mit je 30 ccm) und Trocknen der vereinigten Extrakte über Natriumsulfat wurde β -Methyl-zimtaldehyd (**16**) isoliert. Bei der anschließenden Destillation gingen bei $124-125^\circ/12$ Torr 8.31 g (75%, bez. auf 2-Phenyl-propen) davon über.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon von 16: Rote Blättchen vom Schmp. $209-210^\circ$ (aus Benzol/Methanol).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ (326.3) Ber. C 58.89 H 4.32 N 17.17 Gef. C 59.06 H 4.44 N 17.02

Semicarbazon von 16: Farblose Kriställchen vom Schmp. 203° (aus Methanol) (Lit. ²⁵⁾: $201-202^\circ$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (203.2) Ber. C 65.00 H 6.45 N 20.68 Gef. C 64.63 H 6.44 N 20.52

Den Kolbenrückstand der Wasserdampfdestillation versetzte man mit zwei Spatelspitzen Aktivkohle, filtrierte heiß und engte das Filtrat am Rotavapor ein. In der Kälte schieden sich 2.5 g eines blaßgelben Perchloratsalzes aus, hellgelbe Kristalle aus Acetonitril/Essigester vom Zers.-P. 235° , nach dem IR-Spektrum identisch mit **18**.

1-Dimethylimino-3-phenyl-buten-(2)-perchlorat (15): In Anlehnung an Leonard²³⁾ löste man 3.3 g *Dimethylammonium-perchlorat* in 30 ccm Benzol durch Zugabe einiger Tropfen Äthanol, gab dann 3.3 g β -Methyl-zimtaldehyd (**16**) hinzu und fügte zur Reaktionsbeschleunigung 3 Tropfen Triäthylamin zur Lösung. Unter Selbsterwärmung und Trübung schied sich sofort ein voluminöses, gelbes Salz aus. Nach Kristallisation aus Acetonitril/Essigester 4.95 g (80%) **15** in blaßgelben, feinen Nadeln vom Schmp. $199-200^\circ$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NClO}_4$ (273.7) Ber. C 52.66 H 5.89 N 5.12 Gef. C 52.71 H 6.15 N 5.25

²⁵⁾ E. E. Royals und E. R. Corington, J. Amer. chem. Soc. 77, 1697 (1955).

IR (KBr): 3401, 3021, 2907, 2012, 1645, 1595, 1453, 1385, 1276, 1229, 1093, 1000, 934.6, 871, 853, 776, 688/cm.

b) Zu dem Brei von DMF-Chlorid aus 32.9 g *Dimethylformamid* und 33.9 ccm *Oxalylchlorid* in 50 ccm Äthylenchlorid tropfte man 11.8 g *2-Phenyl-propen* in 20 ccm Äthylenchlorid, wobei sich die Mischung sofort hellgelb färbte. Der Reaktionsansatz wurde nun 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Unter Chlorwasserstoff-Entwicklung entstand eine tief-braunrote Lösung. Unter vermindertem Druck wurde dann Äthylenchlorid abdestilliert, der hinterbleibende Kristallbrei mit 150 g Eis zersetzt und in die wäßr. Farbsalzlösung wäßr. *Natriumperchlorat*-Lösung eingegossen, wobei sich das *1-Dimethylamino-5-dimethylimino-2-dimethylimino-methyl-3-phenyl-pentadien-(1.3)-diperchlorat (18)* als Kristallbrei abschied. Das rohe Salz, 47.6 g (98 %, bez. auf *2-Phenyl-propen*), wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle vom Zers.-P. 235°, nach dem IR-Spektrum identisch mit Produkt des Kolbenrückstandes aus a).

$C_{18}H_{27}N_3]2ClO_4$ (484.3) Ber. C 44.64 H 5.62 N 8.67 Gef. C 44.81 H 5.72 N 8.46

IR (KBr): 3424, 2923, 2008, 1653, 1601, 1406, 1290, 1255, 1208, 1093, 1001, 971, 879, 830, 759, 687/cm.

4-Phenyl-pyridin-aldehyd-(3) (19): 12.1 g **18** wurden, suspendiert in einer Lösung von 5.4 g *Ammoniumchlorid* in 40 ccm Wasser, 1 Stde. lang auf 100° erhitzt, wobei sich ein dunkles Öl abschied. Nach dem Abkühlen nahm man das Produkt in Chloroform auf und schüttelte die wäßr. Phase noch mehrmals mit Chloroform aus. Nach Verdampfen des Chloroforms aus den vereinigten und getrockneten Extrakten hinterblieb ein braunes, nicht kristallisierendes Öl. Dieses wurde in 20 ccm 2*n* HCl gelöst, mit drei Spatelspitzen Aktivkohle versetzt, aufgekocht und filtriert. Bei Zusatz von *Natriumperchlorat* zum Filtrat schied sich sofort das *Hydroperchlorat von 19* erst ölig, beim Anreiben kristallisierend, ab. Aus Aceton/Äther farblose Nadeln vom Schmp. 149–150°.

$C_{12}H_9NO \cdot HClO_4$ (283.6) Ber. C 50.81 H 3.55 N 4.93 Gef. C 51.04 H 3.51 N 4.40

IR (KBr): 3401, 3226, 3086, 2033, 1706, 1645, 1597, 1511, 1475, 1443, 1333, 1266, 1250, 1196, 1092, 937, 891, 833, 776, 762, 738, 700/cm.

[76/66]