

Zur Regioselektivität 1,4-Dipolarer Cycloadditionen von 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olaten an elektronenreiche und elektronenarme Butatriene¹⁾

Hans Gotthardt* und Martin Riegels

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Bergische Universität Wuppertal, Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 13. Oktober 1986

On the Regioselectivity of 1,4-Dipolar Cycloaddition Reactions of 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olates to Electron-rich and Electron-poor Butatrienes¹⁾

The pyrimidinium-4-olates **1a–c** combine with the butatrienes **2a–c** to produce the 1:1-cycloadducts **3a–c** or **5d** with 2,6-diazabicyclo[2.2.2]octane-3,5-dione constitution. The observed position- and regioselectivities are compared with results of the FMO and PMO theory.

In vorangegangenen Mitteilungen berichteten wir über das Cycloadditionsverhalten von Pyrimidinium-4-olaten vom Typ **1** gegenüber verschiedenen Mehrfachbindungssystemen^{2,3)} sowie über [2 + 2]-⁴⁾ und [3 + 2]-Cycloadditionen^{5,6)} von Butatrienen. In Fortführung unserer Studien untersuchten wir auch die Positions- und Regioselektivitäten bei 1,4-Dipolaren Cycloadditionen von **1** an elektronenreiche und elektronenarme Butatriene, über deren Ergebnisse wir hier berichten.

1. Cycloadditionen von Pyrimidinium-4-olaten **1** an elektronenreiche Butatriene **2a, b**

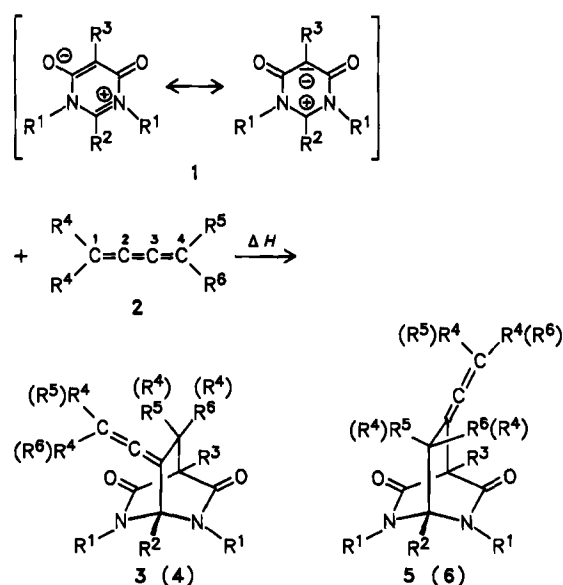
Wie im Falle der [3 + 2]-Cycloadditionen von mesoionischen 1,3-Dithiol-4-onen³⁾ sowie Nitronen und einem Nitriloxid⁵⁾ an Butatriene, die in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus der FMO- und PMO-Theorie nur an einer endständigen CC-Doppelbindung des [3]Cumulens stattfinden, ist auch bei der gleichfalls nach dem Schema [$\pi_4 + \pi_2$] ablaufenden 1,4-Dipolaren Cycloaddition von Pyrimidinium-4-olaten vom Typ **1** an Butatriene **2** ein analoges Verhalten zu erwarten. Hingegen sollten konzertierte [$\pi_4 + \pi_2$]-Cycloadditionen an die zentrale CC-Doppelbindung des kumulierten Trien-Systems nicht erfolgen^{5,6)}.

Tatsächlich liefert die Umsetzung des Pyrimidinium-4-olats **1a** mit dem extrem sauerstoffempfindlichen 2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien (**2a**) in siedendem Toluol nach sieben Tagen und säulenchromatographischer Aufarbeitung neben unverändertem **1a** 20% kristallisiertes **3a**.

Die Konstitution von **3a** ist aus den spektroskopischen Daten ableitbar. Bereits die Elementaranalyse und das Molekül-Ion bei $m/z = 386$ (14%, M^+) im Massenspektrum sprechen für ein 1:1-Addukt, und das ¹H-NMR-Spektrum bietet in Übereinstimmung mit der Symmetrie in **3a** neben den Resonanzen von 10 Aromaten-H vier Singulets bei $\delta = 1.26, 1.53, 1.86$ und 5.82 im 6:3:6:1-Flächenverhältnis.

Diese spektroskopischen Daten lassen jedoch noch keinen Schluß auf den Reaktionsort im Butatrien **2a** zu. Trotz fehlender Allenstreckschwingung im IR-Spektrum von **3a** folgt die im Addukt realisierte Loco- und Regiochemie eindeutig aus dem ¹³C-NMR-Spektrum. Wie in anderen Fällen^{5,6)} erscheint die ¹³C-Resonanz des zentralen Allenkohlenstoffs im Bereich sehr niedriger Feldstärke bei

$\delta = 193.56$ als Septett mit $^3J_{CH} = 4.56$ und einer Dublett-Feinaufspaltung ($^2J_{CH} = 1.38$ Hz). Diese Dublett-Feinaufspaltung wird durch die Kopplung mit dem Brückenkopf-1-H verursacht und belegt die in Formel **3a** skizzierte Regiochemie. Bei Vorliegen eines Regioisomeren vom Typ **5a** sollte dagegen die Resonanz des zentralen Allenkohlenstoffs keine Dublett-Feinstruktur aufweisen.



1	2	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	
a	a	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3a
b	b	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	3b
b	b	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	H	OCH ₃	3c
c	c	CH ₃	SC ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	CF ₃	CF ₃	5d

Bei der Cycloaddition an eine endständige CC-Doppelbindung des unsymmetrisch substituierten Butatriens **2b** können prinzipiell vier Konstitutionsisomere vom Typ **3–6** entstehen, die zusätzlich noch als Racemat je zweier enantiomerer Formen auftreten. Wie das Experiment jedoch belegt, entsteht bei der Umsetzung von **2b** mit den Pyrimidinium-4-olaten **1a** und **b** nur je ein Regioisomeres der Konstitution **3b** bzw. **3c**.

Daß auch diesmal die Cycloaddition an einer endständigen CC-Doppelbindung von **2b** stattfand, belegt bereits die Allenstreckschwingung bei 1980 bzw. 1960 cm^{-1} im IR-Spektrum von **3b, c**.

Eine Unterscheidung zwischen den möglichen Konstitutionen **3–6** erlauben die NMR-Spektren. So erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum von **3b** und **c** die Resonanzen des Brückenkopf-1-H und 8-H als scharfe Singulets im erwarteten Bereich, wodurch Formel **5** entfällt. Die weitere Differenzierung gelingt mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektren. Für Konstitution **3b** spricht die mit $^1J_{CH} = 158.5$

zum Dublett aufgespaltene ^{13}C -Resonanz von C-1 bei $\delta = 76.75$ – eine Feinstruktur ist nicht erkennbar – sowie die Quartett-Dublett-Aufspaltung der C-4-Resonanz bei 60.18 mit $^2J_{\text{CH}} = 5.50$ bzw. 1.57 Hz. Dagegen zeigt **3c** die Resonanzen von C-4 und C-7 als Dubletts von Triplet bzw. Dublett im erwarteten Bereich.

Bei der Elektronenstoßanregung im Massenspektrometer spalten **3a–c** unter anderem in die Edukte, und man beobachtet als Schlüsselfragment-Ionen 1^+ , 2^+ , und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}^+$.

2. Cycloaddition von **1c** an das elektronenarme Butatrien **2c**

Führen die Reaktionen von **1a, b** mit den elektronenreichen Butatrienen **2a, b** selektiv zu Cycloaddukten vom Typ **3**, so kehrt sich bei Einsatz des elektronenarmen [3]Cumulens **2c** die Regioselektivität um. In diesem Fall liefert die Umsetzung von **1c** mit **2c** 40% **5d** mit infraroten Allenstretschwingungen bei 1953 und 1935 cm^{-1} .

Konstitution **5d** belegende Fakten sind die im ^{13}C -NMR-Spektrum im aliphatischen Bereich bei $\delta = 63.06$ liegende und mit $^2J_{\text{CF}} = 25.16$ zum Septett aufgespaltene C-7-Resonanz und die durch Kopplung mit den Protonen der 4- CH_3 -Gruppe verursachte Quartett-Aufspaltung ($^3J_{\text{CH}} = 5.97\text{ Hz}$) der olefinischen C-8-Resonanz bei 96.45. Der zentrale Allenkohlenstoff absorbiert als breites Singulett bei $\delta = 202.50$.

Im Massenspektrometer erleidet **5d** Rückspaltung in die Edukte, und darüber hinaus erscheinen noch die Fragment-Ionen $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}^+$, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NOS}^+$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}^+$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}^+$ und $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}^+$, die mit Konstitution **5d** in Einklang sind. Auch alle weiteren spektroskopischen Daten stimmen mit den Formeln **3** und **5d** überein (s. Exp. Teil).

3. Theoretische FMO-Betrachtungen über die Regioselektivitäten der Cycloadditionen von **1** an **2**

Die experimentell ermittelten Regioselektivitäten bei den 1,4-Dipolaren Cycloadditionen von **1** an die [3]Cumulene **2** stimmen in den Fällen **3a–c** mit den Aussagen aus der PMO-⁷⁾ und FMO-Theorie⁸⁾ sehr gut überein, während im Falle der Reaktion von **1c** mit **2c** die Theorie mit erster Priorität ein Produkt vom Typ **4d** und mit zweiter Priorität erst das experimentell beobachtete Cycloaddukt **5d** voraussagt (Tab. 1).

Tab. 1. Nach dem 3. Term der Störungsgleichung⁷⁾ errechnete Energien [eV] sowie theoretisch erwartete (kursive Werte) und experimentell gefundene Produkte der Cycloadditionen von **1** an **2**. (Grenzorbital-Koeffizienten und HO-/LU-Grenzorbitalenergien nach MNDO-Verfahren⁹⁾, Resonanzintegral $\beta_{\text{CC}} = 5.00\text{ eV}^{10)}$

	Produkte theoretisch				exp. gefunden
	3	4	5	6	
a	-2.638		-2.524		3a
b	-2.985	-2.368	-1.997	-2.676	3b
c ^{a)}	-2.985	-2.368	-1.997	-2.676	3c
d ^{b)}	-1.492	-2.602	-1.857	-1.275	5d

^{a)} Berechnet mit den MNDO-Daten für **1a**¹¹⁾. – ^{b)} Berechnet mit den MNDO-Daten für **1** ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{SCH}_3$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$)¹¹⁾.

Diese Diskrepanz wird jedoch verständlich, da der Rechnung die vereinfachte Annahme zugrunde liegt, daß beide im Zuge der Cycloaddition ausgebildeten σ -Bindungen im Übergangszustand gleich große Abstände (2.00 \AA) aufweisen, was sicherlich nicht der Realität entspricht^{6,12)}.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Förderung dieses Forschungsprogramms bestens gedankt. Unser besonderer Dank gilt auch der *Bayer AG*, der *Hoechst AG* und der *BASF AG* für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 397 und 1420. – ^1H -NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian EM 390 (90 MHz). – ^{19}F -NMR-Spektren (CCl_3F als externer Standard): Varian EM 390 (84.67 MHz). – ^{13}C -NMR-Spektren: Varian FT 80 A, $\delta = 0.00$ für Tetramethylsilan. – Massenspektren (70 eV): Varian MAT 311 A. – Schmelzpunkte: Modell Galenkamp (Metallblock), unkorrigiert. – Säulenchromatographie (SC): Kieselgel 60 (Korngröße 0.040–0.063 mm) der Fa. Merck, Säulendurchmesser 3.0 cm, Füllhöhe 25 cm, Fließmittel Toluol/Essigester (1:1). Die Trennungen erfolgten nach der Methode der Flash-Chromatographie¹³⁾. – Die Cycloadditionen wurden unter Sauerstoff-freiem Stickstoff unter Verwendung der Oxisorp-Einrichtung der Fa. Messer-Griesheim durchgeführt.

*Allgemeine Arbeitsweise für die Darstellung von **3** und **5***: Die Mischung aus **1** und dem Butatrien **2** erhitzt man in 20 ml entgastem, absol. Toluol auf 120°C (Bad), cngt nach der angegebenen Zeit i. Vak. ein, löst den Rückstand in 5.0 ml Dichlormethan (bei **3a** Klärung mit Aktivkohle) und trennt durch SC.

*4,8,8-Trimethyl-7-(2-methyl-1-propenyliden)-2,6-diphenyl-2,6-diazabicyclo[2.2.2]octan-3,5-dion (**3a**)*: Aus 1.40 g (5.04 mmol) 3,6-Dihydro-5-methyl-6-oxo-1,3-diphenyl-1-pyrimidinium-4-olat (**1a**)¹⁴⁾ und 1.20 g (11.1 mmol) 2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien (**2a**)⁵⁾ (7 d, $R_f = 0.81$) erhält man neben 0.500 g **1a** 0.247 g (20%) farblose, nadelförmige Kristalle mit Schmp. $188\text{--}189^\circ\text{C}$ (aus Ethanol). – IR (KBr): 1707 und 1673 cm^{-1} (C=O), 1592 und 1585 (C=C). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.26$ (s; 6H, 8- CH_3), 1.53 (s; 3H, 4- CH_3), 1.86 [s; 6H, =C(CH_3)₂], 5.82 (s; 1H, 1-H), 7.16–7.50 (m; 10H, 2 C_6H_5). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 8.98$ (q, $^1J_{\text{CH}} = 129.4\text{ Hz}$; 1 C, 4- CH_3), 20.68 [qq, $^1J_{\text{CH}} = 128.50$, $^3J_{\text{CH}} = 4.10\text{ Hz}$; 2 C, C=C=C(CH_3)₂], 25.85 (qq, $^1J_{\text{CH}} = 127.9$, $^3J_{\text{CH}} = 4.5\text{ Hz}$; 2 C, 8- CH_3), 39.76 (s, br.; 1 C, C-4), 61.64 (s, br.; 1 C, C-8), 76.01 (d mit Feinstruktur, $^1J_{\text{CH}} = 159.4\text{ Hz}$; 1 C, C-1), 104.41 [sept, $^2J_{\text{CH}} = 6.76\text{ Hz}$; 1 C, C=C=C(CH_3)₂], 107.01 (d, $^2J_{\text{CH}} = 6.0\text{ Hz}$; 1 C, C-7), 123.53 (d, pseudo-q, $^1J_{\text{CH}} = 161.0$, $^3J_{\text{CH}} = 4.0\text{ Hz}$; 4 C, 4 o-C), 126.63 (dt, $^1J_{\text{CH}} = 162.0$, $^3J_{\text{CH}} = 6.3\text{ Hz}$; 2 C, 2 p-C), 129.29 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 161.1$, $^3J_{\text{CH}} = 7.3\text{ Hz}$; 4 C, 4 m-C), 138.66 (t, $^3J_{\text{CH}} = 7.6\text{ Hz}$; 2 C, 2 s-C), 168.86 (qd, $^3J_{\text{CH}} = 2\text{--}3\text{ Hz}$; 2 C, C-3, -5), 193.56 [sept, d, $^3J_{\text{CH}} = 4.56$, 1.38 Hz; 1 C, C=C=C(CH_3)₂]. – MS (135°C): m/z (%) = 386 (14, M^+), 280 (26, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2^+$), 279 (100, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2^+$), 278 (77, **1a**⁺), 267 (9, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$), 250 (60, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}^+$), 146 (5, $\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}^+$), 119 (20, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}^+$), 108 (16, **2a**⁺), 104 (33, $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}^+$), 83 (32, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}^+$), 77 (44).

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (386.5) Ber. C 77.69 H 6.78 N 7.25
Gef. C 77.71 H 6.78 N 6.99

*8-Methoxy-4-methyl-7-(2-methyl-1-propenyliden)-2,6-diphenyl-2,6-diazabicyclo[2.2.2]octan-3,5-dion (**3b**)*: 1.40 g (5.04 mmol) **1a**¹⁴⁾ und 1.20 g (10.9 mmol) 1-Methoxy-4-methyl-1,2,3-pentatrien (**2b**)^{15,16)} (7 d, $R_f = 0.76$) ergeben 0.723 g (37%) farblose Spieße mit Schmp. $147\text{--}148^\circ\text{C}$ (aus *n*-Hexan). – IR (KBr): 1980 cm^{-1} (C=C=C), 1720 und 1690 (C=O), 1595 (C=C). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.62$ (s; 3H, 4- CH_3), 1.81 [s; 6H, =C(CH_3)₂], 3.45 (s; 3H, OCH₃), 4.15 (s; 1H, 8-H), 5.76 (s; 1H, 1-H), 7.27 (mc; 10H, 2 C_6H_5). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 11.48$ (qd, $^1J_{\text{CH}} = 130.1$, $^3J_{\text{CH}} = 2.2\text{ Hz}$; 1 C, 4- CH_3), 20.50 [qq, $^1J_{\text{CH}} = 128.3$, $^3J_{\text{CH}} = 5.1\text{ Hz}$; 1 C, C=C=C(CH_3)₂], 21.04 [qq, $^1J_{\text{CH}} = 128.8$, $^3J_{\text{CH}} = 5.0\text{ Hz}$; 1 C, C=C=C(CH_3)₂], 57.48 (qd, $^1J_{\text{CH}} = 143.1$, $^3J_{\text{CH}} =$

4.7 Hz; 1 C, OCH₃), 60.18 (qd, ²J_{CH} = 5.50, 1.57 Hz; 1 C, C-4), 76.75 (d, ¹J_{CH} = 158.5 Hz; 1 C, C-1), 78.42 (d, br., ¹J_{CH} = 154.0 Hz; 1 C, C-8), 96.74 (s, br.; 1 C, C-7), 102.06 [sept, ²J_{CH} = 6.6 Hz; 1 C, C=C=C(CH₃)₂], 123.28, 123.91, 126.81 und 129.38 (m; 10 C, Aromaten-C), 138.39 und 138.79 (m; 2 C, 2 s-C), 166.98 und 167.54 (s, br.; 2 C, C-3, -5), 196.01 [s, br.; 1 C, C=C=C(CH₃)₂]. — MS (132°C): m/z (%) = 388 (6, M⁺), 280 (20, C₁₇H₁₆N₂O⁺), 279 (99), 278 (100, 1a⁺), 269 (43, M⁺ - C₆H₅NCO), 251 (18, C₁₆H₁₅N₂O⁺), 250 (91, C₁₆H₁₄N₂O⁺), 238 (57), 119 (17, C₆H₅NCO⁺), 110 (38, 2b⁺), 104 (35, C₇H₆N⁺), 83 (27, C₄H₃O⁺).

C₂₄H₂₄N₂O₃ (388.5) Ber. C 74.20 H 6.23 N 7.21
Gef. C 74.10 H 6.20 N 7.24

4-Benzyl-8-methoxy-7-(2-methyl-1-propenyliden)-2,6-diphenyl-2,6-diazabicyclo[2.2.2]octan-3,5-dion (3e): 1.80 g (5.09 mmol) 5-Benzyl-3,6-dihydro-6-oxo-1,3-diphenyl-1-pyrimidinium-4-olat (1b)¹⁷⁾ und 1.20 g (10.9 mmol) 2b^{15,16)} (7 d, R_f = 0.86) liefern 0.755 g (32%) farblose Nadeln mit Schmp. 177–178°C (aus n-Pentan). — IR (KBr): 1960 cm⁻¹ (C=C=C), 1710 und 1676 (C=O), 1586 (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.77 und 1.82 [2 s; 6H, =C(CH₃)₂], 3.29 (s; 3H, OCH₃), 3.69 (s; 2H, CH₂), 3.99 (s; 1H, 8-H), 5.75 (s; 1H, 1-H), 7.17–7.39 (m; 13H, Aromaten-H), 7.56–7.68 (m; 2H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.38 [qq, ¹J_{CH} = 128.9, ³J_{CH} = 4.7 Hz; C, C=C=C(CH₃)₂], 21.20 [qq, ¹J_{CH} = 125.8, ³J_{CH} = 4.7 Hz; 1 C, C=C=C(CH₃)₂], 30.76 (tm, ¹J_{CH} = 130.5 Hz; 1 C, CH₂), 56.21 (qd, ¹J_{CH} = 143.1, ³J_{CH} = 3.8 Hz; 1 C, OCH₃), 64.07 (td, ²J_{CH} = 6.26, 1.57 Hz; 1 C, C-4), 74.03 (d, ¹J_{CH} = 154.1 Hz; 1 C, C-1), 76.47 (dq, ¹J_{CH} = 160.4, ³J_{CH} = 2.2 Hz; 1 C, C-8), 96.06 (dd, ²J_{CH} = 2.6 Hz; 1 C, C-7), 101.67 [sept, ²J_{CH} = 6.6 Hz; 1 C, C=C=C(CH₃)₂], 123.39 und 124.06 (2 m; 4 C), 126.29 (m; 1 C, p-C), 126.83 (m; 2 C, 2 p-C), 127.88, 129.33, 129.42 und 132.13 (4 m; 8 C), 137.44, 138.48 und 138.81 (3 m; 3 C, 3 s-C, insgesamt 18 Aromaten-C), 166.72 und 166.89 (2 s, br.; 2 C, C-3, C-5), 195.98 [s mit Feinstruktur; 1 C, C=C=C(CH₃)₂]. — MS (140°C): m/z (%) = 464 (5, M⁺), 354 (66, 1b⁺), 353 (100, C₂₃H₁₇N₂O⁺), 345 (22, M⁺ - C₆H₅NCO), 326 (31, C₂₂H₁₆N₂O⁺), 110 (20, 2b⁺), 104 (19, C₇H₆N⁺), 91 (73, C₇H₇⁺), 77 (22).

C₃₀H₂₈N₂O₃ (464.6) Ber. C 77.56 H 6.08 N 6.03
Gef. C 77.38 H 6.12 N 5.86

8-(2,2-Diphenylvinyliden)-1-(ethylthio)-2,4,6-trimethyl-7,7-bis-(trifluormethyl)-2,6-diazabicyclo[2.2.2]octan-3,5-dion (5d): 0.690 g (3.22 mmol) 2-(Ethylthio)-3,6-dihydro-1,3,5-trimethyl-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olat (1c)⁹⁾ und 5,5,5-Trifluor-1,1-diphenyl-4-(trifluormethyl)-1,2,3-pentatrien (2c)^{18–21)} (4 d, R_f = 0.65) ergeben 0.714 g (40%) farblose Nadeln mit Schmp. 188–189°C (aus Ethanol/n-Pentan). — IR (KBr): 1953 und 1935 cm⁻¹ (C=C=C), 1706 sh, 1702 und 1670 (C=O), 1588 (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ =

1.40 (t, J = 7.4 Hz; 3H, SCH₂CH₃), 1.54 (s; 3H, 4-CH₃), 2.74 (q, J = 7.4 Hz; 2H, SCH₂CH₃), 3.34 (s; 6H, 2 NCH₃), 7.10–7.34 (m; 10H, 2 C₆H₅). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -69.00 (s; 6 F, 2 CF₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.83 (q, ¹J_{CH} = 130.2 Hz; 1 C, 4-CH₃), 13.18 (qt, ¹J_{CH} = 128.3 Hz; 1 C, SCH₂CH₃), 26.72 (tq, ¹J_{CH} = 139.6, ²J_{CH} = 2.3 Hz; 1 C, SCH₂CH₃), 32.92 (q, ¹J_{CH} = 139.6 Hz; 2 C, 2 NCH₃), 55.06 (q, ²J_{CH} = 4.7 Hz; 1 C, C-4), 63.06 (sept, ²J_{CF} = 25.16 Hz; 1 C, C-7), 88.94 (t, ³J_{CH} = 1.5 Hz; 1 C, C-1), 96.45 (q, ³J_{CH} = 5.97 Hz; 1 C, C-8), 119.38 [s, br.; 1 C, C=C=C(CH₃)₂], 122.37 (q, J_{CF} = 290.3 Hz; 2 C, 2 CF₃), 128.28, 128.61 und 128.74 (3 m; 10 C, Aromaten-C), 133.89 (m; 2 C, 2 s-C), 167.89 (t, ³J_{CH} = 1.3 Hz; 2 C, C-3, -5), 202.50 (s, br.; 1 C, C=C=C). — MS (132°C): m/z (%) = 554 (9, M⁺), 340 (4, 2c⁺), 214 (100, 1c⁺), 185 (C₈H₁₁NO₂S⁺), 157 (45, C₇H₁₁NOS⁺), 112 (5, C₄H₄N₂O⁺), 102 (2, C₄H₈NS⁺), 83 (13, C₄H₃O⁺).

C₂₇H₂₄F₆N₂O₂S (554.6) Ber. C 58.48 H 4.36 N 5.05
Gef. C 58.52 H 4.32 N 4.88

CAS-Registry-Nummern

1a: 96807-23-7 / 1b: 101530-90-9 / 1c: 99249-00-0 / 2a: 2431-31-4 / 2b: 14674-63-6 / 2c: 14679-66-9 / 3a: 106435-54-5 / 3b: 106435-55-6 / 3c: 106435-56-7 / 5d: 106435-57-8

- ¹⁾ Auszug aus der Diplomarbeit M. Riegels, Univ. Wuppertal 1986.
- ²⁾ Literaturzusammenstellung: H. Gotthardt, J. Blum, *Chem. Ber.* **120** (1987) 109.
- ³⁾ H. Gotthardt, J. Blum, *Chem. Ber.* **120** (1987) 115.
- ⁴⁾ H. Gotthardt, R. Jung, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 4217.
- ⁵⁾ H. Gotthardt, R. Jung, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3438.
- ⁶⁾ H. Gotthardt, R. Jung, *Chem. Ber.* **119** (1986) 563.
- ⁷⁾ I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, S. 32, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1979.
- ⁸⁾ K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 57.
- ⁹⁾ M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899, 4907.
- ¹⁰⁾ K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts, L. J. Luskus, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 7301.
- ¹¹⁾ H. Gotthardt, J. Blum, K.-H. Schenk, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1315.
- ¹²⁾ M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 209.
- ¹³⁾ W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923.
- ¹⁴⁾ H. Gotthardt, K.-H. Schenk, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4567.
- ¹⁵⁾ R. G. Visser, H. J. T. Bos, L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **99** (1980) 70; **100** (1981) 34.
- ¹⁶⁾ W. Reppe und Mitarbeiter, *Liebigs Ann. Chem.* **596** (1955) 1, 74.
- ¹⁷⁾ Th. Kappe, W. Lube, *Monatsh. Chem.* **102** (1971) 781.
- ¹⁸⁾ F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 3539.
- ¹⁹⁾ J. S. Driscoll, D. W. Grisley jr., J. V. Pustinger, J. E. Harris, C. N. Matthews, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 2427.
- ²⁰⁾ G. H. Birum, C. N. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 4198; *J. Org. Chem.* **32** (1967) 3554.
- ²¹⁾ H. Bickel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **22** (1889) 1537.

[249/86]