

Dikationether, 12¹⁾

Reaktion von Enaminonen mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid: 3-Trifloxypropeniminium- und Bis(3-amino-2-propenylio)ether-Salze

Berndt Singer und Gerhard Maas*

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

Eingegangen am 21. Oktober 1986

Die Enaminone **1a–n** reagieren mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf₂O) im Molverhältnis 1:1 unter *O*-Sulfonylierung zu 3-Trifloxypropeniminium-triflaten **2a–n**. Im Molverhältnis 2:1 entstehen die Bis(3-amino-2-propenylio)ether-bistriflate **3**. Die Konfiguration der Kationen von **2** und **3** wird, sofern möglich, aus ¹H- und ¹³C-NMR-Daten abgeleitet. Die Hydrolyse der ambifunktionellen Salze **3** kann an der Iminium- oder an der Vinyl-ether-Funktion erfolgen.

Trifluormethansulfonsäureanhydrid [(CF₃SO₂)₂O, Tf₂O] reagiert mit Carbonylgruppen unter *O*-Sulfonylierung zu entsprechenden Sulfonyloxycarbenium-Ionen. In Abhängigkeit von den jeweiligen Substituenten können diese durch Verlust eines β-Protons in Vinyltriflate übergehen²⁾, den üblichen Umlagerungsreaktionen der Carbokation-Chemie unterliegen³⁾ oder auch zu *gem*-Bis(trifluormethansulfonaten) abreagieren⁴⁾. Wenn die positive Ladung wirksam stabilisiert werden kann, sind Trifloxycarbenium-Salze stabil und können isoliert werden⁵⁾. In diesem Sinne sind beispielsweise auch Carbonsäureamide mit Tf₂O umgesetzt worden^{5c,6)}.

Es war daher zu erwarten, daß Enaminone des Typs $R_2N-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}=\text{O}$, die als vinyloge Carbonsäureamide aufgefaßt werden können, ebenfalls der elektrophilen *O*-Sulfonylierung durch Tf₂O zugänglich sind; als Produkte sollten resonanzstabilisierte 3-Trifloxypropeniminium-Salze entstehen.

Prinzipiell kann der elektrophile Angriff an einer α,β-ungesättigten β-Aminocarbonylverbindung nicht nur am Sauerstoff, sondern auch am N- und C^α-Atom erfolgen. Die Protonierung läßt sich an allen drei nucleophilen Zentren realisieren⁷⁾, Alkylierungen finden am O-, seltener am C^α-Atom statt^{7a,8)}. Die Acylierung von Enaminonen mit primärer oder sekundärer Aminfunktion liefert in der Regel *N*-Acyl-, zuweilen auch C^α-Acyl- und *O,N*-Diacyl-Derivate^{7a)}. Kürzlich wurde auch die ausschließliche *O*-Acylierung cyclischer sekundärer Enaminone beschrieben⁹⁾. Die Acylierung tertiärer Enaminone liefert in der Regel *O*-Acyl-, seltener C-Acyl-Derivate^{7a)}.

Synthese und Konfiguration von 3-Trifloxypropeniminium-Salzen

Die Umsetzung von Tf₂O mit den Enaminonen **1a–n** in Dichlormethan führt glatt zu den Trifloxycarbenium-trifla-

Dication Ethers, 12¹⁾. – Reaction of Enaminones with Triflic Anhydride: 3-Trifloxypropeniminium- and Bis(3-amino-2-propenylio) Ether Salts

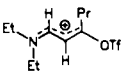
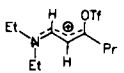
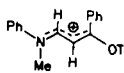
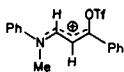
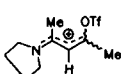
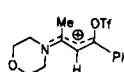
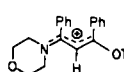
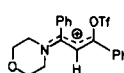
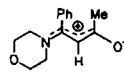
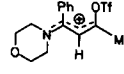
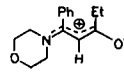
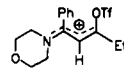
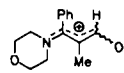
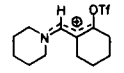
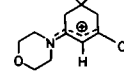
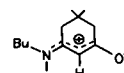
Reaction of enaminones **1a–n** with triflic anhydride (Tf₂O) in a 1:1 molar ratio yields 3-trifloxypropeniminium triflates **2a–n** by *O*-sulfonylation. With a 2:1 molar ratio, the bis(3-amino-2-propenylio) ether bistriflates **3** are obtained. The configuration of the cations of **2** and **3** is derived from ¹H and ¹³C NMR data as far as possible. Hydrolysis of the ambifunctional salts **3** may occur either at the iminium or the vinyl ether functions.

ten **2a–n**. Durch Zugabe von trockenem Ether können die mehr oder weniger hydrolyseempfindlichen Salze aus den Reaktionslösungen ausgefällt werden, wobei die isolierten Ausbeuten zwischen 61 und 94% liegen. Die Umsetzung erfolgt in der Regel bei Raumtemperatur oder darunter, lediglich die heterogenen Reaktionsbedingungen im Fall von **1n** erfordern eine höhere Temperatur. Im Fall des Enaminaldehyds **1h** und der cyclischen Enaminone **1j–m** ist es unbedingt erforderlich, bei tiefen Temperaturen zu arbeiten, da die Trifloxycarbenium-Salze in diesen Fällen schon bei Raumtemperatur zu Dikationether-Salzen weiterreagieren (s. unten). Im Fall der Enaminone **1d–g** hat sich auch die Reihenfolge der Reagenzien als entscheidend erwiesen: Da die zugehörigen Trifloxycarbenium-Salze durch überschüssiges Enaminon bereits deprotoniert werden¹⁰⁾, muß die Konzentration an Enaminon niedrig gehalten werden, d. h., es wird langsam zum vorgelegten Tf₂O hinzugegeben. Da die Sulfonylierung sehr schnell erfolgt, gelangt man zum gleichen Ziel, wenn man die notwendige Menge an Tf₂O auf einmal zum Enaminon hinzufügt (vgl. die Synthese von **2b**).

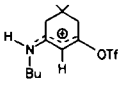
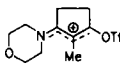
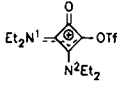
Die Konstitution der Trifloxycarbenium-Salze **2** ergibt sich eindeutig aus der charakteristischen IR-Frequenz der kovalent gebundenen Triflatgruppe (1420–1445 cm⁻¹) sowie aus den ¹⁹F-NMR-Spektren, wo man neben dem Signal des Triflat-Anions das des kovalent gebundenen Triflats im erwarteten^{5a)} Bereich (δ = 89.0–92.5 relativ zu C₆F₆) findet. Auch die ¹³C-Resonanz bei δ = 118.7–119.5 steht in Einklang mit Literaturdaten für Trifloxycarbenium-Salze^{5a)}.

Produkte der *N*- und C^α-Sulfonylierung, wie sie analog mit anderen Elektrophilen beobachtet wurden (s. Einleitung), wurden in keinem Fall isoliert. Auch die in einigen Fällen von den Reaktionslösungen aufgenommenen ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren gaben keine Anhaltspunkte für solche Produkte.

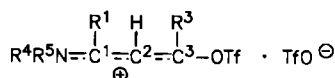
Tab. 1. ¹H- und ¹⁹F-NMR-Daten der Salze **2a–m** [CD₃CN, δ in ppm, Kopplungskonstanten *J* in Hz, innerer Standard TMS (¹H) bzw. C₆F₆ (¹⁹F)]
$$\text{R}^4\text{R}^5\text{N}=\overset{\text{R}^1}{\underset{\oplus}{\text{C}}^1}=\overset{\text{R}^2}{\text{C}}^2=\overset{\text{R}^3}{\text{C}}^3-\text{OTf} \cdot \text{OTf}^-$$

Verbindung	R ¹	R ²	¹ H-NMR R ³	R ⁴	R ⁵	¹⁹ F-NMR ^{a)}	Isomeren- verhältnis A/B ^{b)}
 2aA	8.63 (d) ³ <i>J</i> = 11.0	6.70 (d) ³ <i>J</i> = 11.0	2.81 (t, α-CH ₂) 0.96 (mc, β-CH ₂) 1.70 (mc, γ-CH ₃)	1.30 (t), 1.38 (t) 3.73–4.11 (4 q, NCH ₂)		90.3	1:3
 2aB	8.42 (d) ³ <i>J</i> = 10.5	6.77 (d) ³ <i>J</i> = 10.5	2.87 (t, α-CH ₂)			91.0	
 2bA	8.35 (d) ^{c)} ³ <i>J</i> = 10.8	7.47 (d) ³ <i>J</i> = 10.8	7.51–8.18	(Me) 4.05 (d) ^{c)} 4.15 (d) ^{c)}	(Ph) siehe R ³	92.3 ^{d)}	1:1
 2bB	8.73 (d) ^{c)} ³ <i>J</i> = 10.4	7.17 (d) ³ <i>J</i> = 10.4				91.0 ^{d)}	
 2c	2.68 (s) ^{e)} 2.42 (s)	6.59 (s) ^{e)}	2.42 oder 2.68	2.24 (mc, NCH ₂ CH ₂) 4.06 (mc, NCH ₂)		90.5	
 2dB	2.76 (s) ^{e)}	7.18 (s) ^{e)}	7.38–7.95	3.78–4.31		91.3	
 2eA		7.97 (s) C ₆ H ₅ : 7.10–7.90		3.92–4.55		90.2	
 2eB		7.38 (s)				89.0	
 2fA	7.58–7.92	6.99 (s)	1.64 (s)	3.80–4.31		90.3	1:2
 2fB		6.80 (s)	2.43 (s)			90.4	
 2gA	7.68 (mc)	6.90 (s)	0.77 (t, CH ₃) 2.07 (q, CH ₂)	3.80–4.30		90.4	1:1 ⁿ⁾
 2gB		6.78 (s)	1.20 (t, CH ₃) 2.63 (q, CH ₂)			90.6	
 2h	7.69 („s“)	1.92 (s)	7.45 (s)	3.85–4.42		89.8	
 2iB^{o)}	1.84 und 2.48 (mc, 8 CH ₂ , Cyclohexan und 6 CH ₂ , Piperidin), 8.69 (s, CH)					89.7	
 2j	1.13 (s, 6H, Me), 2.71 und 2.81 (s, CH ₂ , Cyclohexan), 3.95 (mc, CH ₂ , Morpholin), 6.94 (s, CH)					90.8	
 2k₁	2k₁ : 6.84 (s, CH) 2k₂ : 6.81 (s, CH)						

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verbindung	R ¹	R ²	¹ H-NMR R ³	R ⁴	R ⁵	¹⁹ F-NMR ^{a)}	Isomeren- verhältnis A/B ^{b)}
	2k₂	2k₁ + 2k₂:	0.96 (t, CH ₂ CH ₃), 1.13 (s, C(CH ₃) ₂), 1.22–1.78 (m, CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃), 2.71, 2.77 (s, CH ₂ , Cyclohexan), 3.66 (dt, NCH ₂), 11.0 (sehr breit, NH)			90.3	15:1 ^{h)}
	2l		2.18 (t, ⁵ J = 1.8, CH ₃), 3.21 (s, CH ₂ , Cyclopentan), 3.94 und 4.21 (mc, CH ₂ , Morpholin)			90.4	
	2m		1.41 (t) und 3.85 (q) (N ² -Ethyl) 1.47 (t) und 4.30 (q) (N ¹ -Ethyl)			92.5	

^{a)} Angegeben sind die Werte für die kovalent gebundene Triflat-Gruppe; das Signal für das CF₃SO⁻-Ion erscheint bei 85.3–85.6 ppm. — ^{b)} Bestimmt durch Integration der ¹⁹F-Signale der isolierten Isomerengemische. — ^{c)} Zusätzliche ⁴J(1-H, NMe)-Kopplung von ca. 1.4 Hz. — ^{d)} Zuordnung durch Vergleich mit **2d** und **2e**. — ^{e)} Verbreitert. — ^{f)} Die Zuordnung der Isomerensignale erfolgte anhand einer fast isomerenfreien Probe von **2gB**, die durch fraktionierte Kristallisation erhalten wurde. — ^{g)} In CDCl₃. Die Konfiguration an der exocyclischen C=C-Bindung wurde in Analogie zu der des Enaminons [J. Dabrowski, K. Kamińska-Trela, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2826] zugeordnet. — ^{h)} Siehe Tab. 2.

Tab. 2. ¹³C-NMR-Daten einiger 3-Trifloxypropeniminium-Salze **2** (CD₃CN, δ in ppm, ¹J(C,H)-Kopplungskonstanten [Hz] kursiv)

Verbindung	C-1	C-2	C-3	R ¹	R ³	R ⁴ , R ⁵
2aA ^{a,b)}	168.4 <i>177.0</i>	110.4 <i>167.5</i>	175.5		20.6 (CH ₃ CH ₂) 33.7 ^{c)} (C ₂ H ₅ CH ₂) 13.2, 13.3 (Pr-CH ₃ und NCH ₂ CH ₃)	48.5, 57.5 (NCH ₂)
2aB ^{a,b)}	162.1 <i>177.0</i>	110.8 <i>170.2</i>	171.8		20.3 (CH ₃ CH ₂) 37.5 ^{a,d)} (C ₂ H ₅ CH ₂)	50.0, 56.2 (NCH ₂)
2c ^{c)}	174.5	114.9 <i>167.6</i>	158.1	23.6	21.2	55.7, 56.8 (NCH ₂) 24.8, 25.1 (NCH ₂ CH ₂)
2dB	179.3 ^{g)}	114.9 <i>169.4</i>	154.0 ^{g)}	23.3	127.8 (<i>o</i> -C), 130.1 (<i>m</i> -C), 130.7 (<i>ipso</i> -C), 133.6 (<i>p</i> -C)	54.1, 56.5 (NCH ₂) 66.6, 66.7 (OCH ₂)
2eA ^{e)}	176.6 oder 175.9	118.2 <i>170.2</i>	163.1 oder 158.6	A + B:	127.8–135.5	56.1, 56.4, 56.9, 57.5 (NCH ₂) 66.4, 66.8, 67.0, 67.5 (OCH ₂)
2eB ^{e)}	175.9 oder 176.6	115.7 <i>168.0</i>	158.6 oder 163.1			
2j ^{g)}	176.4	111.6 <i>177.0</i>	171.2	41.2, 41.6 (CH ₂) 34.3 (CMe ₂) 27.4 (CMe ₂)		54.0, 54.1 (NCH ₂) 66.8 (OCH ₂)
2k₁ ^{a,h)}	179.3	109.9 <i>174.0</i>	172.0	42.5, 43.6 (CH ₂) 34.7 (CMe ₂) 27.1 (CMe ₂)		13.7, 20.2, 30.6, 48.0 (N-Bu)
2k₂ ^{g,h)}	186.7	94.2 <i>181.5</i>	177.9	43.3, 43.4 (CH ₂) 33.5 (CMe ₂) 27.3 (CMe ₂)		13.8, 20.3, ⁱ⁾ 45.5

^{a)} In CDCl₃. — ^{b)} Signalzuordnung aufgrund der Integrale; Isomerenverhältnis **2aA**:**2aB** = 1:3. — ^{c)} Halbwertsbreite der Tripletlinien 24 Hz. — ^{d)} Halbwertsbreite der Tripletlinien 19 Hz. — ^{e)} Zuordnung von C-1 und C-3 durch Vergleich mit **2dB**. — ^{f)} Unterscheidung von C-1 und C-3: Das Signal von C-1 ist aufgrund von ²J-Kopplungen mit 2-H und CH₃ deutlich breiter als das Signal von C-3, welches als Dublett (²J(C-3, 2-H) = 5.1 Hz) erscheint. — ^{g)} Unterscheidung von C-1 und C-3: C-3 zeigt eine Quartett-Feinstruktur (²J-Kopplung mit CH₂ und CH), C-1 zeigt nur eine unaufgelöste Verbreiterung; beim Übergang zum Dikationether-Salz **3c** (Änderung des C-3-Substituenten, siehe Tab. 3) bleibt nur C-1 lagekonstant. — ^{h)} Unterscheidung der Isomerensignale anhand des Isomerenverhältnisses (15:1). — ⁱ⁾ Nicht aufzufinden.

Der Einfluß der magnetischen Anisotropie des Phenylrings erlaubt es auch, in **2f** und **2g** dem Isomeren mit den signifikant hochfeldverschobenen Signalen für 3-Methyl bzw. 3-Ethyl die Konfiguration **2fA** bzw. **2gA** zuzuordnen. Wir gehen davon aus, daß sich die durch die angeführten spektroskopischen Argumente unmittelbar belegbare *E*(1,2)-Konfiguration von **2a, b, f, g** auch auf die übrigen acyclischen Trifloxy-carbenium-Salze übertragen läßt. Die bereits diskutierte Rotationsbehinderung um die C-1 – N-Bindung fixiert die Stickstoff-Substituenten in der C-1, C-2, C-3-Ebene; wegen sterischer Wechselwirkung von R⁴ bzw. R⁵ mit R³ sind die *Z*(1,2)-Formen **2C** und **2D** thermodynamisch wesentlich ungünstiger als die *E*(1,2)-Formen. Nach Literaturbefunden liegen bereits die Enaminone **1a–d** (oder sehr ähnlich substituierte Derivate) ausschließlich mit *E*-konfigurierter C=C-Bindung vor, während **1e–g** als *E/Z*-Isomerenmische eingesetzt werden¹⁵. Mit dem Übergang zu Trifloxypropeniminium-Salzen ist in Analogie zu *O*-protonierten Enaminonen¹³ eine Abnahme der π -Bindungsordnung an C-1 – C-2 verbunden, was eine Erniedrigung der Rotationsbarriere nach sich zieht, die für sekundäre Enaminone mit $\Delta G^* = 21\text{--}22 \text{ kcal mol}^{-1}$ angegeben wurde¹⁶. Die aus *Z*(1,2)-Enaminonen gebildeten Trifloxypropeniminium-Salze können sich somit wohl schon unter den Synthesebedingungen in die stabileren *E*(1,2)-Isomeren umlagern.

Unter Annahme der *E*(1,2)-Konfiguration lassen sich nun die folgenden weiteren Isomerenzuordnungen vornehmen: Das Salz **2d** muß *Z*(2,3)-Konfiguration haben (**2dB**), da das ¹H-Signal von 1-Me keine Hochfeldverschiebung gegenüber **2c** erfahren hat, die man im Fall eines *cis*-ständigen Phenylrings [*E*(2,3)-Konfiguration] erwarten würde. In **2e** ergibt sich die Konfiguration an C-2 – C-3 wiederum unter Berücksichtigung des Anisotropieeffekts der 3-Phenylgruppe, diesmal in Bezug auf die Protonenresonanz von 2-H (vgl. **2bA/2bB**). Für **2f** und **2g** folgt die Zuordnung des *B*-Isomeren unmittelbar aus der spektroskopisch untermauerten Zuordnung für das *A*-Isomere. Die Anwendung der bei neutralen Olefinen gefundenen empirischen Substituenteninkremente für die chemische Verschiebung¹⁷ (*trans*-Me \rightarrow *trans*-Ph: $\Delta\delta = +0.19$; *cis*-Me \rightarrow *cis*-Ph: $\Delta\delta = +0.63$) ergibt eine ausgezeichnete Korrelation der chemischen Verschiebungen des 2-Protons in **2dB**, **2eB** und **2fB**; sie versagt andererseits für den Vergleich von **2fA** mit **2eA**, wo dem erwarteten Wert $\delta(2\text{-H}) = 7.18$ für **2eA** ein experimenteller Wert $\delta = 7.97$ gegenübersteht.

Für die isomerenfrei vorliegenden Salze **2c** und **2h** schließlich gibt es keine ausreichenden Argumente zur Bestimmung der Konfiguration an C-2 – C-3.

Das Auftreten von isomeren Trifloxy-carbenium-Salzen **2** mit *E*(1,2)-Konfiguration läßt sich generell auf die Sulfonylierung der Konformer *E*(2,3) und *Z*(2,3) von **1** zurückführen. Tatsächlich wurde bei der Umsetzung von **1a** mit Tf₂O bei verschiedenen Temperaturen auch ein unterschiedliches Isomerenverhältnis **2aA/2aB** erhalten (1:2 bei –66°C, 1:1 bei 25°C). Unter den Aufnahmebedingungen des NMR-Spektrums ist in diesem Fall die C-2 – C-3-Bindung von **2aA, B** konfigurationsstabil. Natürlich muß das

Isomerenverhältnis *E*(2,3)/*Z*(2,3)-**2** nicht generell das Konformerengleichgewicht auf der Enaminon-Stufe widerspiegeln; sterische Gegebenheiten dürften die Geschwindigkeit der *O*-Sulfonylierung der beiden Konformer in unterschiedlicher Weise beeinflussen.

Die bereits erwähnte Rotationsbehinderung an der C-1 – N-Bindung äußert sich bei **2k** im Auftreten der Isomeren **2k₁** und **2k₂**, von denen ersteres weit überwiegt. Die Konfigurationszuordnung stützt sich auf die ¹³C-NMR-Daten unter Berücksichtigung des γ -Effekts^{14b}, der eine Hochfeldverschiebung der an der C – N-Bindung *cis*-ständigen α -C-Atome voraussagt (**2k₂**: $\delta(\text{C-2}) = 94.2$, $\delta(\text{NCH}_2) = 45.5$; entsprechende Werte in **2k₁**: $\delta = 109.9$ und 48.0).

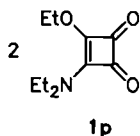
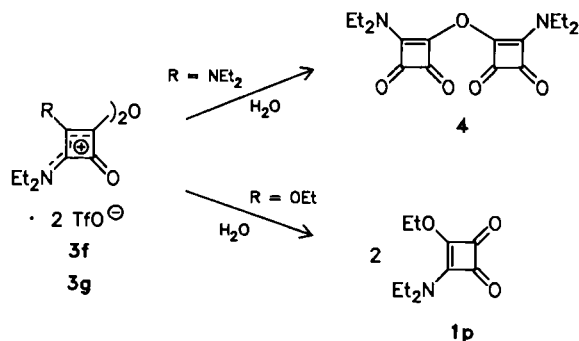
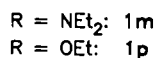
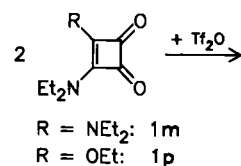
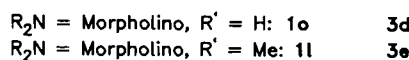
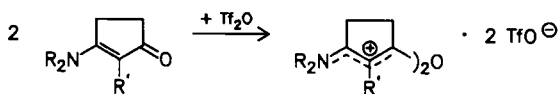
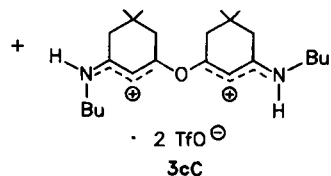
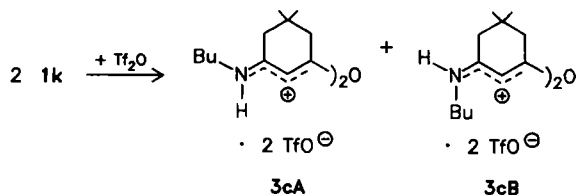
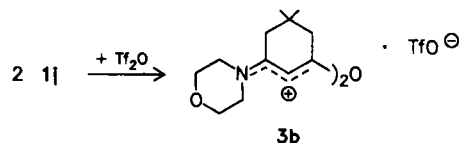
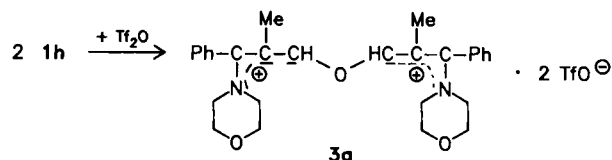
Bis(3-amino-2-propenyl)ether-Salze

Die Umsetzung der Enaminone **1h, j–m, o, p** mit Tf₂O im Molverhältnis 2:1 führt zu den Dikationether-Salzen **3a–g**. Als Zwischenstufen werden hierbei die entsprechenden Trifloxy-carbenium-Salze durchlaufen, die mit überschüssigem Enaminon unter nucleophiler Verdrängung der OTf-Gruppe reagieren⁹. Ihre Grenzen findet diese Synthesesequenz bei solchen acyclischen Enaminonen **1**, bei denen R² = H oder R³ = CH₂ ist. Wie bereits erwähnt, unterliegen die entsprechenden Trifloxy-carbenium-Salze **2** einer leichten Deprotonierung bzw. HOTf-Eliminierung, wobei die Basizität des Enaminons bereits solche Folgereaktionen initiieren kann. In den ¹H-NMR-Spektren der uneinheitlichen Reaktionslösungen lassen sich tatsächlich die C-2-protonierten¹⁸ oder *O*-protonierten Enaminone nachweisen. Völlig unreaktiv gegenüber überschüssigem Enaminon verhält sich andererseits das Trifloxy-carbenium-Salz **2i**.

Das aus dem Quadratsäurediamid **1m** erhaltene Dikationether-Salz **3f** ließ sich wegen seiner extremen Hydrolyseempfindlichkeit nicht isolieren. Gezielte Hydrolyse liefert statt dessen den Ether **4**; ein Thioether^{19a} und ein Selenid^{19b} ähnlicher Konstitution wurden auf anderen Wegen schon dargestellt. Für das Quadratsäureester-amid **1p** erfolgen Sulfonylierung und nachfolgende Etherbildung regiospezifisch am nucleophileren Sauerstoff der vinylogenen Carbonamid-Funktion; dies ergibt sich eindeutig aus der stärkeren ¹H-NMR-Tiefeldverschiebung der NEt₂-Gruppen relativ zu **1p**, verglichen mit der OEt-Gruppe. Das Dikationether-Salz **3g** ist etwas weniger feuchtigkeitsempfindlich als **3f** und kann isoliert werden; anders als **3f** reagiert **3g** mit Wasser unter Spaltung der Etherbindung und liefert ausschließlich das Quadratsäure-Derivat **1p** zurück.

Aus den verfügbaren ¹H- (exp. Teil) und ¹³C-NMR-Daten (Tab. 3) folgt wiederum Rotationsbehinderung um die C-1 – N-Bindung der Dikationether-Salze **3**. Eine Ausnahme könnte **3d** darstellen, wo nur ein Singulett für alle Morpholin-Protonen registriert wird; wir sind allerdings nicht der Frage nachgegangen, ob dies von der freien Rotation des Morpholinrings herrührt oder einer zufälligen Äquivalenz im rotationsgehinderten Fall zuzuschreiben ist. Im Fall von **3c** erhält man ein Gemisch von drei Isomeren, **3cA–C**, im Verhältnis 7:1:7. Die Zuordnung der Isomeren erfolgte in Analogie zu den entsprechenden Trifloxy-carbenium-Salzen

2k₁ und **2k₂**; wiederum ist es schon aus sterischen Gründen plausibel, daß das in geringerer Menge vorliegende symmetrische Salz die Konfiguration **3cB** hat.



Bedingungen: CH_2Cl_2 , Raumtemp.

Wie schon für das Trifloxycarbenium-Salz **2h** erlauben die $^1\text{H-NMR}$ -Daten auch für das zugehörige Dikationether-Salz **3a** keine Konfigurationszuordnung im Propeniminium-Strukturelement.

Wie schon aus dem Hydrolyseverhalten der von Quatrsäureamiden abgeleiteten Dikationether-Salze **3f** und

Tab. 3. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von Dikationether-Salzen **3** (in CD_3CN , δ in ppm)

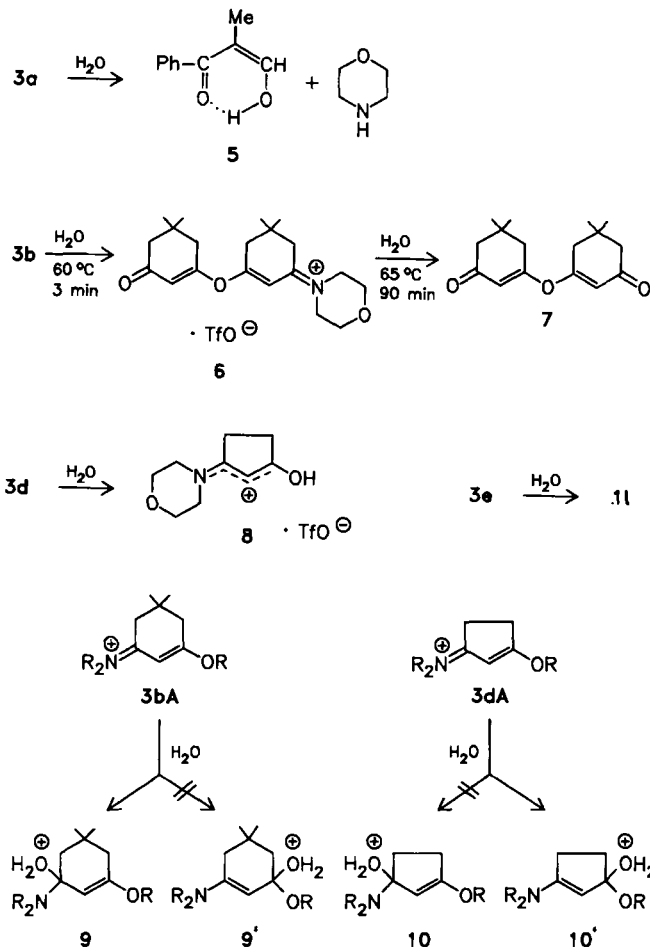
	27.7 (CMe ₂) 33.5 (C-5) 41.3, 41.5 (C-4 und C-6) 52.9, 53.1 (NCH ₂) 66.9 (OCH ₂) 103.1 (C-2) 176.6, 177.9 (C-1 und C-3)				
	11.8 (Me) 31.1, 32.0 (C-4 und C-5) 52.2, 53.8 (NCH ₂) 66.4 (OCH ₂) 119.4 (C-2) 183.9, 185.9 (C-1 und C-3)				
	3cA^{a)}		3cB^{b)}		3cC^{b)}
C-1 ^{c)}	179.2	187.7	C-1/C-1' ^{c)}	180.8, ^{d)}	
C-2	103.4	94.0	C-2/C-2'	107.0, 103.4	
C-3	178.5	176.7	C-3/C-3'	175.5, ^{d)}	
C-4	43.7 oder 42.3	^{e)}	C-4/C-4'	41.5, ^{d)}	
C-5	33.8	^{e)}	C-5/C-5'	33.5, ^{d)}	
C-6	42.3 oder 43.7	^{e)}	C-6/C-6'	39.1, ^{d)}	
Bu	13.7, 20.2, 30.6, 46.9	45.4 ^{d)}	Bu/Bu'	13.3, 13.5, 30.5, 47.3 ^{d)}	
Me	27.3	^{e)}	Me/Me'	27.5, 27.7	

^{a)} Rein isoliert. — ^{b)} Im Isomerenmisch **3cA** — **C**. — ^{c)} Zuordnung analog zu **2k**, Tab. 2. — ^{d)} Weitere(s) Signal(e) nicht aufzufinden. — ^{e)} Signal nicht aufzufinden.

3g hervorgeht (siehe oben), können diese ambifunktionellen Kationen entweder an der Iminium- oder an der Vinylether-Funktion die Hydrolyse eingehen. Der eingeschlagene Weg hängt in empfindlicher Weise von der Natur des Dikationether-Salzes ab, und es scheint, daß verlässliche Voraussagen nicht möglich sind: Im Salz **3a** wird sowohl die Iminium-Funktion wie auch die Vinylether-Bindung hydrolytisch gespalten, und man erhält den β -Ketoaldehyd **5**. In **3b** können bei vorsichtigem Arbeiten beide Iminium-Funktionen sukzessive hydrolysiert werden, wobei man über das monokationische Salz **6** zum Bis(β -acylvinyl)ether **7** gelangt. Es existieren offenbar erst wenige Verbindungen dieser Konstitution^{1,20)}. Die weitere Hydrolyse von **7** zu Dimedon verläuft nur in untergeordnetem Maße. Überraschenderweise zieht der Wechsel vom Sechsring- zu den Fünfring-Dikationether-Salzen **3d** und **3e** einen Reaktivitätswechsel nach sich: Unter Hydrolyse der Vinylether-Bindung erhält man das *O*-protonierte Enaminon **8** bzw. das Enaminon **11**; die Isolierung von **8** anstelle des neutralen Enaminons ist dabei den Aufarbeitungsbedingungen zuzuschreiben (s. exp. Teil).

Die Unterschiede in den $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopischen Verschiebungen von C-1 und C-3 sind in **3b** und **3e** ähnlich groß (1.3 und 2.0 ppm), so daß von daher keine qualitativen Rückschlüsse auf eine unterschiedliche Ladungsdichte abgeleitet werden können. Berücksichtigt man jedoch, daß die

Bindungsstruktur von **3b** und **3d** am besten als **3bA** und **3dA** repräsentiert wird, so fällt eine Parallele zu den Cycloalkanen mit *exo*-Doppelbindung auf: In Cyclohexan-Derivaten ist eine exocyclische Doppelbindung energetisch ungünstiger als in Cyclopentanen; Reaktionen, die einen $sp^2 \rightarrow sp^3$ -Übergang des die exocyclische Doppelbindung tragenden Ringkohlenstoffs bewirken, verlaufen daher im Sechsring schneller als im Fünfring^{21,22}. Nur im Übergangszustand der Reaktion **3bA** \rightarrow **9** macht sich die Umwandlung der exocyclischen C=N-Bindung bemerkbar; für **3bA** \rightarrow **9'** verschwindet sie zwar letztendlich auch, aber die Geometrie an der C-N-Bindung dürfte entlang der gesamten Reaktionskoordinate erhalten bleiben. In der Zwischenstufe **9** kommt es zu einer ungünstigen 1,3-diaxialen Wechselwirkung zwischen einer Methylgruppe und einem der Substituenten am neugebildeten tetraedrischen Kohlenstoffatom. Diese dürfte der Grund dafür sein, daß **3b** unter gleichen Bedingungen langsamer hydrolysiert wird als **3d**, denn in **10** bzw. **10'** treten solche Wechselwirkungen nicht auf.



Über das Verhalten der ambifunktionellen Trifloxycarbenium-Salze **2** gegenüber Nucleophilen werden wir gesondert berichten.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Den Chemischen Werken Hüls danken wir für eine Chemikalienspende.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Heizblock. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyzer 240. — IR-Spektren: Perkin-Elmer Infrared Spectrophotometer 397 und Beckman Acculab 3. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 390 (90 MHz, TMS als interner Standard). — $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 200 (50.28 MHz, TMS als interner Standard). — $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren: Varian EM 390 (84.68 MHz, Hexafluorbenzol als interner Standard). Alle NMR-Spektren wurden in $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$ aufgenommen, sofern nicht anders angegeben. Die für die Umsetzungen mit Ti_2O verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet. Die Umsetzungen wurden generell in Argonatmosphäre durchgeführt (Schlenkrohrtechnik). Trifluormethansulfonsäureanhydrid wurde nach Lit.²³ hergestellt.

Enaminone

Die meisten Enaminone waren bekannt; nachstehend ist die Synthese von **1g** und **1h** angegeben.

1-Morpholino-1-phenyl-1-penten-3-on (1g): Die Lösung von 5.00 g (31.6 mmol) 1-Phenyl-1-pentin-3-on²⁴ und 2.80 ml (32.2 mmol) Morpholin in 50 ml Petrolether (30–75°C) wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 15 Torr wird im Kugelrohr destilliert. Bei 195–200°C (Ofentemp.)/0.03 Torr erhält man 4.80 g (62%) **1g** als gelbes Öl, das als *E/Z*-Isomerenmisch im Verhältnis 8:1 (NMR-spektroskopisch) vorliegt. — IR (Film): 1665/1630 cm^{-1} (C=O), 1540 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): *E*-Isomeres²⁵: $\delta = 0.93$ (t, 3H), 2.15 (q, 2H), 3.08 und 3.70 (AA'BB', Morpholin-CH₂), 5.36 (s, 1H); *Z*-Isomeres²⁵: $\delta = 1.12$ (t, 3H), 2.28 (q, 2H), 3.30 und 3.83 (AA'BB', Morpholin-CH₂), 5.06 (s, 1H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (245.3) Ber. C 73.44 H 7.81 N 5.71
Gef. C 73.5 H 7.72 N 5.4

2-Methyl-3-morpholino-3-phenyl-2-propenal (1h): Die Lösung von 7.50 g (41.7 mmol) 3-Chlor-2-methyl-3-phenyl-2-propenal²⁶ und 7.26 mmol (83.4 mmol) Morpholin in nicht getrocknetem Acetonitril wird 3 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird abfiltriert, das Lösungsmittel bei 15 Torr entfernt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und die überstehende wäßrige Lösung dekantiert. Aus Ethanol erhält man bei –78°C 3.80 g (40%) **1h** als schwach gelbes Pulver vom Schmp. 124–125°C. — IR (KBr): 1612 cm^{-1} (C=O), 1540 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.91$ (s, Me), 3.19 und 3.62 (AA'BB', Morpholin-CH₂), 7.30 (s, 5H arom.), 8.62 (s, CHO).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (231.3) Ber. C 72.70 H 7.41 N 5.44
Gef. C 72.0 H 7.28 N 6.1

3-Trifloxypropeniminium-Salze

$^1\text{H-NMR}$ und Isomerenverhältnisse: Tab. 1; $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 2.

N-Ethyl-*N*-[3-(trifluormethylsulfonyloxy)-2-hexenyliden]ethylammonium-trifluormethansulfonat (**2a**): Zur auf –66°C gekühlten Lösung von 1.10 ml (6.6 mmol) Ti_2O in 10 ml Dichlormethan tropft man die Lösung von 1.00 g (5.9 mmol) **1a**²⁷ in 15 ml Dichlormethan. Nach 20 min gibt man Ether hinzu, wobei sich ein gelbes Öl abscheidet. Die überstehende Lösung wird dekantiert, und das Öl wird mit Ether gewaschen. Lösungsmittelreste werden bei 0.01 Torr entfernt, wobei das Öl eine orangene Farbe annimmt; Ausb. 1.85 g (69%). — IR (Film): 1655 cm^{-1} (C=N), 1420 ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{-O-C}$), 1265, 1220, 1155, 1030 (CF_3SO_2 -Bereich).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{NO}_6\text{S}_2$ (451.4) Ber. C 31.93 H 4.24 N 3.10
Gef. C 32.2 H 4.27 N 3.1

N-Methyl-*N*-[3-phenyl-3-(trifluormethylsulfonyloxy)-2-propenyliden]anilinium-trifluormethansulfonat (**2b**): Zur auf –10°C gekühl-

ten Lösung von 0.71 g (2.9 mmol) **1b**²⁸⁾ in 25 ml Dichlormethan gibt man 0.51 ml (3.0 mmol) Ti_2O . Man rührt noch 15 min und gibt zur Vervollständigung der Kristallisation 70 ml Ether zu. Der sehr hydrolyseempfindliche schwachgelbe Niederschlag wird in Argonatmosphäre abfiltriert und bei 0.01 Torr getrocknet; Ausb. 1.20 g (78%), Schmp. des Isomerengemischs 45–50°C. — IR (Nujol): 1620 cm^{-1} (C=N), 1430 ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{—O—C}$), 1260, 1241, 1226–1195, 1148, 1139, 1012 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{—Bereich}$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{NO}_6\text{S}_2$ (519.4) Ber. C 41.62 H 2.91 N 2.70
Gef. C 41.4 H 2.93 N 2.6

N-[1-Methyl-3-(trifluormethylsulfonyloxy)-2-butenyliden]pyrrolidinium-trifluormethansulfonat (**2c**): Zur auf -10°C gekühlten Lösung von 0.90 ml (5.3 mmol) Ti_2O in 15 ml Dichlormethan tropft man die Lösung von 0.75 g (4.9 mmol) **1c**²⁸⁾ in 10 ml Dichlormethan. Nach 20 min kühlt man auf -40°C und gibt Ether nach Maßgabe der Kristallisation hinzu. Der farblose Feststoff wird abgesaugt; aus der Mutterlauge läßt sich mit weiterem Ether noch eine Nachfällung erhalten. Die vereinigten Niederschläge werden zur Entfernung von evtl. noch anhaftenden Resten an Ti_2O bei 0.01 Torr belassen und schließlich aus Acetonitril/Ether umgefällt; Ausb. 2.00 g (94%, bezogen auf **2c**), Schmp. 76–77°C. — IR (KBr): 1675 cm^{-1} (C=N), 1425 ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{—O—C}$), 1265, 1220, 1150, 1030 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{—Bereich}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{NO}_6\text{S}_2$ (435.4) Ber. C 30.35 H 3.47 N 3.22
Gef. C 30.3 H 3.40 N 3.3

4-[1-Methyl-3-phenyl-3-(trifluormethylsulfonyloxy)-2-propenyliden]morpholinium-trifluormethansulfonat (**2d**): Die Lösung von 4.2 ml (24.7 mmol) Ti_2O in 70 ml Dichlormethan wird bei Raumtemp. portionsweise mit 5.40 g (23.4 mmol) **1d**²⁸⁾ versetzt. Man rührt noch 30 min und fällt anschließend bei -60°C mit Ether. Das farblose Pulver wird abgesaugt, mit Ether gewaschen und bei 0.01 Torr getrocknet; Ausb. 10.7 g (89%), Schmp. 121–122°C. — IR (KBr): 1655 cm^{-1} (C=N), 1430 ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{—O—C}$), 1260, 1225, 1160, 1035 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{—Bereich}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{NO}_7\text{S}_2$ (513.4) Ber. C 37.43 H 3.34 N 2.73
Gef. C 37.5 H 3.32 N 2.7

4-[1,3-Diphenyl-3-(trifluormethylsulfonyloxy)-2-propenyliden]morpholinium-trifluormethansulfonat (**2e**): Aus 0.50 ml (2.9 mmol) Ti_2O in 15 ml Dichlormethan und 0.56 g (1.9 mmol) **1e**²⁹⁾ analog zur Synthese von **2d**. Das Produkt wird aus Dichlormethan/Ether umgefällt; Ausb. 0.90 g (82%, bezogen auf **1e**), Schmp. 106°C (1:1-Isomerengemisch). — IR (KBr): 1645 cm^{-1} (C=N), 1430 ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{—O—C}$), 1300–1215 (s, br), 1175, 1160, 1140, 1035 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{—Bereich}$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{NO}_7\text{S}_2$ (575.5) Ber. C 43.82 H 3.33 N 2.43
Gef. C 43.2 H 3.25 N 2.4

4-[1-Phenyl-3-(trifluormethylsulfonyloxy)-2-butenyliden]morpholinium-trifluormethansulfonat (**2f**): Aus 0.40 ml (2.35 mmol) Ti_2O in 10 ml Dichlormethan und 0.50 g (2.2 mmol) **1f**²⁸⁾ bei 0°C analog zur Synthese von **2d**. Mit Ether wird ein schwach beiger Niederschlag erhalten, der unter Argon abfiltriert, mit Ether gewaschen und bei 0.01 Torr getrocknet wird: 0.93 g (84%, bezogen auf **1f**) eines farblosen Pulvers, Schmp. 125°C (2:1-Isomerengemisch). — IR (KBr): 1665 cm^{-1} (C=N), 1430 ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{—O—C}$), 1270, 1230, 1165 (sh), 1145, 1040 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{—Bereich}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{NO}_7\text{S}_2$ (513.4) Ber. C 37.43 H 3.34 N 2.73
Gef. C 37.4 H 3.23 N 2.7

4-[1-Phenyl-3-(trifluormethylsulfonyloxy)-2-pentenyliden]morpholinium-trifluormethansulfonat (**2g**): Zur Lösung von 2.15 ml (12.7 mmol) Ti_2O in 15 ml Dichlormethan tropft man die Lösung von 2.60 g (10.6 mmol) **1g** in 60 ml Dichlormethan. Nach weiteren

20 min kühlt man auf -78°C und fällt mit Ether einen schwachbeigen Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt, bei 0.01 Torr getrocknet und aus Acetonitril/Ether umgefällt; man erhält 3.53 g (63%) farbloses **2g** vom Schmp. 95°C (1:1-Isomerengemisch). — IR (KBr): 1660 cm^{-1} (C=N), 1435 ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{—O—C}$), 1265, 1230, 1170, 1145, 1040 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{—Bereich}$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{NO}_7\text{S}_2$ (527.4) Ber. C 38.71 H 3.63 N 2.66
Gef. C 38.7 H 3.58 N 2.7

4-[2-Methyl-1-phenyl-3-(trifluormethylsulfonyloxy)-2-propenyliden]morpholinium-trifluormethansulfonat (**2h**): Zur auf -40°C gekühlten Lösung von 0.75 ml (4.4 mmol) Ti_2O in 5 ml Dichlormethan tropft man die Lösung von 1.00 g (4.32 mmol) **1h** in 5 ml Dichlormethan. Nach 20 min kühlt man auf -78°C und gibt Ether hinzu, wobei sich eine zähe gelbe Masse absetzt. Man dekantiert die überstehende Lösung und entfernt restliches Lösungsmittel aus dem Rückstand i. Wasserstrahlvak. Anschließend wird bei 0.01 Torr getrocknet, bis ein amorpher gelber Feststoff erhalten wird, der mit dem Spatel zu einem schwachgelben Pulver zerkleinert werden kann; Ausb. 1.90 g (85%, bezogen auf **2h**), Schmp. 45°C. — IR (KBr): 1665 cm^{-1} (C=N), 1445 ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{—O—C}$), 1265, 1230, 1165, 1145, 1030 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{—Bereich}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{NO}_7\text{S}_2$ (513.4) Ber. C 37.43 H 3.34 N 2.73
Gef. C 37.7 H 3.35 N 2.7

1-[[2-(Trifluormethylsulfonyloxy)-1-cyclohexen-1-yl]methyl]piperidinium-trifluormethansulfonat (**2i**): Die Lösung von 0.48 g (2.5 mmol) **1i**³⁰⁾ in 5 ml Chloroform wird bei 0°C mit 0.43 ml (2.5 mmol) Ti_2O versetzt. Nach 15 min wird mit Ether ein beiges Pulver ausgefällt, das abgesaugt und bei 0.01 Torr getrocknet wird; Ausb. 0.72 g (61%), Schmp. 123–124°C. — IR (KBr): 1680 cm^{-1} (C=N), 1430 ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{—O—C}$), 1280, 1260, 1225, 1160, 1140, 1050, 1040 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{—Bereich}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{NO}_6\text{S}_2$ (475.4) Ber. C 35.37 H 4.03 N 2.95
Gef. C 36.0 H 4.04 N 3.0

4-[5,5-Dimethyl-3-(trifluormethylsulfonyloxy)-2-cyclohexen-1-yliden]morpholinium-trifluormethansulfonat (**2j**): Zur auf -60°C gekühlten Lösung von 1.0 ml (5.9 mmol) Ti_2O in 10 ml Dichlormethan tropft man innerhalb von 30 min die Lösung von 1.23 g (5.9 mmol) **1j**³¹⁾ in 50 ml Dichlormethan. Man rührt noch 1 h bei dieser Temp. und fällt dann durch Zugabe von Ether bei kräftigem Rühren einen schwachgelben Niederschlag aus. Nach Umfällen aus Acetonitril/Ether erhält man 2.10 g (73%) eines farblosen Pulvers vom Schmp. 145–146°C. — IR (KBr): 1650 cm^{-1} (C=N), 1440 ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{—O—C}$), 1290–1260 (s, br), 1220, 1160, 1140, 1035 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{—Bereich}$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{NO}_7\text{S}_2$ (491.4) Ber. C 34.20 H 3.90 N 2.85
Gef. C 34.3 H 3.77 N 2.8

N-[5,5-Dimethyl-3-(trifluormethylsulfonyloxy)-2-cyclohexen-1-yliden]butylammonium-trifluormethansulfonat (**2k**): Die auf -60°C gekühlte Lösung von 1.0 ml (5.9 mmol) Ti_2O in 6 ml Dichlormethan wird in drei Portionen mit insgesamt 0.92 g (4.7 mmol) **1k**³²⁾ versetzt. Man rührt noch 1 h bei -60°C und fällt mit Ether 0.80 g eines farblosen Pulvers. Die Mutterlauge wird eingedampft, und das zurückbleibende Öl wird mit 50 ml Ether versetzt und bei -60°C zur Kristallisation angerieben; man erhält so weitere 1.00 g von **2k**; Ausb. insgesamt 1.80 g (81%), Schmp. 54–55°C (15:1-Isomerengemisch). — IR (KBr): 1675 cm^{-1} (C=N), 1435 ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{—O—C}$), 1280, 1250–1215 (s, br), 1162, 1140, 1030 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{—Bereich}$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{NO}_6\text{S}_2$ (477.4) Ber. C 35.22 H 4.43 N 2.93
Gef. C 35.1 H 4.35 N 2.9

4-[2-Methyl-3-(trifluormethylsulfonyloxy)-2-cyclopenten-1-yliden]morpholinium-trifluormethansulfonat (**2l**): Die auf -20°C gekühlte Lösung von 0.64 ml (3.8 mmol) Ti_2O in 20 ml Dichlormethan wird mit 0.67 g (3.7 mmol) **11**³³⁾ in 20 ml Dichlormethan versetzt. Man rührt noch 10 min, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Zur Vervollständigung der Kristallisation gibt man Ether zu. Das Produkt wird aus Acetonitril/Ether umgefällt; Ausb. 1.20 g (70%, bezogen auf **1l**), Schmp. 148°C . — IR (KBr): 1640 cm^{-1} (C=N), 1445 ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{-O-C}$), 1270, 1225, 1165, 1140, 1038 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{-Bereich}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{NO}_7\text{S}_2$ (463.4) Ber. C 31.10 H 3.26 N 3.02
Gef. C 31.3 H 3.28 N 3.0

1,2-Bis(diethylamino)-3-oxo-4-(trifluormethylsulfonyloxy)cyclobutenylium-trifluormethansulfonat (**2m**): 0.20 g (0.9 mmol) **1m**³⁴⁾ werden bei -60°C mit 0.30 ml (1.8 mmol) Ti_2O in 3 ml Dichlormethan versetzt, wobei eine leichte Trübung eintritt. Nach 45 min bei -60°C gibt man unter starkem Rühren 25 ml Ether zu, wobei Kristallisation erfolgt. Der farblose, extrem hydrolyseempfindliche Feststoff wird in einer Argonatmosphäre abfiltriert und bei 0.01 Torr getrocknet; Ausb. 0.40 g (89%, bezogen auf **1m**), Schmp. 60°C (evtl. ungenau, da **2m** hygroskopisch ist).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_7\text{S}_2$ (506.4) Ber. C 33.20 H 3.98 N 5.53
Gef. C 32.4 H 3.92 N 5.4

3,8-Dihydro-2-oxo-1-(trifluormethylsulfonyloxy)-2H-cyclobuta-[b]chinoxalin-3-ium-trifluormethansulfonat (**2n**): Die Mischung von 0.30 g (1.6 mmol) **1n**³⁵⁾ in 40 ml Dichlormethan wird mit 0.70 ml (4.1 mmol) Ti_2O versetzt und 4 h zum Rückfluß erhitzt, wobei sich die rote in eine gelbe Suspension umwandelt. Nach Absaugen und Trocknen bei 0.01 Torr erhält man 0.70 g (93%, bezogen auf **1n**) gelbes **2n**, das sich oberhalb 60°C langsam zersetzt. Beim Lösen in Acetonitril, Aceton, Nitromethan oder Eisessig entsteht jeweils eine gelbe Lösung, die sich nach wenigen Minuten nach Schwarzrot verfärbt, wobei die Viskosität zunimmt. Ein unmittelbar nach Lösen in Eisessig aufgenommenes ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt Signale bei $\delta = 85.0$ und 91.3 im Verhältnis 1:1.

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_7\text{S}_2$ (468.3) Ber. C 30.78 H 1.29 N 5.98
Gef. C 30.4 H 1.41 N 6.0

Bis(3-amino-2-propenyl)ether-Salze

4,4'-[3,3'-Oxybis(2-methyl-1-phenyl-2-propenyliden)]dimorpholinium-bis(trifluormethansulfonat) (**3a**): Die Lösung von 1.02 g (4.4 mmol) **1h** in 20 ml Dichlormethan wird mit 0.38 ml (2.2 mmol) Ti_2O versetzt. Man rührt 30 min, kühlt auf -78°C und fällt mit Ether ein farbloses Pulver, das bei 0.01 Torr getrocknet wird; Ausb. 1.56 g (95%), Schmp. 174°C (Zers.). — IR (KBr): 1645 cm^{-1} , 1605–1585; 1300–1260, 1230, 1210–1155, 1035 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{-Bereich}$). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.98$ (s, 6H), 3.90 (s, 8H), 4.06 (AA', 4H), 4.30 (BB', 4H), 7.36 (s, 2H), 7.70 („s“, 10H). — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 85.4$.

$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_2$ (744.7) Ber. C 48.38 H 4.60 N 3.76
Gef. C 47.9 H 4.64 N 3.6

4,4'-[3,3'-Oxybis(5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-yliden)]dimorpholinium-bis(trifluormethansulfonat) (**3b**): Die Lösung von 5.80 g (27.7 mmol) **1j**³¹⁾ in 100 ml Dichlormethan wird mit 2.35 ml (13.8 mmol) Ti_2O versetzt. Nach ca. 5 min beginnt die Abscheidung eines Feststoffs. Man rührt noch 2 h und gibt Ether zur Vervollständigung der Kristallisation zu. Nach Umfällen aus Acetonitril/Ether erhält man 7.96 g (82%) farbloses **3b** vom Schmp. $222\text{--}223^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): 1635 cm^{-1} , 1605; 1300–1260, 1235, 1165, 1120, 1045 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{-Bereich}$). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.14$ (s, 12H), 2.64 (s, 4H), 2.85

(s, 4H), 3.78–4.06 (m, 16H, Morpholin- CH_2), 6.52 (s, 2H). — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 85.5$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_2$ (700.7) Ber. C 44.60 H 5.46 N 4.00
Gef. C 44.3 H 5.38 N 4.0

N,N'-[3,3'-Oxybis(5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-yliden)]bis(butylammonium)-bis(trifluormethansulfonat) (**3c**): a) Die Lösung von 1.85 g (9.47 mmol) **1k**³²⁾ in 35 ml Dichlormethan wird mit 0.80 ml (4.71 mmol) Ti_2O versetzt, wobei die ursprünglich farblose Lösung sich nach Orange verfärbt. Nach 1 h gibt man Ether zu, wobei sich ein orangefarbenes Öl abscheidet. Man dekantiert die überstehende Lösung, versetzt das Öl mit 50 ml Essigester und reibt zur Kristallisation an: 0.60 g (25%) **3cA** als farbloses Pulver vom Schmp. $130\text{--}131^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): 1660 cm^{-1} , 1615; 1260, 1240, 1175, 1045 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{-Bereich}$). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$): $\delta = 0.90$ (t, 6H), 1.11 (s, 12H, CMe_2), 1.18–1.87 (m, 8H), 2.64 und 2.87 (jeweils s, 8H, $\text{CH}_2\text{-Sechsring}$), 3.61 (t, $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$), 6.42 (s, 2H), 10.82 (br, NH). — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 85.6$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_7\text{S}_2$ (672.7) Ber. C 46.42 H 6.29 N 4.16
Gef. C 46.2 H 6.18 N 3.9

Im nicht aufgearbeiteten Filtrat finden sich die Isomeren **3cB** und **3cC**.

b) Zur Lösung von 4.04 g (8.46 mmol) des Salzes **2k** in 100 ml Dichlormethan gibt man in fünf Portionen 1.66 g (8.50 mmol) **1k**³²⁾ und rührt die zunächst orange, später gelbe Reaktionslösung 6 h lang. Das nach Entfernen des Lösungsmittels (15 Torr) zurückbleibende Öl wird mit 4×30 ml Ether gewaschen und dann bei 0.01 Torr getrocknet. Das Öl (Ausb. 4.50 g, 79%) stellt ein Isomeregemisch **3cA, B, C** im Verhältnis 7:1:7 (NMR-spektroskopisch) dar. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.89$ (t, 3H), 1.10 und 1.13 (jeweils s, CMe_2), 1.18–1.85 (m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$), 2.58, 2.71, 2.77 und 2.82 (jeweils s, $\text{CH}_2\text{-Sechsring}$), 3.44–3.76 (m, $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$), 6.37 (s, 1H von **3cA**), 6.47 und 6.57 (jeweils s, 2-H und 2'-H von **3cC**), 6.61 (s, 1H von **3cB**), 11.0 (br, NH).

$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_7\text{S}_2$ (672.7) Ber. C 46.42 H 6.29 N 4.16
Gef. C 45.6 H 6.22 N 4.0

4,4'-[3,3'-Oxybis(2-cyclopenten-1-yliden)]dimorpholinium-bis(trifluormethansulfonat) (**3d**): Aus **1o**³⁶⁾ und Ti_2O analog zu **3b**, Reaktionszeit 30 min; 0.52 g (56%) eines farblosen Pulvers vom Schmp. 175°C . — IR (KBr): 1685 cm^{-1} , 1625, 1590, 1290–1260, 1245, 1230, 1160, 1120, 1040 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{-Bereich}$). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.20$ (s, 8H, Fünfring), 3.95 (s, 16H, Morpholin), 6.72 (s, 2H). — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 85.3$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_2$ (616.6) Ber. C 38.96 H 4.25 N 4.54
Gef. C 38.8 H 4.19 N 4.6

4,4'-[3,3'-Oxybis(2-methyl-2-cyclopenten-1-yliden)]dimorpholinium-bis(trifluormethansulfonat) (**3e**): Aus **1l**³³⁾ und Ti_2O analog zu **3b**, Reaktionszeit 15 min; 0.70 g (77%) eines farblosen Pulvers vom Schmp. 209°C (Zers.). — IR (KBr): 1665 cm^{-1} , 1635, 1610; 1290–1265, 1245, 1230, 1160, 1125, 1040 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{-Bereich}$). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.16$ (t, $^5J = 1.5$ Hz, CH_3), 2.90–3.28 (m, 8H, Fünfring), 3.92 (m, 12H), 4.20 (m, 4H). — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 85.3$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_2$ (644.6) Ber. C 40.99 H 4.69 N 4.35
Gef. C 40.9 H 4.69 N 4.3

Umsetzung von **1m** mit Ti_2O im Verhältnis 2:1: Die Lösung von 2.60 g (11.6 mmol) **1m**³⁴⁾ und 1.0 ml (5.9 mmol) Ti_2O in 7 ml Dichlormethan wird 1 h gerührt und dann mit 0.30 ml Wasser versetzt. Nach 15 min kühlt man auf -78°C und gibt Pentan nach Maßgabe der Kristallisation hinzu. Der Niederschlag wird abgesaugt und zur Entfernung von Diethylammonium-trifluormethansulfonat mit Wasser digeriert. Der unlösliche Anteil wird erneut

abgesaugt, getrocknet und aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert. Man erhält so 1.20 g (65%, bezogen auf **1m**) farbloses 3,3'-Oxybis[4-(diethylamino)-3-cyclobuten-1,2-dion] (**4**) vom Schmp. 167°C. — IR (KBr): 1810 cm⁻¹, 1740, 1650–1600, 1470–1410, 1310, 1235, 1085, 1045, 1030. — ¹H-NMR: δ = 1.26 (t), 3.52 (q), 3.78 (q).

C₁₆H₂₀N₂O₅ (320.3) Ber. C 59.99 H 6.29 N 8.74
Gef. C 59.8 H 6.24 N 8.8

N,N'-[3,3'-Oxybis(2-ethoxy-4-oxo-2-cyclobuten-1-ylid)]bis(diethylammonium)-bis(trifluormethansulfonat) (**3g**): Die Lösung von 1.36 g (6.9 mmol) **1p**^{3d} und 0.58 ml (3.4 mmol) Tf₂O in 10 ml Dichlormethan wird 15 min gerührt, auf -78°C gekühlt und mit Ether versetzt. Man dekantiert von der ausgeschiedenen gelblichen schmierigen Masse und digeriert diese mit 3 × 40 ml Ether. Der Rückstand wird dann bei 0.01 Torr behandelt; man erhält so 1.40 g (62%, bezogen auf **1p**) **3g** als eine gelbliche, sehr klebrige Substanz, die hydrolyseempfindlich ist und nicht weiter gereinigt werden kann. — IR (CH₂Cl₂): 1812 cm⁻¹, 1717, 1615, 1582, 1310–1245, 1220, 1190–1150, 1030 (CF₃SO₃-Bereich). — ¹H-NMR: δ = 1.42 (t, NCH₂CH₃), 1.56 (t, OCH₂CH₃), 4.01 und 4.10 (jeweils q, NCH₂), 4.93 (q, OCH₂). — ¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂): δ = 84.0.

C₂₂H₃₀F₆N₂O₁₁S₂ (676.6) Ber. C 39.05 H 4.47 N 4.14
Gef. C 38.1 H 4.47 N 4.0

Hydrolyse von 3a: Eine Lösung von 1.45 g (1.95 mmol) **3a** in 20 ml Acetonitril wird mit 0.1 ml (5.55 mmol) Wasser versetzt und 4 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Trocknen über MgSO₄ entfernt man das Lösungsmittel bei 15 Torr, suspendiert das zurückbleibende gelbe Öl in 7 ml Wasser, überschichtet mit 10 ml Ether und gibt gerade soviel Dichlormethan zu, daß sich das Öl vollständig löst. Das Lösungsmittelgemisch wird i. Wasserstrahlvak. vorsichtig eingengt, bis eine leichte Trübung zu beobachten ist. Man läßt bei +3°C auskristallisieren und erhält 0.39 g (62%) farbloses 3-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-2-propen-1-on (**5**) vom Schmp. 118 bis 119°C (Lit.³⁷⁾ 118–119°C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.02 (s, 3H), 7.28–7.67 (m, 5H), 8.50 (d, ³J = 4.8 Hz, 1H), 15.8 (d, ³J = 4.8 Hz, 1H).

Hydrolyse von 3b: a) Eine Suspension von 2.00 g (2.85 mmol) **3b** in 50 ml Wasser und 1 ml Acetonitril wird 3 min bei 60°C erwärmt, wobei man eine klare Lösung erhält. Bei +3°C kristallisieren 0.55 g (40%) farbloses 4-[3-(5,5-Dimethyl-3-oxo-1-cyclohexen-1-yloxy)-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-yliden]morpholinium-trifluormethansulfonat (**6**); nach Umfällen aus CH₃CN/Et₂O Schmp. 158–159°C. — IR (KBr): 1690 cm⁻¹, 1665, 1600, 1485, 1440, 1420, 1370, 1270, 1230, 1195, 1155, 1120, 1075, 1040. — ¹H-NMR: δ = 1.13 (s, 6H), 1.18 (s, 6H), 2.34 (s, 2H), 2.52 (s, 2H), 2.59 (s, 2H), 2.87 (s, 2H), 3.94 (mc, 8H, Morpholin), 5.77 (s, 1H), 6.16 (s, 1H). — ¹⁹F-NMR: δ = 85.6.

C₂₁H₃₀F₃NO₆S (481.5) Ber. C 52.38 H 6.28 N 2.91
Gef. C 52.2 H 6.25 N 2.9

b) Eine Suspension von 3.00 g (4.28 mmol) **3b** in 70 ml Wasser wird 1.5 h bei 65°C erwärmt. Es entsteht zunächst eine klare Lösung, aus der sich nach einiger Zeit ein farbloser Niederschlag abscheidet. Zur Vervollständigung der Kristallisation kühlt man auf +3°C; man erhält so 0.67 g (60%) farbloses 3,3'-Oxybis(5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on) (**7**); nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether Schmp. 100–101°C. — IR (KBr): 1695 cm⁻¹, 1665, 1630. — ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.10 (s, 12H), 2.27 (s, 4H), 2.40 (s, 4H), 5.58 (s, 2H).

C₁₆H₂₂O₃ (262.3) Ber. C 73.25 H 8.45 Gef. C 73.0 H 8.30

Hydrolyse von 3d: 0.25 g (0.41 mmol) **3d** werden in 7 ml Acetonitril mit 0.15 ml (8.33 mmol) Wasser versetzt. Die Hydrolyse ist

nach 5.5 h vollständig beendet (NMR-Kontrolle). Man entfernt das Lösungsmittel bei 15 Torr und nimmt den farblosen Rückstand in 3–4 ml Wasser auf. Beim Anreiben kristallisieren bei +3°C 0.13 g (50%) farbloses 4-(3-Hydroxy-2-cyclopenten-1-yliden)morpholinium-trifluormethansulfonat (**8**) vom Schmp. 121°C. — IR (KBr): 3500–2500 cm⁻¹ (OH), 1660, 1600, 1480, 1300, 1265, 1240, 1180, 1165, 1130, 1040. — ¹H-NMR: δ = 2.91 (mc, 4H, Fünfring), 3.75 (mc, 8H, Morpholin), 4.53 (s, br, OH), 5.88 (s, 1H). — ¹⁹F-NMR: δ = 85.3.

C₁₀H₁₄F₃NO₅S (317.3) Ber. C 37.85 H 4.45 N 4.41
Gef. C 37.5 H 4.61 N 4.1

Hydrolyse von 3e: Eine Suspension von 0.60 g (0.93 mmol) **3e** in 15 ml Wasser wird 30 min bei 70°C erwärmt. Man extrahiert mit 3 × 25 ml Dichlormethan, trocknet über MgSO₄, entfernt das Lösungsmittel bei 15 Torr und trocknet den Rückstand bei 0.01 Torr. Man erhält 0.25 g (75%) **11** zurück.

Hydrolyse von 3g: Eine Lösung von 5.63 g (8.32 mmol) **3g** in 20 ml Dichlormethan wird mit 25 ml Wasser versetzt. Nach 1 h extrahiert man die organische Phase mit 4 × 20 ml Wasser, trocknet über MgSO₄, entfernt das Lösungsmittel bei 15 Torr und trocknet den Rückstand bei 0.01 Torr. Man erhält 1.32 g (80%) **1p** zurück.

CAS-Registry-Nummern

1a: 23652-57-5 / **1b**: 70486-00-9 / **1c**: 23652-59-7 / **1d**: 70008-80-9 / **1e** (*E*-Isomer): 70008-81-0 / **1e** (*Z*-Isomer): 70871-84-0 / **1f** (*E*-Isomer): 70871-79-3 / **1f** (*Z*-Isomer): 70871-78-2 / **1g** (*E*-Isomer): 70871-81-7 / **1g** (*Z*-Isomer): 70871-80-6 / **1h**: 105787-12-0 / **1i**: 6135-20-2 / **1j**: 13297-58-0 / **1k**: 3334-98-3 / **1l**: 3335-01-1 / **1m**: 19230-36-5 / **1n**: 20420-52-4 / **1o**: 36287-30-6 / **1p**: 19230-35-4 / **2aA**: 105787-14-2 / **2aB**: 105817-88-7 / **2bA**: 105787-16-4 / **2bB**: 105787-18-6 / **2c**: 105787-20-0 / **2dB**: 105787-22-2 / **2eA**: 105787-24-4 / **2eB**: 105787-26-6 / **2fA**: 105787-28-8 / **2fB**: 105787-30-2 / **2gA**: 105787-32-4 / **2gB**: 105787-34-6 / **2h**: 105787-36-8 / **2iB**: 105817-90-1 / **2j**: 105787-38-0 / **2k₁**: 105787-40-4 / **2k₂**: 105787-42-6 / **2l**: 105787-44-8 / **2m**: 105787-46-0 / **2n**: 105787-48-2 / **3a**: 105787-50-6 / **3b**: 105787-52-8 / **3cA**: 105787-54-0 / **3cB**: 105787-56-2 / **3cC**: 105787-58-4 / **3d**: 105787-60-8 / **3e**: 105787-62-0 / **3g**: 105787-65-3 / **4**: 105787-63-1 / **5**: 55439-08-2 / **6**: 105787-67-5 / **7**: 105787-68-6 / **8**: 105787-69-7 / Trifluormethansulfonsäureanhydrid: 358-23-6 / 1-Phenyl-1-pentin-3-on: 19307-74-5 / Morpholin: 110-91-8

¹¹ 11. Mitteilung: B. Feith, H.-M. Weber, G. Maas, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 2123.

² M. Hanack, J. R. Haßdenteufel, *Chem. Ber.* **115** (1982) 764.

^{3a)} F. A. Garcia, A. Garcia Martinez, F. A. Herrera, J. M. Sanchez Garcia, *An. Quim.* **75** (1979) 723. — ^{3b)} H. Bentz, L. R. Subramanian, M. Hanack, A. G. Martinez, M. G. Marin, R. Perez-Ossorio, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 9. — ^{3c)} W. Kraus, G. Zartner, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 12. — ^{3d)} A. Garcia Martinez, E. Teso Vilar, M. Gomez Marin, C. Ruano Franco, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1282.

^{4a)} A. Garcia Martinez, I. Espada Rios, E. Teso Vilar, *Synthesis* **1979**, 381. — ^{4b)} A. Garcia Martinez, I. Espada Rios, J. Osio Barcina, M. Montero Hernando, *Chem. Ber.* **117** (1984) 982.

^{5a)} P. J. Stang, G. Maas, D. L. Smith, J. A. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4837. — ^{5b)} B. Singer, G. Maas, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1399. — ^{5c)} T. Gramstad, S. Husebye, J. Saebø, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 3919.

⁶⁾ J. B. Falmagne, J. Escudero, S. Taleb-Sahraoui, L. Ghosez, *Angew. Chem.* **93** (1981) 926; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 879.

^{7a)} J. V. Greenhill, *Chem. Soc. Rev.* **6** (1977) 277. — ^{7b)} H. E. A. Kramer, R. Gompfer, *Z. Phys. Chem.* (Frankfurt am Main) **43** (1964) 349. — ^{7c)} H. Böhme, M. Tränka, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 149.

^{8a)} N. J. Leonard, J. A. Adamcik, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 595. — ^{8b)} A. I. Meyers, A. H. Reine, R. Gault, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 698. — ^{8c)} G. H. Alt, A. J. Speziale, *J. Org. Chem.* **30** (1965)

1407. — ^{8d)} H. Brederick, F. Effenberger, D. Zeyfang, K.-A. Hirsch, *Chem. Ber.* **101** (1968) 4036. — ^{8e)} H. Böhme, J. Grätzel von Grätz, *Tetrahedron* **33** (1977) 841.
- ⁹⁾ W. Walter, C. R. Saha, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1095.
- ¹⁰⁾ Über diese Folgereaktionen werden wir in Kürze berichten.
- ¹¹⁾ H. Ehrhard, S. Hünig, H. Putter, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2506.
- ¹²⁾ G. Scheibe, W. Seiffel, H. Wengenmayr, C. Jutz, *Z. Elektrochem.* **67** (1963) 560.
- ¹³⁾ D. Bürgi, A. Sterchi, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **60** (1977) 2195.
- ¹⁴⁾ ^{14a)} H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, S. 478, Thieme, Stuttgart 1984. — ^{14b)} Lit.^{14a)}, S. 119.
- ¹⁵⁾ Literaturzusammenstellung: B. Singer, *Dissertation*, Univ. Kaiserslautern, 1987.
- ¹⁶⁾ E. Czerwinska, L. Kozerski, *Org. Magn. Reson.* **8** (1976) 345.
- ¹⁷⁾ C. Pascual, J. Meier, W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **49** (1966) 164.
- ¹⁸⁾ Über die C-2-Protonierung von Enaminonen wurde kürzlich berichtet: Lit.^{7e)}
- ¹⁹⁾ ^{19a)} W. Ried, G. Oremek, R. Dill, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1689. — ^{19b)} K. Köhler, G. Offermann, G. Seitz, *Chem. Ber.* **119** (1986) 182.
- ²⁰⁾ C. Reichardt, A.-R. Ferwanah, W. Preßler, K.-Y. Yun, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 649.
- ²¹⁾ ^{21a)} H. C. Brown, J. H. Brewster, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 467. — ^{21b)} E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal, G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, S. 112ff., Wiley, New York 1967.
- ²²⁾ Der Grund dieses Unterschieds scheint nicht vollkommen geklärt zu sein. Wenn es die sterische Wechselwirkung zwischen der *exo*-Doppelbindung und einem ekliptisch stehenden H-Atom im Sechsring ist (was jedoch angezweifelt wurde: W. D. Cotterill, M. J. T. Robinson, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1833), wäre die Parallele zwischen **3bA** und gesättigten Sechsringen (Cyclohexanon, *exo*-Alkylidencyclohexane) nicht erlaubt, da es laut Molekülmodell in **3bA** keine solche ekliptische Wechselwirkung mit der benachbarten CH₂-Gruppe gibt.
- ²³⁾ P. J. Stang, T. E. Dueber, *Org. Synth.* **54** (1974) 79.
- ²⁴⁾ D. Nightingale, F. Wadsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 416.
- ²⁵⁾ Isomerenzuordnung über die chemische Verschiebung des olefinischen Protons, analog zu: L. I. Vereshchagin, A. G. Proidakov, L. D. Gavrilov, G. A. Kalabin, *Zh. Org. Khim.* **15** (1979) 699 [*Chem. Abstr.* **91** (1979) 74101j].
- ²⁶⁾ Z. Arnold, J. Zemlička, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **24** (1959) 2385.
- ²⁷⁾ K. Bowden, E. A. Braude, E. R. H. Jones, B. L. C. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1946**, 45.
- ²⁸⁾ R. Fusco, G. Bianchetti, D. Pocar, R. Ugo, *Gazz. Chim. Ital.* **92** (1962) 1040.
- ²⁹⁾ N. H. Cromwell, *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 2897; anders als in dieser Vorschrift wurde 8 Tage lang zum Rückfluß erhitzt.
- ³⁰⁾ T. Cuvigny, H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1960**, 515.
- ³¹⁾ G. H. Alt, A. I. Speziale, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 794.
- ³²⁾ E. I. Stankovich, G. Vanags, *Zh. Obshch. Khim.* **32** (1962) 1146 [*Chem. Abstr.* **58** (1963) 2430a].
- ³³⁾ J. J. Panouse, C. Sannié, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1956**, 1374.
- ³⁴⁾ J. E. Thorpe, *J. Chem. Soc. B*, **1968**, 435.
- ³⁵⁾ W. Ried, W. Kunstmann, *Chem. Ber.* **102** (1969) 1439.
- ³⁶⁾ E. J. Cone, R. H. Garner, A. W. Hayes, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 4436.
- ³⁷⁾ L. Claisen, L. Meyerowitz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **22** (1889) 3273.

[265/86]