

Synthese und Thermolyse von 2-Amino-1-cycloalkenylsulfonium-Salzen

Elmar Vilsmaier*, Wolfgang Tröger, Werner Sprügel und Klaus Gagel

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 27. Dezember 1978

2-Amino-1-cycloalkenylsulfonium-chloride **4** sind die Primärprodukte der Umsetzung von Dimethyl(succinimido)sulfonium-chlorid (**1**) mit 1-Aminocycloalkenen **3**. Die teilweise instabilen Verbindungen **4** zerfallen in 2-Amino-3-chlor-1-cycloalkene **10**. Aus dem Succinimid-sulfonium-fluorsulfonat **2** lassen sich mit **3** die stabilen 2-Amino-1-cycloalkenylsulfonium-fluorsulfonate **5** erhalten.

Synthesis and Thermolysis of 2-Amino-1-cycloalkenylsulfonium Salts

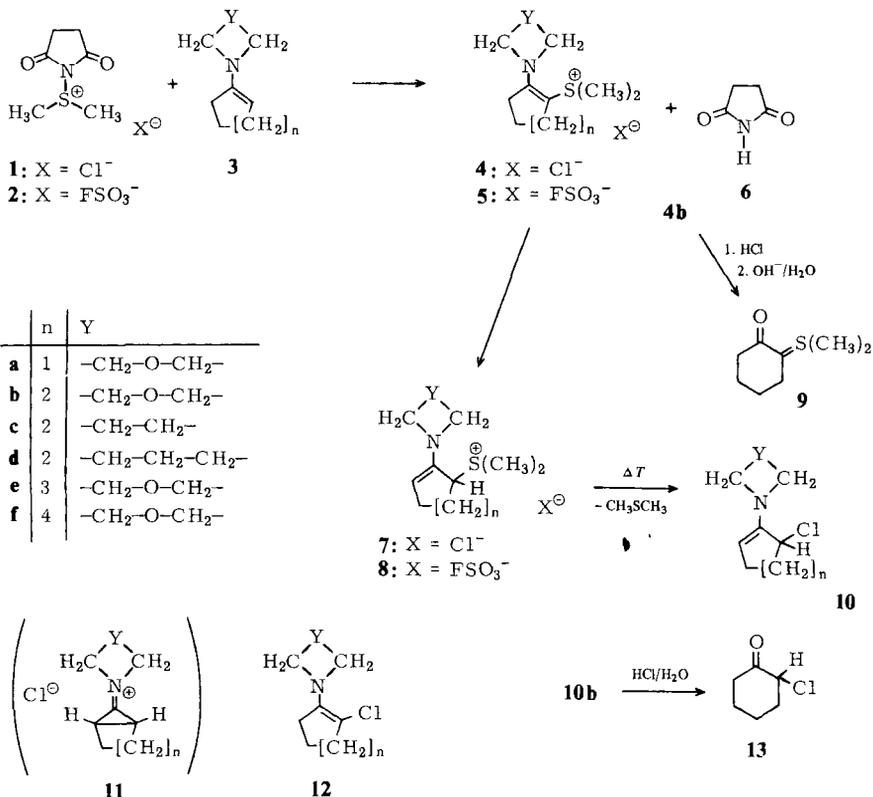
2-Amino-1-cycloalkenylsulfonium chlorides **4** are the primary products of the reaction of dimethyl(succinimido)sulfonium chloride (**1**) with 1-aminocycloalkenes **3**. The partially unstable compounds **4** decompose into 2-amino-3-chlorocycloalkenes **10**. The stable 2-amino-1-cycloalkenylsulfonium fluorosulfonates **5** are obtained from **3** and the succinimid-sulfonium fluorosulfonate **2**.

In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ haben wir die Reaktion von Aminocycloalkenen **3** mit dem Dimethyl(succinimido)sulfonium-chlorid (**1**) beschrieben. In einem Falle konnten wir das Dimethyl-(2-morpholino-1-cyclohexenyl)sulfonium-chlorid (**4b**) als Primärprodukt der Reaktion von **1** mit **3** isolieren. Mittlerweile wurde die Umsetzung von **1** mit einem Enamin zur Synthese des 1-Dimethyl-amino-2-(dimethylsulfonio)propenals angewandt²⁾. Nichtcyclische 2-Aminoalkenylsulfonium-Salze entstehen bei der Addition von Aminen an Allenylsulfonium-Salze³⁾. Zur Herstellung der cyclischen Enaminosulfonium-Salze **4a–e** ist dieses Verfahren jedoch nicht geeignet. Nachstehend ist die Methylierung von Dimethylamino- α -(methylthio)acrylsäureester als eine weitere Synthesemethode für Enaminosulfonium-Salze beschrieben⁴⁾.

Im folgenden wird über eine Möglichkeit zur Darstellung stabiler 2-Aminocycloalkenylsulfonium-fluorsulfonate **5** sowie über die Zersetzung der analogen Sulfonium-chloride **4** berichtet.

2-Amino-1-cycloalkenyl- bzw. -2-cycloalkenylsulfonium-chloride **4** bzw. **7**

Aus der Umsetzung von **1** und den Morpholinocycloalkenen **3b, f** lassen sich nach dem Abtrennen des Succinimids (**6**) temperaturempfindliche Salze isolieren. Auf Grund der Elementaranalysen, der IR- und ¹H-NMR-Spektren ordnen wir diesen Verbindungen die Konstitution **4** zu. Das Vorliegen einer Doppelbindung ist aus dem IR-Spektrum ersichtlich ($\nu_{C=C}$: **4b** 1650; **4f** 1633 cm^{-1}); die Anordnung der Doppelbindung zwischen der Sulfonium- und der Aminogruppe folgt aus dem Fehlen von olefinischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum (kein Signal mit $\delta > 4$ ppm).



10

Zur weiteren Konstitutionssicherung wurde **4b** mit HCl in ein Iminiumsalz übergeführt, dessen alkalische Spaltung das Schwefelylid **9** in 51% Ausbeute ergab.

Aus der analogen Umsetzung des Imidosulfoniumchlorids **1** mit Morpholino-cyclopenten (**3a**) bzw. -hepten (**3e**) sind die Salze **4** nicht isolierbar. Durch ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktionen bei -30°C läßt sich nachweisen, daß auch aus **1** und **3a** bzw. **3e** die Enaminsulfoniumsalze **4a, e** resultieren: Nach dem Verschwinden der Signale der Edukte taucht das charakteristische Singulett der Dimethylsulfoniumgruppe (**4a**: 3.1 ppm; **4e**: 3.1 ppm) auf; Signale im Doppelbindungsbereich ($\delta > 4$ ppm) fehlen.

Oberhalb von 0°C zerfällt **4a** innerhalb weniger Minuten unter Entstehen von Dimethylsulfid (s; 2.0 ppm). **4e** lagert sich dagegen bei Raumtemperatur in ein isomeres Sulfoniumsalz um, das in 75% Ausbeute isolierbar und durch die Formel **7e** zu beschreiben ist. Infolge der Diastereotopie der S-Methylgruppen in **7e** erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) zwei Signale (s. Tab. 1). Die beiden Signale im Olefinbereich entsprechen dem Enaminproton und der Sulfonium-Methingruppe.

Die gleiche Umlagerung tritt bei **4f** zu **7f** wesentlich langsamer auf. Hier wird bei schnellem Aufarbeiten reines **4f** isoliert; beläßt man jedoch das Reaktionsgemisch aus **1** und **3f** 12 h bei Raumtemperatur, so erhält man **7f**. Die unterschiedliche Umlagerungstendenz der Vinylsulfonium-chloride **4** in die Allylsulfonium-chloride **7** dürfte auf konformative Effekte zurückzuführen sein.

Tab. 1. Spektroskopische Eigenschaften der Enaminosulfonium-Salze **4** und **5** bzw. der Allylsulfoniumsalze **7** und **8**

	$S^{\oplus}(\text{CH}_3)_2$ (s)	$^1\text{H-NMR}, \delta$ CHS [⊕]	$-\text{CH}=\text{C}\langle$ $\rangle\text{C}=\text{C}\langle$	IR (cm^{-1}) ^{a)} $\text{>C}=\text{C}\langle$	UV (Acetonitril) λ_{max} [nm] (lg ε) ^{b)}	$c \cdot 10^4$ (mol/l)
5a	2.78 ^{c)} 2.90 ^{d)}	—	—	1580	217 (3.7), 277 (4.2) [3a : 218 (3.9) ^{e)}	0.6 0.8]
4b	3.25 ^{d)} 2.8 ^{c)} 2.75 ^{f)}	—	—	1650	211 (3.5), 285 (3.1)	2.9
5b	2.78 ^{c)}	—	—	1650	212 (3.5), 287 (3.2) [3b : 223 (3.6) ^{e)}	2.8 3.8]
5e	2.78 ^{c)}	—	—	1635	215 (3.6), 295 (3.6)	2.9
7e	3.44 ^{g)} 3.37 2.75	5.8–5.53 (m) 4.24–4.02 (m)	5.33 ^{d)} (t) 5.45 ^{f)} (t)	1632	210 (3.6), 250 (3.5)	2.9
8e	3.07	4.8–4.6 (m)	5.45 ^{d)} (t)	1635	214 (3.5), 249 (3.5) [3c : 229 (3.6)]	2.9 3.0]
4f	3.35 ^{d)}	—	—	1633	213 (3.6), 298 (3.5)	2.8
7f	3.50 ^{g)} 3.30	5.95–5.62 (m)	5.3 ^{d)} (t)	1640	226 (3.7) [3f : 230 (3.6)]	1.3 2.9]

^{a)} KBr. — ^{b)} Die Lage der kurzwelligen Absorption und die Extinktion sind konzentrationsabhängig. — ^{c)} CD_3CN . — ^{d)} CDCl_3 . — ^{e)} Lit.⁶⁾ (Hexan): **3a**: 220 (3.8); **3b**: 222.5 (3.9). — ^{f)} D_2O . — ^{g)} Zwei Signale.

2-Amino-1-cycloalkenylsulfonium-fluorsulfonate **5**

Die geringe Beständigkeit der Enaminosulfonium-chloride **4** ist durch die Nucleophilie des Anions bedingt¹⁾. Deshalb sollte ein komplexes Anion **4** stabilisieren. Setzt man die Enamine **3a, b, e** mit dem Dimethyl(succinimido)sulfonium-fluorsulfonat (**2**) um, so erhält man stabile Sulfoniumsalze, die nach dem Abtrennen von **6** analysenrein anfallen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, daß ausschließlich die Vinylsulfonium-Salze **5** entstanden sind (s. Tab. 1). Das für die Umsetzung mit **3** notwendige **2** entsteht durch die Reaktion von **1** mit Fluorsulfonsäure-methylester bei -20°C (vgl. Lit.⁵⁾).

Das Allylsulfonium-Salz **7e** und das Vinylsulfonium-Salz **4b** können ebenfalls mit Fluorsulfonsäure-methylester in die Fluorsulfonate **8e** bzw. **5b** übergeführt werden. Nebenreaktionen wurden nicht beobachtet.

Die chemische Verschiebung der Sulfonium- α -Wasserstoffatome der Verbindungen **4, 5, 7** und **8** in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erweist sich als sehr stark abhängig vom Lösungsmittel und vom Anion (s. Tab. 1). Anion- und Lösungsmiteleinflüsse auf die chemische Verschiebung der α -Protonen von Phosphoniumsalzen werden auf die Wechselwirkung des Anions mit den aciden α -H-Atomen zurückgeführt⁷⁾; eine Beteiligung eines pentakovalenten Phosphors wurde ausgeschlossen. Mit der gleichen Argumentation lassen sich die Anion- und Solvenseffekte bei **4, 5, 7** und **8** erklären. Die Aminogruppe und das Chlorid-Anion beeinflussen als Basen die α -H-Atome in **4, 5, 7** und **8**. Die Wechselwirkung – und damit die Tieffeldverschiebung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale – wird vermindert durch zunehmend protische Solventien ($\text{CDCl}_3 \rightarrow \text{CD}_3\text{CN} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$) sowie durch abnehmende Basizität des Anions ($\text{Cl}^- \rightarrow \text{FSO}_3^-$). Die starken Unterschiede der chemischen Verschiebungen beim Übergang von CDCl_3 zu D_2O (**4b**: SCH_3 $\Delta\delta = 0.5$ ppm; **7e**: Methin-S: $\Delta\delta = 1.5$ ppm) lassen sich als Einfluß der relativ großen Basizität desamins begründen.

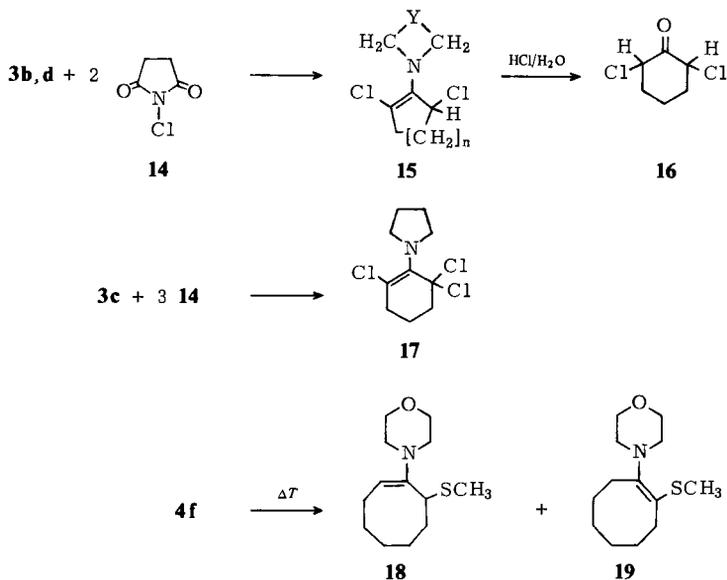
Die Verbindungen **4** besitzen an einer C=C-Doppelbindung in 1,2-Stellung einen Donor- und einen Akzeptorsubstituenten. Erwartungsgemäß wird durch die Sulfoniumgruppe die UV-Absorption der Enamine um ≈ 65 nm langwellig verschoben. Das unsubstituierte Dimethyl(vinyl)sulfonium-tetrafluoroborat absorbiert dagegen oberhalb von 200 nm nicht⁸⁾.

Die geringe langwellige Verschiebung der UV-Absorption des Allylsulfoniumsalzes **7e** (Tab. 1) gegenüber dem Enamin führen wir auf Nachbargruppeneffekte des Sulfoniumrestes zurück. Rotverschiebungen im UV bei Allylsulfiden wurden ebenfalls als Nachbargruppeneffekte gedeutet⁹⁾.

2-Amino-3-chlor-1-cycloalkene

Beim trockenen Erhitzen der Sulfoniumsalze **4b** bzw. **7e** im Vakuum auf 100–120°C wird Dimethylsulfid abgespalten. Als Destillat erhält man in 77- bzw. 50proz. Ausb. die monochlorierten Enamine **10b, e**. Die Konstitution **10** folgt aus dem ¹H-NMR-Spektrum mit den Signalen für das Enaminproton und die CHCl-Gruppe im Bereich von 4.5–5.5 ppm. Das Verhältnis dieser Signale zu den restlichen Signalen innerhalb der Meßgenauigkeit zeigt, daß nur die Verbindungen **10** entstanden sind; die isomeren Verbindungen **12** wurden nicht gefunden. **10b** wurde zusätzlich mit Chlorwasserstoff/Wasser gespalten, als Reaktionsprodukt läßt sich zu 79% 2-Chlorcyclohexanon (**13**) erhalten.

Zur Herstellung der Verbindungen **10** müssen die Edukte **1** bzw. **4** nicht isoliert werden. In einer Reaktionsfolge entstehen aus **14**, Dimethylsulfid und Enamin **3a–d** bei Raumtemperatur in Dichlormethan nach 2–48 h die Chlorenamine **10a–d**. Wir nehmen an, daß zunächst aus **4** das in einem Falle isolierbare **7** gebildet wird. Aus **7** kann durch eine direkte nucleophile Substitution des Dimethylsulfids oder über eine Zwischenstufe **11** das Chlorenamin **10** entstehen. Eine **11** analoge Zwischenstufe wurde bei der Umsetzung von 2-Chlorcyclohexanon mit Piperidin¹⁰⁾ bzw. Pyrrolidin¹¹⁾ zu bicyclischen Verbindungen postuliert bzw. aus 7,7-Bis(dimethylamino)bicyclo[4.1.0]heptan isoliert²²⁾.



Eine direkte Chlorierung mit **14** führt nur bei weniger reaktiven Enaminen zur Monochlorierung in β -Stellung¹²⁾. Läßt man **14** auf die Enamine **3b–d** in Dichlormethan bei 0°C einwirken, so entstehen die Verbindungen **10b–d** im Gemisch mit höher chlorierten Produkten **15** bzw. **17**. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen (s. exp. Teil) lassen sich aus **14** und **3b–d** die dichlorierten Enamine **15** bzw. das trichlorierte Enamin **17** als einheitliche Verbindungen darstellen.

Die Konstitutionszuordnung von **15** erfolgte durch die ¹H-NMR-Spektren und die Hydrolyse mit Salzsäure zu **16**.

Somit ist das Imidosulfoniumchlorid **1** ein einfaches Reagens zur Monochlorierung von Enaminen **3a–e**. Inzwischen wurde in der Umsetzung von Enaminen **3** mit Hexachloraceton eine weitere Möglichkeit zur Synthese von 2-Amino-3-chlorcycloalkenen gefunden¹³⁾. Die hier angegebenen spektroskopischen Daten¹³⁾ stimmen mit den von uns bereits publizierten¹⁾ Werten überein.

Die Thermolyse des Sulfonium-chlorids **4f** gibt anstelle des erwarteten Chlorenamins **10f** unter Abspaltung von Methylchlorid ein Gemisch aus zwei isomeren Methylthiomorpholino-cyclooctenen **18** und **19** (23:77). Dieser Reaktionstyp der Entmethylierung wurde bei der Thermolyse von Vinylsulfoniumsalzen^{14,15)} und von nichtcyclischen Enaminosulfoniumsalzen³⁾ beobachtet.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. H. J. Bestmann danken wir für die Förderung dieser zum Teil noch am Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführten Arbeit.

Experimenteller Teil

Darstellung und Umsetzung der Succinimidosulfoniumsalze wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit Stickstoff als Schutzgas in absoluten Lösungsmitteln ausgeführt. — Schmelzpunkte: Heizblock, unkorrigiert. — IR-Spektren: Beckman IR 5 A und IR 20 A. — ¹H-NMR-Spektren: INM-C-60H (Fa. Jeol, Japan) und Varian EM 390; Tetramethylsilan als innerer Standard, δ -Werte.

2-Amino-1-cycloalkenyl- bzw. *-2-cycloalkenylsulfonium-chloride* **4** bzw. **7**: Eine Lösung von 2.67 g (20 mmol) *N*-Chlorsuccinimid (**14**) in 70 ml Dichlormethan wird bei –20°C unter Rühren mit 1.36 g (20 mmol) Dimethylsulfid versetzt¹⁶⁾, wobei sofort Dimethyl(succinimido)sulfoniumchlorid (**1**) als farbloser Niederschlag ausfällt. Nach 5 min weiterem Rühren gibt man 20 mmol Enamin (3.34 g 1-Morpholino-1-cyclohexen⁶⁾ (**3b**), 3.62 g 1-Morpholino-1-cyclohepten¹⁷⁾ (**3e**), 3.9 g 1-Morpholino-1-cycloocten¹⁸⁾ (**3f**) zu. Nach dem Auflösen des Niederschlags **1** wird bei –20°C i. Vak. das Methylenchlorid entfernt. Den Rückstand verreibt man zweimal mit je 40 ml Tetrahydrofuran, saugt ab, wäscht mit 40 ml Ether und trocknet i. Hochvak., UV- und IR-Daten sowie ¹H-NMR-Sulfonium- und Olefinsignale s. Tab. 1.

Dimethyl(2-morpholino-1-cyclohexenyl)sulfonium-chlorid (**4b**): Ausb. 3.8 g (73%), Schmp. 105 bis 108°C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.5–1.9 (m, 4H), 2.1–2.75 (m, 4H), 2.75–3.0 (m, 4H), 3.65–3.9 (m, 4H).

C₁₂H₂₂ClNOS (263.8) Ber. C 54.63 H 8.41 N 5.31 Gef. C 55.07 H 8.51 N 5.34

Dimethyl(2-morpholino-1-cyclooctenyl)sulfonium-chlorid (**4f**): Ausb. 3.38 g (58%), Schmp. 94 bis 95°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.37–2.07 (m, 8H), 2.15–3.20 (m, 8H), 3.62–4.07 (m, 4H).

C₁₄H₂₆ClNOS (291.9) Ber. C 57.61 H 8.98 N 4.79 Gef. C 56.80 H 8.76 N 4.73

Tab. 2. Enaminsulfonium-fluorsulfonate **5** bzw. **8** aus dem Imidosulfonium-fluorsulfonat **2**

Dimethyl(2-morpholino- -....-)sulfonium-fluor- sulfonat	% Ausb. (g)	Zers.-P. (°C)	¹ H-NMR (CD ₃ CN), δ ^{a)} Morpholino- (m, 4H; m, 4H) -protonen	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
-1-cyclopentenyl- (5a)	64 (4.0 g)	101–102	3.3–3.75 2.6 (t, 4H), 2.1–1.75 (m, 2H)	C ₁₁ H ₂₀ FNO ₄ S ₂ (313.4)	Ber. 42.16 6.43 4.47 Gef. 42.1 6.40 4.5
-1-cyclohexenyl- (5b)	58 (3.8 g)	113–115	2.92–2.70 3.63–3.80 1.60–1.85 (m, 4H), 2.18–2.42 (m, 4H)	C ₁₂ H ₂₂ FNO ₄ S ₂ (327.4)	Ber. 44.02 6.77 4.28 Gef. 44.0 6.67 4.3
-1-cycloheptenyl- (5e)	54 (3.7 g)	81–83	2.87–3.13 3.62–3.87 1.3–1.9 (m, 6H) 2.27–2.67 (m, 4H)	C ₁₃ H ₂₄ FNO ₄ S ₂ (341.5)	Ber. 45.73 7.08 4.10 Gef. 45.4 6.96 4.1
-3-cycloheptenyl- (8e)	58 (3.95 g)	105	3.6–3.9 (4H) 1.2–3.2 (m, 12H)	C ₁₃ H ₂₄ FNO ₄ S ₂ (341.5)	Ber. 45.73 7.08 4.10 Gef. 45.5 7.02 4.1

a) ¹H-NMR-Signale der Sulfonium-H-Atome und von Olefin-H-Atomen siehe Tab. 1.

Tab. 3. 3-Chlor-2-amino-1-cycloalkene **10** aus den Enaminsulfonium-Salzen **4** bzw. **7**

3-Chlor-	% Ausb. (g)	Sdp. °C/Torr	Methode	$^1\text{H-NMR (CDCl}_3)$ δ -CH=C< HCCl	weitere Signale	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
-2-morpholino- 1-cyclopenten (10a)	55 ^{a)} (1.03)	65–70/0.05	B	4.8 (t)	3.7 (t, 4H) 3.0 (mc, 4H) 2.0–2.5 (m, 4H)	C ₉ H ₁₄ ClNO (187.7)	Ber. 57.60 7.52 7.46 Gef. 57.38 7.45 7.31
-2-morpholino- 1-cyclohexen (10b)	77 ^{b)} (1.55)	65–70/0.05	A	4.65 (m)	3.7 (t, 4H), 2.8 (mc, 4H), 1.4–2.4 (m, 6H)	C ₁₀ H ₁₆ ClNO (201.7)	Ber. 59.55 7.99 6.94 Gef. 60.39 8.34 6.98
-2-pyrrolidino- 1-cyclohexen (10c)	93 ^{a)} (1.87)	65–70/0.05	B				
	63 ^{a)} (1.17)	60/0.02 (Lit. ¹¹⁾ 84/0.4)	B	4.4 (t)	3.1 (mc, 4H) 1.5–2.3 (m, 10H)	C ₁₀ H ₁₆ ClN (185.7)	Ber. 64.68 8.68 7.54 Gef. 63.98 8.45 7.35
-2-piperidino- 1-cyclohexen (10d)	60 ^{a)} (1.20)	100–105/0.2	B	4.7 (m)	2.7–3.0 (m, 4H) 1.8–2.4 (m, 4H) 1.4–1.8 (m, 8H)	C ₁₁ H ₁₈ ClN (199.7)	Ber. 66.15 9.08 7.01 Gef. 66.26 8.84 6.94
-2-morpholino- 1-cyclohepten (10e)	50 ^{b)} (1.08)	110–111/0.9	A	4.6 (m)	3.7 (m, 4H) 2.53–3.10 (m, 4H) 0.9–2.5 (m, 8H)	C ₁₁ H ₁₈ ClNO (215.7)	Ber. 61.23 8.41 6.49 Gef. 61.33 8.57 6.65

a) Bezogen auf eingesetztes **1**. — b) Bezogen auf eingesetztes **4b** bzw. **7e**.

Dimethyl(2-morpholino-2-cycloheptenyl)sulfonium-chlorid (7e): Ausb. 4.19 g (75%), Schmp. 115–116°C (Zers.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0–2.7 (m, 8 H), 2.8–3.3 (m, 4 H), 3.6–4.0 (m, 4 H).

C₁₃H₂₄ClNOS (277.8) Ber. C 56.19 H 8.71 N 5.04 Gef. C 56.38 H 8.78 N 4.87

Dimethyl(2-morpholino-2-cyclooctenyl)sulfonium-chlorid (7f): Nach der Zugabe des Enamins **3f** zu **1** läßt man 12 h bei Raumtemp. rühren und arbeitet wie vorher beschrieben auf. Ausb. 3.3 g (57%), Schmp. 139–140°C (Zers.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0–3.2 (m, 14 H), 3.6–3.85 (m, 4 H).

C₁₄H₂₆ClNOS (291.9) Ber. C 57.61 H 8.98 N 4.79 Gef. C 57.6 H 8.86 N 4.70

Für die Reaktion von **1** mit **3a**, e im ¹H-NMR-Maßstab werden im ¹H-NMR-Röhrchen 27 mg (0.20 mmol) **14** in 0.4 ml CD₂Cl₂ gelöst. Das Röhrchen wird mit einem mit Gummimembran versehenen Stopfen verschlossen. Nach dem Abkühlen auf –20°C gibt man mit einer Spritze 14.6 µl (0.2 mmol) Dimethylsulfid hinzu, schüttelt um, versetzt mit 0.2 mmol Enamin und nimmt das Spektrum auf.

Dimethyl(succinimido)sulfonium-fluorsulfonat (2): Eine Suspension aus 0.10 mol **1** (hergestellt ¹⁴⁾ aus 13.35 g (0.10 mol) **14** und 6.2 g (0.10 mol) Dimethylsulfid) in 100 ml Dichlormethan wird bei –10°C mit 11.41 g (0.10 mol) Fluorsulfonsäure-methylester versetzt. Nach 30 min Rühren entfernt man i. Vak. das Lösungsmittel, gibt 100 ml THF hinzu, saugt die kristalline Substanz ab, wäscht zweimal mit 50 ml Ether und trocknet bei 0.05 Torr. Ausb. 19.23 g (74%), Schmp. 104 bis 107°C. – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 2.9 (s, 4 H), 3.5 (s, 6 H).

C₆H₁₀FNO₅S₂ (259.2) Ber. C 27.80 H 3.89 N 5.40 Gef. C 27.60 H 3.82 N 5.30

2-Amino-1-cycloalkenylsulfonium-fluorsulfonate 5: Zu einer Suspension von 5.18 g (20 mmol) **2** in 50 ml Dichlormethan läßt man unter Rühren bei –40°C eine Lösung von 20 mmol Enamin (3.06 g 1-Morpholino-1-cyclopenten⁶⁾ (**3a**); 3.34 g **3b**; 3.62 g **3e**) in 10 ml Dichlormethan zutropfen. Bei –40°C wird 30 min gerührt und dann i. Vak. das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückbleibende Öl wird mit 70 ml THF verrührt, der entstehende kristalline Niederschlag abgesaugt, zweimal mit 30 ml Ether gewaschen und bei 0.03 Torr getrocknet.

Dimethyl(2-morpholino-2-cycloheptenyl)sulfonium-fluorsulfonat (8e): Herstellung analog der Verbindung **5e**; nach der Zugabe von **3e** zu **2** wird 3 h bei Raumtemp. gerührt und dann aufgearbeitet. UV- und IR-Daten sowie ¹H-NMR-Sulfonium-Signale der Verbindungen **5** und **8** siehe Tab. 1; Ausbeuten, Analysen und weitere ¹H-NMR-Daten s. Tab. 2.

Umwandlung der stabilen Enaminosulfonium-chloride 4b bzw. 7e in die Fluorsulfonate 5b bzw. 8e: 5.0 mmol Enaminosulfoniumchlorid (1.32 g **4b**; 1.39 g **7e**) werden in 20 ml Dichlormethan gelöst, auf –15°C abgekühlt und mit 0.72 g (5.0 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur zieht man i. Vak. das Lösungsmittel ab, verreibt mit 40 ml Ether, saugt ab und trocknet i. Vak. Die erhaltenen Verbindungen zeigen identische ¹H-NMR- und IR-Spektren mit denen aus **2** und **3b** bzw. **3e** entstandenen **5b** und **8e**. Ausb. **5b**: 1.38 g (82%); **8e**: 1.56 g (91%).

Dimethyl(2-oxocyclohexylden)sulfuran (9): In das Reaktionsgemisch der Umsetzung von **1** mit **3b** (je 10 mmol) leitet man bei 0°C gasf. Chlorwasserstoff. Dabei entsteht ein kristalliner Niederschlag, der abgesaugt und mit 20 ml Dichlormethan gewaschen wird. Den kristallinen Rückstand gibt man in eine Lösung von 1.05 g (10 mmol) Natriumcarbonat in 15 ml Wasser. Das Wasser wird bei Raumtemp./0.03 Torr entfernt; den Rückstand extrahiert man dreimal mit 20 ml THF. Aus dem Extrakt erhält man nach dem Abziehen des THF i. Vak. analysenreines **9**. Ausb. 0.8 g (51%). Schmp. 106–107°C (Lit. ¹⁹⁾ 107°C). – IR (KBr): 1535 cm⁻¹ (Lit. ¹⁹⁾ 1535 cm⁻¹). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.5–1.9 (m, 4 H), 2.0–2.4 (m, 4 H), 2.65 (s, 6 H).

2-Amino-3-chlor-1-cycloalkene 10: Methode A: 10 ml Enaminsulfonium-chlorid (2.6 g **4b**; 2.8 g **7e**) werden i. Vak. im rotierenden Kugelrohr auf 100–120°C erhitzt. Nach beendeter Zersetzung erhält man in der Vorlage analysenreines **10b, e**.

Methode B: Das Reaktionsgemisch der Umsetzung von **1** mit **3a–d** (je 10 mmol von **3a**⁶ⁱ: 1.53 g; **3b**⁶ⁱ: 1.67 g; **3c**¹⁷ⁱ: 1.51 g; **3d**⁶ⁱ: 1.65 g) läßt man bei Raumtemp. rühren (**3a**: 2 h; **3c**: 12 h; **3b, d**: 48 h). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bei 20°C i. Vak. wird der Rückstand dreimal mit 20 ml Pentan extrahiert. Aus den Pentanextrakten erhält man nach dem Abziehen des Pentans und Destillation i. Vak. im rotierenden Kugelrohr **10a–d**. Ausbeuten, analytische und spektroskopische Daten siehe Tab. 3.

1-Methylthio-2-morpholino-1-cycloocten (19) und 3-Methylthio-2-morpholino-1-cycloocten (18): 2.9 g **4f** wird bei 0.03 Torr im rotierenden Kugelrohr auf 160°C erhitzt. In der Vorlage erhält man ein Gemisch aus **18** und **19** (23:77). Ausb. 2.15 g (89%). — IR (Film): 1630 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.3–1.7 (m, 8H), 2.2–2.5 (m, 2H), 2.7–2.9 (m, 4H), 3.5–3.8 (m, 4H); **19**: 2.2 (s, SCH₃); **18**: 2.1 (s, SCH₃), 4.8 (t, HC=C \setminus).

C₁₃H₂₃NOS (241.4) Ber. C 64.68 H 9.60 N 5.80 Gef. C 65.18 H 9.55 N 5.70

Di- bzw. Trichlorenamine 15 bzw. 17: Zu 2.68 g (20 mmol) **14** in 60 ml Dichlormethan gibt man unter Rühren und Kühlen mit Eis 10 mmol Enamin (**3b**: 1.67 g, **3d**: 1.65 g). Analog werden 4.02 g (30 mmol) **14** mit 1.51 g (10 mmol) **3c** umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemp. entfernt, der Rückstand dreimal mit 20 ml Pentan extrahiert und der Extrakt nach Abziehen des Pentans im rotierenden Kugelrohr destilliert. **17** wird wegen seiner Zersetzlichkeit nicht destilliert.

1,3-Dichlor-2-morpholino-1-cyclohexen (15b): 2.2 g (93%); Sdp. 40–50°C/0.05 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.5–2.6 (m, 6H), 2.7–3.4 (m, 4H), 3.5–3.9 (m, 4H), 4.8 (m, 1H). — IR (Film): 1640 cm⁻¹.

C₁₀H₁₅Cl₂NO (236.1) Ber. C 50.86 H 6.40 N 5.93 Gef. C 50.85 H 6.48 N 5.88

1,3-Dichlor-2-piperidino-1-cyclohexen (15d): 1.9 g (81%); Sdp. 75–80°C/0.3 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.2–2.7 (m, 12H), 2.7–3.3 (m, 4H), 4.8 (m, 1H). — IR (Film): 1640 cm⁻¹.

C₁₁H₁₇Cl₂N (234.2) Ber. C 56.42 H 7.32 N 5.98 Gef. C 56.19 H 7.22 N 5.86

1,3,3-Trichlor-2-pyrrolidino-1-cyclohexen (17): Ausb. 2.0 g (78%). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.6 bis 2.1 (m, 6H), 2.4–2.8 (m, 4H), 3.1–3.45 (m, 4H).

C₁₀H₁₄Cl₃N (254.6) Ber. C 47.18 H 5.54 N 5.50 Gef. C 46.70 H 5.23 N 5.32

Spaltung der chlorierten Enamine mit Chlorwasserstoff/Wasser: In eine Lösung von 10 mmol chloriertem Enamin (2.02 g **10b**; 2.36 g **15b**; 2.34 g **15d**) in 20 ml absol. Dichlormethan wird bei 0°C 10 min Chlorwasserstoff eingeleitet. Der überschüssige Chlorwasserstoff wird i. Vak. zusammen mit dem Dichlormethan entfernt. Zum Rückstand gibt man 20 ml absol. Dichlormethan und 0.18 ml Wasser. Nach 12 h Rühren und Entfernen des Dichlormethans i. Vak. extrahiert man den Rückstand dreimal mit 30 ml Pentan. Die Pentanextrakte werden nach dem Abziehen des Pentans im rotierenden Kugelrohr destilliert.

2-Chlor-1-cyclohexanon (13): Ausb. 1.05 g (79%); Sdp. 81–83°C/12 Torr (Lit.²⁰ 82°C/13 Torr). — IR (Film): ν_{C=O} = 1725 cm⁻¹.

2,6-Dichlor-1-cyclohexanon (16): Ausb. 1.2 g (72%) aus **15b**; 1.1 g (66%) aus **15d**. — IR (Film): ν_{C=O} = 1740 cm⁻¹ (Lit.²¹, *cis*: 1787, 1751 cm⁻¹; *trans*: 1746 cm⁻¹); n_D²⁰ = 1.5030 (Lit.²¹) n_D²⁰ = 1.5042; Sdp. 52°C/0.3 Torr (Lit.²¹) *trans*: 118°C/19 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.7 bis 2.5 (m, 6H), 4.5–4.9 (m, 2H).

C₆H₈Cl₂O (167.0) Ber. C 43.14 H 4.82 Gef. C 43.16 H 4.83

Literatur

- ¹⁾ E. Vilsmaier, W. Sprügel und K. Gagel, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2475.
- ²⁾ V. Kral und Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **43**, 1248 (1978).
- ³⁾ J. W. Batty, P. D. Howes und C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 59.
- ⁴⁾ Th. Severin und I. Bräutigam, *Chem. Ber.* **112**, 3007 (1979), nachstehend.
- ⁵⁾ E. Vilsmaier, R. Bayer, I. Laengenfelder und U. Welz, *Chem. Ber.* **111**, 1136 (1978).
- ⁶⁾ G. Opitz, H. Hellmann und W. H. Schubert, *Liebigs Ann. Chem.* **623**, 112 (1959).
- ⁷⁾ L. V. Nesterov, N. A. Aleksandrova, I. D. Temyachev, A. A. Musina und R. G. Gainullina, *Zh. Obshch. Khim.* **47**, 1259 (1977) [*Chem. Abstr.* **87**, 117203f (1977)].
- ⁸⁾ M. C. Caserio, R. E. Pratt und R. J. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5747 (1966).
- ⁹⁾ H. P. Koch, *J. Chem. Soc.* **1949**, 387.
- ¹⁰⁾ J. Smuszkovicz, E. Cerda, M. F. Grostic und J. F. Zieserl jr., *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3969.
- ¹¹⁾ D. Cantacuzène und M. Tordeux, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4807.
- ¹²⁾ S. J. Huang und M. V. Lessard, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2432 (1968); H. Ahlbrecht und H. Hanisch, *Synthesis* **1973**, 108; H. Böhme und K. H. Weisel, *Chem. Ber.* **109**, 2908 (1976).
- ¹³⁾ F. M. Laskovics und E. M. Schulman, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 759; *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6672 (1977).
- ¹⁴⁾ J. Gosselck, L. Béress, H. Schenk und G. Schmidt, *Angew. Chem.* **77**, 1140 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 1080 (1965).
- ¹⁵⁾ H. Braun und A. Amann, *Angew. Chem.* **89**, 489 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 473 (1977).
- ¹⁶⁾ E. Vilsmaier und W. Sprügel, *Liebigs Ann. Chem.* **747**, 151 (1971).
- ¹⁷⁾ G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Smuszkovicz und R. Terrell, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 207 (1963).
- ¹⁸⁾ J. Kennedy, A. Lewis, N. J. Mc-Cordinale und R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4945.
- ¹⁹⁾ M. Higo, T. Sakashita, M. Toyoda und T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 250 (1972).
- ²⁰⁾ A. Kötz und Th. Grethe, *J. Prakt. Chem.* **2**, **80**, 473 (1909).
- ²¹⁾ M. Dang Quoc Quan, *C. R. Acad. Sci.* **249**, 426 (1959).
- ²²⁾ E. Jongejan, H. Steinberg und Th. J. de Boer, *Synth. Commun.* **4**, 11 (1974).

[487/78]