

# Propiniminium-Salze – Synthese, [2 + 2]- und [2 + 4]-Cycloadditionen

Gerhard Maas\*, Berndt Singer, Peter Wald und Monika Gimmy

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

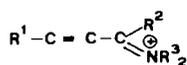
Eingegangen am 19. April 1988

Die Propiniminium-triflate **6** sind durch Abspaltung von Trifluormethansulfonsäure aus den 3-Trifloxypropeniminium-triflaten **5** zugänglich. Ihre Reaktion mit Enaminonen liefert die 2-Alkenylvinamidinium-Salze **14** bzw. **18**, die als Ringöffnungs-Produkte intermediärer, durch [2 + 2]-Cycloaddition gebildeter Cyclobutene aufzufassen sind. In [2 + 4]-Cycloadditionen addieren sich **6a–c** an 1,3-Diphenylisobenzofuran und Anthracen, aber nicht an Tetraphenylcyclopentadienon. Diese Befunde werden mit der Dienophilie ähnlicher Iminium- bzw. Carbonyl-aktiverter Alkine verglichen.

## Propiniminium Salts – Synthesis, [2 + 2], and [2 + 4] Cycloadditions

The propiniminium triflates **6** are obtained from 3-trifloxypropeniminium triflates **5** by elimination of triflic acid. Reaction with enaminones yields the 2-alkenylvinamidinium salts **14** and **18**, resp., which result from ring-opening of intermediate cyclobutenes, primarily formed by [2 + 2] cycloaddition. Salts **6a–c** undergo [2 + 4] cycloadditions with 1,3-diphenylisobenzofuran and anthracene, but not with tetraphenylcyclopentadienone. These results are compared with the dienophilicity of related iminium- or carbonyl-activated alkynes.

Alkine, die einen resonanzstabilisierten kationischen Substituenten tragen, sind bislang wenig bekannt. Vertreter dieser Substanzklasse enthalten fast durchweg einen Propiniminium-Strukturteil. So kennt man die eigentlichen Propiniminium-Salze **1a**<sup>1)</sup> sowie Propiolamidinium- (**1b**<sup>2)</sup>) und Propiolamidium-Salze (**1c**<sup>3–5)</sup>). Der kationische Substituent in **1a–d** kann auch Bestandteil eines Heterocyclus sein<sup>1,6)</sup>. 1-Chlorpropiniminium-Salze (**1a**, R<sup>2</sup> = Cl) scheinen nicht sehr stabil zu sein<sup>2,7)</sup>.



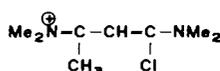
- 1a: R<sup>2</sup>=H, Alkyl, Aryl  
b: R<sup>2</sup>=NR<sup>4</sup><sub>2</sub>  
c: R<sup>2</sup>=OR<sup>4</sup>  
d: R<sup>2</sup>=SR<sup>4</sup>

Anders als ihre olefinischen Verwandten (z. B. 3-Chlor- und 3-Alkoxypropeniminium-Salze<sup>8)</sup>, Vinamidinium-Salze<sup>9)</sup>) sind Propiniminium-Systeme präparativ kaum genutzt worden; ihre Reaktivität ist dementsprechend wenig mit Beispielen belegt. Dabei kann man davon ausgehen, daß die Iminium-Funktion die C≡C-Bindung stärker polarisiert und aktiviert, als es für die analogen Carbonyl-substituierten Alkine der Fall ist<sup>4)</sup>.

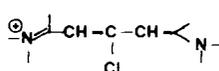
In dieser Arbeit berichten wir daher exemplarisch über die Reaktivität von Propiniminium-Salzen des Typs **1a**, die wir auf einem bisher nicht genutzten Weg erstmals hergestellt haben.

## Synthese

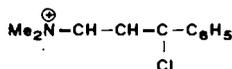
Die bisher bekannten Propiniminium-Salze vom Typ **1a** sind vorwiegend durch Basen-initiierte Dehydrohalogenierung von **2**



**2**



**3**



TrfO<sup>⊖</sup>

**4**

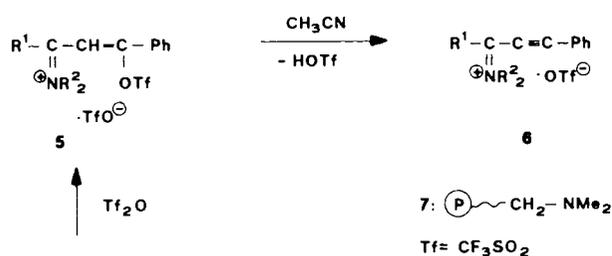
und Salzen des Typs **3** dargestellt worden<sup>1)</sup>. Die analoge Behandlung des 3-Chlorpropeniminium-triflats **4**<sup>10)</sup> und analoger Systeme mit einer CH=NR<sup>⊖</sup>-Funktion<sup>11)</sup> führt hingegen nicht zum Ziel. Zwar beobachtet man mit tertiären Aminen die Bildung des Ammoniumsalzes, findet aber keinen Hinweis auf die gewünschten Propiniminium-Salze.

Wir haben nun gefunden, daß die Propiniminium-triflate **6** durch Eliminierung von Trifluormethansulfonsäure (HOTf) aus den 3-Trifloxypropeniminium-triflaten **5** entstehen, die ihrerseits aus Enaminonen und Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf<sub>2</sub>O) leicht zugänglich sind<sup>12)</sup>. Geht man von solchen Salzen **5** aus, die von Enaminoketonen abgeleitet sind, so läßt sich die HOTf-Abspaltung entweder thermisch oder in Gegenwart eines tertiären Amins erreichen (zur Umsetzung mit sekundären Aminen oder Pyridin siehe Lit.<sup>13)</sup>), wobei im Einzelfall entweder der einen oder der anderen Methode der Vorzug zu geben ist (siehe Schema 1). Setzt man ein Polymer-gebundenes Amin ein, so lassen sich die Propiniminium-triflate **6a, b** problemlos isolieren, weil das mitestandene Ammonium-Salz am polymeren Träger fixiert bleibt. Für das Salz **5c**, das von einem Enaminoaldehyd abgeleitet ist, versagt die thermische HOTf-Eliminierung. Auch die Polymer-gebundene Base **7** läßt sich nicht anwenden, da die Iminium-Funktion von **5c** durch Feuchtigkeitsspuren in der Base sofort vollständig hydrolysiert wird. Die Darstellung von **6c** gelingt unter Verwendung von Ethyldiisopropylamin; allerdings läßt sich dieses Salz nicht mehr von dem mitestandenen Ethyldiisopropylammonium-triflat abtrennen und muß im Gemisch mit diesem weiterverarbeitet werden.

Die hier vorgestellte Synthese von Propiniminium-Salzen stößt an ihre Grenze bei Propeniminium-Systemen des Typs **8**, die ausschließlich zu den Dienaminen **9** deprotoniert werden, welche im Reaktionssystem spontane Folgereaktionen eingehen<sup>13)</sup>.

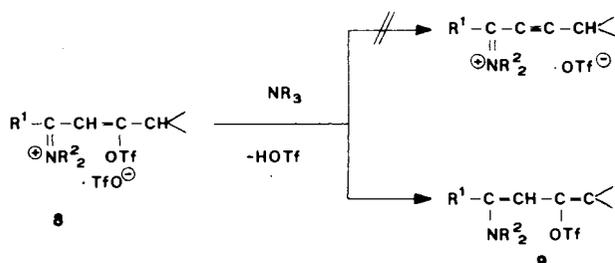
Die Salze **6a–c** werden IR-spektroskopisch durch starke Absorptionen bei 2190–2200 [ν(C≡C)] und im Bereich

Schema 1



5, 6	R <sup>1</sup>	NR <sub>2</sub>	Bedingungen	Ausbeute an 6 in %
a	Me	Morpholino	80 °C/11 h 7, 20 °C/30 min	80 46
b	Ph	Morpholino	80 °C/9 h 7, 20 °C/1 h	31 76
c	H	NMe <sub>2</sub>	NEt <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	a)

a) Nicht isoliert, siehe Text

Tab. 1. <sup>13</sup>C-NMR-Daten für 6a, 10, 11 (δ-Werte in ppm, TMS als Standard)

Ph-C <sup>3</sup> ≡C <sup>2</sup> -C <sup>1</sup> -R					
R	=X	δ(C-1)	δ(C-2)	δ(C-3)	Lit.
6a	Me = 	164.9	84.0	119.0	diese Arbeit
10	OEt = 	156.1	73.5	111.8	2)
11	Me = O	183.5	88.7	89.7	14)

1590–1630 cm<sup>-1</sup> [ν(C=N)] charakterisiert. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 6a wird die erwartete Polarisierung der C≡C-Bindung deutlich, die allerdings etwas geringer ist als im Propinamidium-System 10. Gegenüber dem neutralen Alkinon 11 erfährt das β-C-Atom eine drastische Entschirmung, während das α-C-Atom nur wenig abgeschirmt wird (Tab. 1).

## [2 + 2]-Cycloadditionen an Enaminone

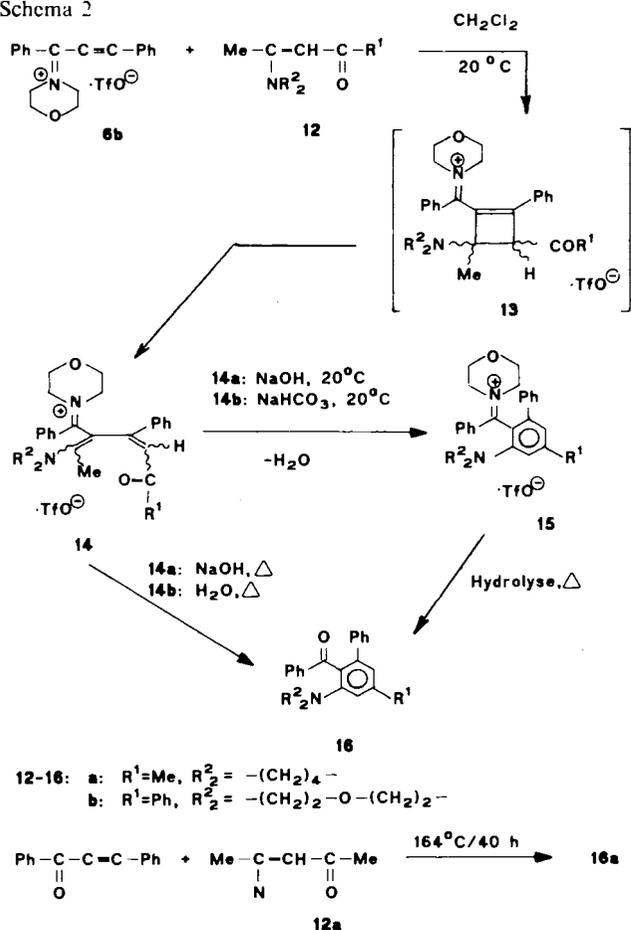
Reaktionen von Acetylendicarbonsäureestern oder Propiolsäureestern mit bestimmten tertiären Enaminonen (α,β-ungesättigte β-(Dialkylamino)ketone<sup>15</sup>, 3-Alkyl- oder 3-Aryl-3-(dialkylamino)acrylsäureester<sup>16</sup>) führen zu Produkten, die sich nach allgemeiner Ansicht von primär durch polare [2 + 2]-Cycloaddition gebildet, aber nicht isolierten Cyclobutenen ableiten. In analoger Weise erhält man aus dem Propiniminium-Salz 6b und den Enaminonen 12 in Dichlormethan die 2-Alkenyl-vinamidinium-Salze 14. Es ist anzunehmen, daß auch hier durch [2 + 2]-Cycloaddition zunächst die Cyclobutene 13 entstehen, die spontane Ringöffnung zu 14 eingehen (Schema 2). Die hohe Isomerisierungstendenz solcher Cyclobutene wird auf die gleichzeitige Anwesenheit von Donor- und Akzeptorgruppen an der sich öffnenden σ-Bindung zurückgeführt<sup>17</sup>, was die Aktivierungsenergie für eine konzertierte Ringöffnung herabsetzen soll<sup>17,18</sup>. Auch eine „Retroaldol-Reaktion“<sup>16b</sup>) in 13 wäre ein plausibler Mechanismus.

Die Konstitution der Salze 14 folgt aus der ihrer Cyclisierungsprodukte 15 und 16, die spektroskopisch abgesichert wurde (s. unten). Die Konfiguration von 14 (14a: isomerenfrei laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum; 14b: zwei Isomere) wurde nicht bestimmt. Da diese Kationen sowohl Vinamidinium- wie auch Push-pull-Butadien-Charakter besitzen, ist mit einer leichten E/Z-Isomerisierung an den Doppelbindungen zu rechnen, so daß die in Schema 2 angedeutete, für die Cyclokondensation zu 15 notwendige Konfiguration u. U. nur in geringen Gleichgewichtskonzentrationen vorliegt. Diese Cyclisierung gelingt unter schonender Basenkatalyse; für die Hydrolyse der Iminium-Funktion von 15 sind energiereichere Bedingungen notwendig (Schema 2). Unter Umgehung der Isolierung von 15 lassen sich 14a, b auch direkt in die Benzophenone 16a, b umwandeln.

Die hohe Reaktivität des Propiniminium-Salzes 6b gegenüber Enaminonen wird deutlich beim Vergleich mit dem verwandten 1,3-Diphenylpropinon. Dessen Umsetzung mit dem Enaminon 12a findet erst unter drastischen Bedingungen statt (Mesitylen, 164 °C, 40 h), wobei in niedriger Ausbeute direkt das Benzophenon 16a erhalten wird. Mit dem reaktiveren Acetylendicarbonsäure-dimethylester reagiert 12a zwar schon bei Raumtemperatur, jedoch ist die [2 + 2]-Cycloaddition langsamer<sup>15</sup>) als im Fall von 6b. Auch die analogen Umsetzungen von Enaminoestern mit Propiolsäureestern bzw. Acetylendicarbonsäureestern erfolgen erst bei höheren Temperaturen<sup>16</sup>).

Die Konstitution der Benzol-Derivate 15 und 16 ergibt sich aus <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten (Tab. 2), wobei einerseits die Aufspaltungsmuster der protonengekoppelten

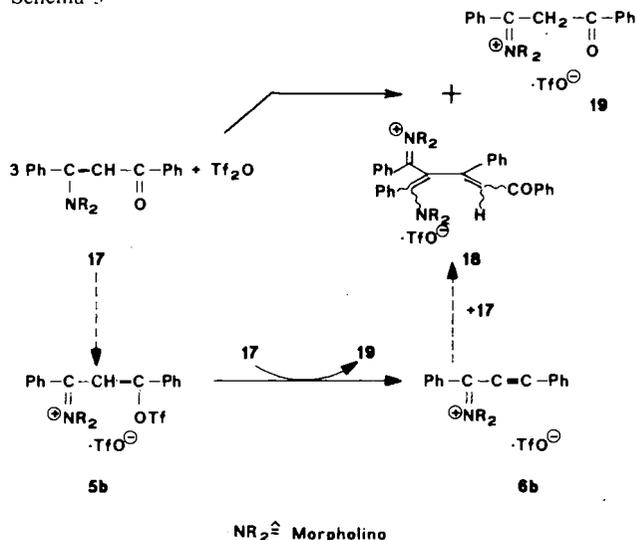
Schema 2



Spektren und andererseits empirische Substituenteninkremente<sup>19)</sup> herangezogen wurden. Mit letzteren werden z. B. für **16a** folgende chemische Verschiebungen vorausgesagt:  $\delta(C-1) = 117.7, \delta(C-2) = 144.2, \delta(C-3) = 115.3, \delta(C-4) = 142.6, \delta(C-5) = 111.4, \delta(C-6) = 153.4$ . Sie decken sich recht gut mit den experimentellen Werten. Qualitative Übereinstimmung wird auch mit den publizierten Werten für ähnlich substituierte Benzol-Derivate<sup>20)</sup> gefunden.

Vor dem Hintergrund der in Schema 2 geschilderten Ergebnisse versteht man auch, warum bei der Umsetzung des

Schema 3

Tab. 2. <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Benzol-Derivate **15** und **16** (CDCl<sub>3</sub>, TMS als Standard,  $\delta$  in ppm, Kopplungskonstanten  $J$  in Hz)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C=X	Phenyl	Sonstige
<b>15a</b>	117.5(t) $^3J=6.6$	143.7	123.6(d <sup>a</sup> ) $^1J=161.0$	145.0(q) $^2J=5.9$	116.7(d <sup>a</sup> ) $^1J=160.3$	149.8	182.4	132.6, 139.6(ipso), 128.1-131.9	21.9(CH <sub>3</sub> ); 25.4 und 52.0 (C-CH <sub>2</sub> , N-CH <sub>2</sub> , Pyrrolidin); 54.7, 56.8 (N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> ); 65.2, 66.3 (O-CH <sub>2</sub> ); 120.5 (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> , q, $^1J_{C,F}=322$ )
<b>15b</b>	126.8(t) $^3J=7.0$	142.8	126.6(dd) $^1J=157.5,$ $^3J=7.3$	147.9(t) $^2J=3.1$	121.5(dd) $^1J=160.3$ $^3J=7.3$	154.2	181.3	132.8, 138.3, 138.7 (ipso); 126.6-134.9	53.4, 66.4 (N-CH <sub>2</sub> und O-CH <sub>2</sub> , Morpholin); 55.9/56.4, 65.1, 65.4 (N-CH <sub>2</sub> und O-CH <sub>2</sub> , Mor- pholinium); 120.7 (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> , q, $^1J_{C,F}=318$ )
<b>16a</b>	122.3(t) $^3J=7.0$	142.0 <sup>b</sup>	120.0(d <sup>a</sup> ) $^1J=159.6$	141.4 <sup>b</sup>	113.9(d <sup>a</sup> ) $^1J=156.1$	147.1	199.9	139.5 (ipso); 126.5-132.1	21.7(CH <sub>3</sub> ); 25.7(C-CH <sub>2</sub> ); 50.9(N-CH <sub>2</sub> )
<b>16b</b>	134.8(t) $^3J=6.6$	142.3 oder 143.1	125.2(dd) $^1J=158,$ $^3J=6.3$	143.1 oder 142.3	118.3(dd) $^1J=157.5,$ $^3J=7.0$	151.1	198.4	138.4, 139.9, 140.3 (ipso); 127.2-132.6	53.1(N-CH <sub>2</sub> ), 67.0(O-CH <sub>2</sub> )

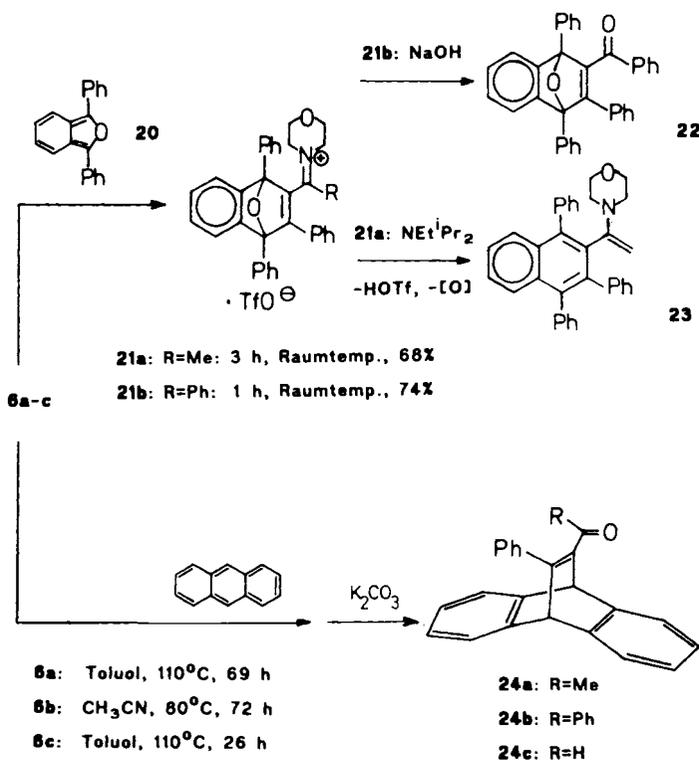
<sup>a</sup>) Feinstruktur durch <sup>3</sup>J-Kopplung mit *meta*-Proton und 4-CH<sub>3</sub>. – <sup>b</sup>) Unterscheidung von C-2 und C-4: Das Signal von C-4 ist durch <sup>2</sup>J-Kopplungen mit den benachbarten Wasserstoffkernen breiter als das Signal von C-2.

Enaminons **17** mit  $\text{TiF}_2\text{O}$  im Molverhältnis 3:1 das zu **14** analoge Vinamidinium-Salz **18** gebildet wird. Das zunächst entstehende 3-Trifloxypropeniminium-Salz **5b** reagiert mit überschüssigem Enaminon unter HOTf-Abspaltung zum Propiniminium-Salz **6b**, das mit weiterem **17** spontan zum 1:1-Addukt **18** abgefangen wird. Das im Eliminierungsschritt ebenfalls gebildete C-protonierte Enaminon **19**<sup>21)</sup> läßt sich hydrolytisch spalten, so daß **18** problemlos aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden kann. Die Basenfunktion des Enaminons **17** ist bemerkenswert; die ebenfalls denkbare, unter OTf-Substitution an **5b** ablaufende Bildung von Bis(3-amino-2-propenylo)ether-Salzen<sup>12)</sup> unterbleibt hier vollständig.

### Diels-Alder-Reaktionen

In Diels-Alder-Reaktionen mit normalem Elektronenbedarf nimmt die Reaktivität des Dienophils mit dem Akzeptorcharakter seiner Substituenten zu. In Übereinstimmung mit dem stark elektronenziehenden Charakter eines Carbokations ist das Ethinyldiphenylcarbenium-Ion in der Tat ein vorzügliches Dienophil<sup>22)</sup>. Da Propargyl-Kationen prinzipiell auch als Allenyl-Kationen aufgefaßt werden können, lassen sich weitere Reaktionsweisen voraussagen<sup>23)</sup> und werden experimentell auch gefunden: Bei der Umsetzung von Cyclopentadien mit dem Triphenylpropargyl-Kation konkurriert die [2 + 4]- mit einer [2 + 2]-Cycloaddition des Vinylkation-Teils (oder der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung in der Propargyl-Kation-Darstellung)<sup>24)</sup>, während in anders substituierten Kationen die Allenyl-Doppelbindung reagiert<sup>25)</sup>. In donorstibuierten Propargyl-Kationen wird andererseits die Propargyl-Kation-Struktur stabilisiert<sup>23)</sup>, so daß mit einer glatten [2 + 4]-Cycloaddition an Diene gerechnet werden kann. Für die Propiniminium-Ionen sollte diese darüber hinaus leichter ablaufen als mit den verwandten Propinonen. Bisherige

Schema 4



Tab. 3. Dienophile Reaktivität von Propiniminium-Ionen

Dien	Dienophil	Bedingungen	Ausb. an [4+2]-Addukt [%]	Literatur
	$\text{Ph}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}^+\text{R}$ R=H, Me, Ph ( $\underline{6a-c}$ )	Toluol, 80-110°C	11-31 <sup>a)</sup>	d.A.
	$\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}^+\text{Me}_2$ OEt	DMFA, 155°C	keine Reaktion	2)
	$\text{Ph}-\text{C}=\text{C}-\text{CHO}$	Mesitylen, 164°C, 48h	17	d.A.
	$\text{Ph}-\text{C}=\text{C}-\text{CHO}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{AlCl}_3$ , 2U <sup>o</sup>	17	d.A.
	$\text{Ph}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}^+\text{R}$ R=Me, H ( $\underline{6a, c}$ )	Toluol, 110°C/6 d	Zersetzung ( $\underline{6a}^b$ ) keine Reaktion ( $\underline{6c}$ )	d.A.
	$\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}^+\text{Me}_2$ OEt	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20°C, 24 h	83	4)
	$\text{Ph}-\text{C}=\text{C}-\text{CHO}$	p-Cymol, 174°C/48 h	89	27)

a) Nach Hydrolyse der Iminium-Funktion. — b) Das Propiniminium-Salz verschwindet vollständig.

Ergebnisse mit Alkynylamidium-Salzen bestätigen diese Erwartungen<sup>4,5,26)</sup>.

Die Ergebnisse mit den Propiniminium-Salzen **6a-c** sind in Schema 4 und Tab. 3 zusammengefaßt. Mit dem Isobenzofuran **20** erfolgt schon bei Raumtemperatur glatte Diels-Alder-Reaktion zu den Iminiumsalzen **21**, die zu den neutralen Ketonen (z. B. **21b** → **22**) hydrolysiert werden können. Die Deprotonierung von **21a** mit Hünig-Base führt andererseits unter gleichzeitiger Desoxygenierung zum 2-Naphthylenamin **23**. Mit Anthracen reagieren **6a-c** erst unter energischeren Bedingungen, was auf Kosten der Produktausbeute geht; ohne Isolierung der zunächst gebildeten Iminium-Salze erhält man nach alkalischer Hydrolyse die Dibenzobarrelene **24**.

Ein qualitativer Vergleich der Dienophilie von **6a-c** mit anderen Propiniminium-Systemen ergibt sich aus Tab. 3. Demnach sind bei einer sterisch ungehinderten Cycloaddition an ein cis-fixiertes Dien (Anthracen<sup>28)</sup>) die Propiniminium-Salze **6a-c** reaktiver als das Propiolamidium-Salz **25**. Berücksichtigt man, daß bei solchen [4 + 2]-Cycloadditionen, in denen **25** glatt reagiert, Propiolamidinium-Ionen von Typ **1b** vollkommen reaktionsträge sind, so entspricht die in der Reihenfolge **1a** ≥ **1c** ≥ **1b** abnehmende Dienophilie dem aufgrund der wachsenden Ladungsstabilisierung geringer werdenden Elektronenzug der Iminium-Funktion. In Übereinstimmung mit diesem Trend reagiert **6c** mit Anthracen auch unter weniger drastischen Bedingungen als Phenylpropinal.

Elektronische Einflüsse scheinen jedoch nicht den Ausschlag zu geben für die in Tab. 3 dargestellten Cycloadditionen mit Tetraphenylcyclopentadienon. Trotz elektronischer Aktivierung<sup>27)</sup> kann in diesem Fall z. B. **6c** nicht als Syntheseäquivalent für Phenylpropinal dienen. Man kann davon ausgehen, daß sterische Faktoren für das Ausbleiben der Diels-Alder-Reaktion mit **6b,c** ausschlaggebend sind, während das elektronisch weniger aktivierte, aber auch sterisch weniger gehinderte Propiolamidium-Ion **25** glatt reagiert<sup>29)</sup>.

Aufgrund der bislang bekannten Befunde läßt sich sagen, daß Propiniminium-Salze in Diels-Alder-Reaktionen als Syntheseäquivalente von Propinonen dienen können, sofern mit der Iminium-Funktion nicht zusätzliche sterische Hinderung in den Übergangszustand der Reaktion eingeführt wird. Ob die Iminium- der Lewis-Säure-Aktivierung<sup>30)</sup> (siehe die  $AlCl_3$ -aktivierte Umsetzung von Anthracen mit Phenylpropinal, Tab. 3) einer Carbonyl-Funktion vorzuziehen ist, muß im Einzelfall herausgefunden werden. Unter dem Einfluß der Lewis-Säure kann es nämlich u. U. zu Konkurrenzreaktionen kommen<sup>31)</sup>. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die Propiniminium-Salze **6** nicht durch Derivatisierung der analogen Propinylketone bzw. -aldehyde entstehen. Beispielsweise geht die Synthese von **6c** auf Acetophenon zurück. Phenylpropinal, als dessen Syntheseäquivalent **6c** dient (Tab. 3), wird dagegen am besten aus Zimt-aldehyd dargestellt.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

## Experimenteller Teil

Spektroskopie und Analytik: Siehe Lit.<sup>12)</sup>. – Alle Umsetzungen (außer den Solvolysen) wurden in getrockneten Lösungsmitteln und unter Argon bzw. trockenem Stickstoff durchgeführt. [(Dimethylamino)methyl]polystyrol wurde 5 d bei 90°C ausgeheizt. – Säulenchromatographische Trennungen: Kieselgel der Fa. Macherey & Nagel (0.063–0.2 mm) oder Lobar-Fertigsäulen der Fa. Merck, LiChroprep Si 60 (40–63 µm).

4-(1-Methyl-3-phenyl-2-propinyliden)morpholinium-trifluormethansulfonat (**6a**): Die Lösung von 16.99 g (33.1 mmol) **5a**<sup>12)</sup> in 100 ml Acetonitril wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Man engt auf 20 ml ein und fällt durch Zugabe von Ether 9.59 g (80%) farbloses **6a**, das aus Acetonitril/Ether umgefällt wird; Schmp. 136°C. – IR (KBr): 2200  $cm^{-1}$  (s,  $C\equiv C$ ); 1630 (s)/1605 (d) ( $C=N$ ); 1300–1255 (s, br), 1240, 1180–1120 (s, br), 1045 (s). – <sup>1</sup>H-NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta$  = 2.78 (s,  $CH_3$ ), 3.75–4.08 (m, 3 Morpholin- $CH_2$ ), 4.18–4.48 (m, 1 Morpholin- $CH_2$ ), 7.29–7.91 (m, 5H-aromat.). – <sup>13</sup>C-NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta$  = 24.2 ( $CH_3$ ), 53.6 und 57.3 ( $NCH_2$ ), 66.5 und 67.0 ( $OCH_2$ ), 84.0 (C-2), 118.6 (*ipso*-C), 119.0 (C-3), 122.1 (q,  $CF_3SO_3^-$ ), 129.9/134.1/134.3 (weitere C-aromat.), 164.9 (C-1).

$C_{15}H_{16}F_3NO_4S$  (363.4) Ber. C 49.58 H 4.44 N 3.85  
Gef. C 49.7 H 4.36 N 3.9

4-(1,3-Diphenyl-2-propinyliden)morpholinium-trifluormethansulfonat (**6b**): Die Mischung von 5.70 g (9.90 mmol) **5b**<sup>12)</sup> und 3.54 g (10.5 mol-Äquiv.) [(Dimethylamino)methyl]polystyrol in 100 ml Acetonitril wird ca. 1 h gerührt (bei längeren Kontaktzeiten des Produkts mit der Base treten starke Ausbeuteverluste auf). Man filtriert ab, spült mit 20 ml Acetonitril nach und konzentriert das

Filtrat auf ca. 20 ml. Durch Zugabe von Ether fällt man **6b**, das erneut aus Acetonitril/Ether umgefällt wird; Ausb. 3.21 g (76%) farbloses Pulver; Schmp. 127°C. – IR (KBr): 2190  $cm^{-1}$  (vs,  $C\equiv C$ ), 1603/1589 (s,  $C=N$ ), 1260 (vs, br), 1154 (s), 1134 (s), 1107 (s), 1029 (s). – <sup>1</sup>H-NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta$  = 3.94 und 4.60 (AA'BB', 2 Morpholin- $CH_2$ ), 4.06–4.28 (m, 2 Morpholin- $CH_2$ ), 7.40–7.93 (m, 10H-aromat.).

$C_{20}H_{18}F_3NO_4S$  (425.4) Ber. C 56.46 H 4.26 N 3.29  
Gef. C 56.2 H 4.27 N 3.3

Dimethyl[3-phenyl-3-(trifluormethylsulfonyloxy)-2-propenyliden]ammonium-trifluormethansulfonat (**5c**): Zur Lösung von 3.37 ml (20 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 100 ml Dichlormethan gibt man portionsweise 3.51 g (20 mmol) 3-(Dimethylamino)-1-phenyl-2-propen-1-on<sup>32)</sup>. Nach 1 h wird gekühlt (–78°C), mit 250 ml Ether versetzt und bei dieser Temp. 1 h kräftig gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt und mit 3 × 100 ml Ether gewaschen. Nach Umfällen aus Dichlormethan/Ether erhält man 6.68 g (73%) farbloses **5c** als Isomerengemisch [*E*(1,2),*Z*(2,3) und *E*(1,2),*E*(2,3), 1:1], Schmp. 61°C. – IR (KBr): 1660  $cm^{-1}$  (s), 1620 (m), 1435 (s,  $CF_3SO_2-O-C$ ), 1285–1250 (vs, br), 1225 (vs), 1158 (s), 1133 (s), 1030 (vs). – <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.60 (3H,  $NCH_3$ ), 3.73, 3.77 (insgesamt 9H,  $NCH_3$ ); *E*(1,2),*E*(2,3)-Isomer: 6.72 und 7.83 (AB-System, <sup>3</sup>J = 10.5 Hz, 2- und 1-H, 1-H-Signal durch <sup>4</sup>J-Kopplung weiter aufgespalten); *E*(1,2),*Z*(2,3)-Isomer: 7.30 und 8.43 (AB-System, <sup>3</sup>J = 11.0 Hz, 2- und 1-H, 1-H-Signal durch <sup>4</sup>J-Kopplung weiter aufgespalten). – <sup>19</sup>F-NMR ( $CDCl_3$ ,  $C_6F_6$  als Standard):  $\delta$  = 83.3 ( $CF_3SO_3^-$ ), 89.0 und 89.8 (1:1,  $CF_3SO_2OR$ ).

$C_{13}H_{13}F_6NO_6S_2$  (457.7) Ber. C 34.18 H 2.86 N 3.06  
Gef. C 34.1 H 2.86 N 3.0

Dimethyl[3-phenyl-2-propinyliden]ammonium-trifluormethansulfonat (**6c**): Zur Lösung von 4.85 g (10.6 mmol) **5c** in 80 ml Dichlormethan tropft man 1.85 ml (10.6 mmol) Ethyldiisopropylamin, wobei sich die Lösung nach rot verfärbt. Man rührt noch 1 h bis zum Verschwinden von **5c** (<sup>1</sup>H-NMR-Kontrolle). In der Reaktionslösung läßt sich **6c** nachweisen [IR: 2200  $cm^{-1}$ ,  $\nu(C\equiv C)$ ], es kann jedoch nicht vom mitentstandenen Ethyldiisopropylammonium-triflat abgetrennt werden.

4-[5-Oxo-1,3-diphenyl-2-(1-pyrrolidinoethyliden)-3-hexenyliden]morpholinium-trifluormethansulfonat (**14a**): Die Lösung von 0.31 g (2.0 mmol) **12a**<sup>33)</sup> in 20 ml Dichlormethan wird mit 0.85 g (2.0 mmol) **6b** versetzt. Nach 75 min wird auf –78°C gekühlt und durch Zugabe von Ether ein rotes Öl abgeschieden. Man rührt noch 3.5 h bei dieser Temp., saugt ab und trocknet bei 0.01 Torr: 0.81 g (70%) gelbes **14a**, Schmp. 135°C. – IR (KBr): 1670  $cm^{-1}$ , 1542, 1485, 1417, 1350 (alle s), 1265 (vs, br), 1220, 1180, 1145, 1118, 1030 (alle s). – <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.68–2.20 (2  $CCCH_2$ -Pyrrolidin +  $CH_3$ ), 2.45 (s, 3H,  $CH_3$ ), 3.05–3.97 (m, 8H-Morpholinium + 2  $NCH_2$ -Pyrrolidin), 6.03 (s, 1H, =CH), 6.80–7.65 (m, 10H).

$C_{29}H_{33}F_3N_2O_5S$  (578.7) Ber. C 60.20 H 5.75 N 4.84  
Gef. C 60.0 H 5.74 N 4.8

4-[5-Oxo-1,3,5-triphenyl-2-(1-morpholinoethyliden)-3-pentenyliden]morpholinium-trifluormethansulfonat-Hydrat (**14b**·H<sub>2</sub>O): Die Lösung von 0.55 g (1.29 mmol) **6b** in 25 ml Dichlormethan wird mit 0.30 g (1.30 mmol) **12b**<sup>34)</sup> versetzt. Nach 30 min kühlt man auf –78°C und gibt Ether nach Maßgabe der Kristallisation zu; nach Trocknen bei 0.01 Torr erhält man 0.67 g (76%) kräftig gelbes **14b**·H<sub>2</sub>O als Isomerengemisch (2:1), das sich bei ≥124°C zersetzt. – IR (KBr): 1640  $cm^{-1}$  (m), 1590 (m), 1480 (s), 1265 (s, br), 1220 (s), 1150 (s), 1115 (s), 1030 (s). – <sup>1</sup>H-NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta$  = 2.62–4.16 (m,  $CH_2$ -Morpholinium), 7.00–8.18 (m, H-aromat.); Iso-

mer A (67%): 2.43 (s, CH<sub>3</sub>), 7.19 (s, H-olefin.); Isomer B (33%): 2.52 (s, CH<sub>3</sub>), 6.59 (s, H-olefin.).

C<sub>34</sub>H<sub>35</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S · H<sub>2</sub>O (674.7) Ber. C 60.52 H 5.53 N 4.15  
Gef. C 60.4 H 5.37 N 4.1

4-[α-(4-Methyl-2-phenyl-6-pyrrolidinophenyl)benzyliden]morpholinium-trifluormethansulfonat (**15a**)

a) Die Mischung von 0.38 g (0.66 mmol) **14a** und 10 Tropfen 0.1 N NaOH in 20 ml Acetonitril wird 7 d gerührt. Man dampft bei 15 Torr ein und trennt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (50 g) auf. Mit Aceton eluiert man zuerst eine gelbgrüne, dann eine rote Fraktion, die das Produkt enthält. Das nach Eindampfen und Trocknen (Dichlormethan/MgSO<sub>4</sub>) verbleibende Öl kristallisiert nach einigen h bei 0.01 Torr. Man digeriert mit 35 ml Ether/Pentan (6:1) und trocknet im Exsikkator: 0.21 g (57%) rotbraunes **15a**, Schmp. 70°C (Zers.). — IR (KBr): 1590 cm<sup>-1</sup> (m), 1265 (s, br), 1150 (s) 1030 (s). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 1.82–2.08 (m, CCH<sub>2</sub>-Pyrrolidin), 2.45 (s, CH<sub>3</sub>), 2.91–4.30 (m, CH<sub>2</sub>-Morpholinium und NCH<sub>2</sub>-Pyrrolidin), 6.73 (s, 1 H-aromat.), 7.03 (s, 1 H-aromat.), 6.80 bis 7.66 (m, 10H).

C<sub>29</sub>H<sub>31</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (560.6) Ber. C 62.31 H 5.57 N 5.00  
Gef. C 61.5 H 5.68 N 4.7

b) Die Lösung von 0.47 g (3.07 mmol) **12a**<sup>33)</sup> in 25 ml Dichlormethan wird portionsweise mit 1.30 g (3.06 mmol) **6b** versetzt. Nach 1.5 h kühlt man auf –78°C und gibt Ether hinzu, wobei sich ein mit einem gelben Niederschlag durchsetztes rotes Öl abscheidet. Man dekantiert die überstehende Lösung und nimmt den Rückstand in 20 ml Acetonitril auf. Dann fügt man 10 ml 0.1 N NaOH hinzu, rührt 15 min, versetzt mit 40 ml Wasser und extrahiert mit 7 × 30 ml Dichlormethan. Man trocknet mit MgSO<sub>4</sub>, dampft bei 15 Torr ein und beläßt den Rückstand einige h bei 0.01 Torr: 1.00 g (58%) **15a** als rotbraunes Pulver.

4-[α-(2-Morpholino-4,6-diphenylphenyl)benzyliden]morpholinium-trifluormethansulfonat (**15b**): Die Suspension von 0.40 g (0.59 mmol) **14b** · H<sub>2</sub>O wird mit 2 g Natriumhydrogencarbonat versetzt und 2 d gerührt. Der zwischen den Phasen befindliche Feststoff wird abgesaugt und getrocknet: 0.19 g (50%) schwach gelbes **15b**, Schmp. 156°C. — IR (KBr): 1590 cm<sup>-1</sup> (s), 1265 (s, br), 1230 (s), 1150 (s, br), 1110 (s), 1030 (s). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 2.62–4.16 (m, 16H-Morpholinium und -Morpholin), 7.43–8.00 (m, 17H).

C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S (638.7) Ber. C 63.94 H 5.21 N 4.39  
Gef. C 63.2 H 5.22 N 4.3

4-Methyl-2-phenyl-6-pyrrolidinobenzophenon (**16a**)

a) Die Lösung von 0.36 g (2.35 mmol) **12a**<sup>33)</sup> in 25 ml Acetonitril wird mit 1.00 g (2.35 mmol) **6b** versetzt. Nach 75 min fügt man 10 ml 0.1 N NaOH zu und erhitzt 6 h unter Rückfluß. Man verdünnt mit 100 ml Wasser, extrahiert mit 4 × 50 ml Dichlormethan, trocknet (MgSO<sub>4</sub>), dampft bei 15 Torr ein und trennt durch Säulenchromatographie auf (120 g Kieselgel). Mit Chloroform erhält man als erste Fraktion 0.35 g (44%) hellgelbes **16a**, Schmp. 100°C (aus Methanol). — IR (KBr): 1645 cm<sup>-1</sup>, 1590, 1572, 1435 (br), 1260, 1235 (alle s). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.66–1.89 (m, CCH<sub>2</sub>-Pyrrolidin), 2.34 (s, CH<sub>3</sub>), 2.93–3.27 (m, NCH<sub>2</sub>), 6.45 und 6.62 (jeweils s, verbreitert, 1H), 6.98–7.70 (m, 10H).

C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>NO (341.5) Ber. C 84.42 H 6.79 N 4.10  
Gef. C 84.4 H 6.75 N 4.0

b) Die Lösung von 0.54 g (2.62 mmol) 1,3-Diphenylpropinon<sup>35)</sup> und 0.40 g (2.62 mmol) **12a**<sup>33)</sup> in 30 ml Mesitylen wird 40 h unter Rückfluß erhitzt. Das Solvens wird bei 15 Torr abdestilliert; der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und die Lösung über 30 g Kieselgel filtriert. Anschließend Chromatographie an einer

Lobar-Fertigsäule mit Petrolether (30–75°C)/Ether (20:1) liefert 96 mg (11%) **16a**.

2-Morpholino-4,6-diphenylbenzophenon (**16b**): Die Mischung von 0.63 g (0.93 mmol) **14b** · H<sub>2</sub>O, 0.2 ml Wasser und 10 ml Acetonitril wird 14 h unter Rückfluß erhitzt. Man dampft bei 15 Torr ein und gibt zum Rückstand Ether, wobei Kristallisation eintritt. Man digeriert mit 25 ml Wasser und kristallisiert aus Methanol um: 0.21 g (54%) beiges **16b**, Schmp. 184°C. — IR (KBr): 1660 cm<sup>-1</sup>, 1590, 1260, 1110 (alle s). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.92 und 3.37 (AA'XX', NCH<sub>2</sub> und OCH<sub>2</sub>), 7.10–7.85 (m, 17H).

C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub> (419.5) Ber. C 83.03 H 6.01 N 3.34  
Gef. C 82.8 H 6.05 N 3.2

4-[2-(α-Morpholinobenzyliden)-5-oxo-1,3,5-triphenyl-3-pentenylden]morpholinium-trifluormethansulfonat (**18**): Die Lösung von 0.82 g (2.80 mmol) **17**<sup>36)</sup> in 25 ml Dichlormethan wird mit 0.16 ml (0.94 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid versetzt. Nach 30 min ersetzt man das Solvens durch 25 ml Acetonitril und 0.5 ml Wasser. Nach 1 h wird eingedampft, und das zurückbleibende rote Öl wird zur Abtrennung von Dibenzoylmethan viermal aus Dichlormethan/Ether umgefällt. Dann digeriert man 5 h mit 25 ml Wasser, saugt ab und trocknet im Exsikkator: 0.27 g (40%) schwach orangefarbenes **18**, Schmp. 256°C. — IR (KBr): 1660 cm<sup>-1</sup>, 1550, 1520, 1360, 1320 (alle s), 1275 (vs), 1230, 1165, 1130, 1045 (alle s). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 2.45–4.35 (m, 16H), 6.40–8.15 (m, 21H).

C<sub>39</sub>H<sub>37</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S (718.8) Ber. C 65.17 H 5.19 N 3.90  
Gef. C 64.8 H 5.12 N 4.0

4-[1-(1,4-Dihydro-1,3,4-triphenyl-1,4-epoxy-2-naphthyl)ethyliden]morpholinium-trifluormethansulfonat (**21a**): Die Lösung von 1.90 g (5.23 mmol) **6a** wird mit 1.42 g (5.23 mmol) 1,3-Diphenylisobenzofuran (**20**) versetzt, 3 h gerührt, filtriert und eingedampft. Man nimmt in der notwendigen Menge Dichlormethan auf und fällt mit Ether einen Feststoff, der mit Ethanol digeriert und zweimal aus Essigester umkristallisiert wird: 2.24 g (68%) farbloses **21a**, Schmp. 240°C (Zers.). — IR (KBr): 1637/1633 cm<sup>-1</sup> (m, C=N<sup>+</sup>), 1438 (m), 1258 (vs, br), 1222 (s), 1148 (vs, br), 1110 (s), 1030. — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 2.42 (s, 3H), 3.53 (m, NCH<sub>2</sub>), 3.80 (m, OCH<sub>2</sub>), 7.13–7.70 (m, 19H-aromat.).

C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>5</sub>S (633.7) Ber. C 66.34 H 4.77 N 2.21  
Gef. C 67.3 H 5.06 N 2.2

4-[α-(1,4-Dihydro-1,3,4-triphenyl-1,4-epoxy-2-naphthyl)benzyliden]morpholinium-trifluormethansulfonat (**21b**): Die Darstellung erfolgt wie vorstehend aus 0.79 g (1.85 mmol) **6b** (Reaktionszeit: 1 h); 0.95 g (74%) hellgelbes Pulver, Schmp. 165°C (Zers.). — IR (KBr): 1579/1564 cm<sup>-1</sup> (m, C=N<sup>+</sup>), 1448 (m), 1280/1252 (vs, br), 1168–1140 (s, br), 1030 (vs). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 2.57–4.38 (m, NCH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>), 6.81–8.20 (m, 24H-aromat.).

C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>5</sub>S (695.8) Ber. C 69.05 H 4.64 N 2.01  
Gef. C 68.5 H 4.76 N 2.0

2-Benzoyl-1,4-dihydro-1,3,4-triphenyl-1,4-epoxynaphthalin (**22**): Die Mischung aus 0.75 g (1.08 mmol) **21b** in 150 ml Chloroform und 100 ml 0.1 N NaOH wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die organische Phase wird mit 3 × 100 ml Wasser extrahiert und getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt, und der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgetrennt (30 g Kieselgel). Mit Chloroform eluiert man 0.31 g (61%) farbloses **21b**, Schmp. 163°C. — IR (KBr): 1625 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1595, 1575. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.40–6.60 (m, 2H), 6.82–7.83 (m, 22H).

C<sub>35</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (476.6) Ber. C 88.20 H 5.08 Gef. C 87.8 H 5.23

2-(1-Morpholinovinyl)-1,3,4-triphenylnaphthalin (**23**): Die Lösung von 3.00 g (8.25 mmol) **6a** in 100 ml Acetonitril wird mit 2.23 g

(8.25 mmol) 1,3-Diphenylisobenzofuran (**20**) versetzt und 3 h gerührt. Dazu tropft man 1.44 ml (8.25 mmol) Ethyldiisopropylamin in 15 ml Acetonitril. Nach 15 min bildet sich ein gelber Niederschlag, der zweimal aus Acetonitril umkristallisiert wird: 0.88 g (22%) farbloses **23**, Schmp. 221 °C. – IR (KBr): 1627 cm<sup>-1</sup> (m), 1595 (m). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.53 und 3.18 (AA'XX', NCH<sub>2</sub> und OCH<sub>2</sub>), 3.86 und 3.90 (je s<sup>37</sup>, 2H), 6.74–7.64 (m, 19H-aromat.). – MS (70 eV): m/z (%) = 467 (50, M<sup>+</sup>), 390 (23, M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 382 (100, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO).

C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>NO (467.6) Ber. C 87.33 H 6.25 N 3.0  
Gef. C 86.7 H 6.33 N 3.0

**11-Acetyl-9,10-dihydro-12-phenyl-9,10-ethenoanthracen (24a)**: Die Mischung von 3.00 g (8.26 mmol) **6a** und 2.94 g (16.5 mmol) Anthracen in 100 ml Toluol wird bis zum Verschwinden von **6a** (69 h, IR-Kontrolle) unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. bleibt ein schwarzer, teerartiger Rückstand, der in 200 ml Chloroform aufgenommen wird. Man schüttelt mit 2 × 150 ml gesättigter wäßriger Kaliumcarbonat-Lösung aus, trocknet (MgSO<sub>4</sub>) und dampft ein. Der gummiartige rote Rückstand wird an 125 g Kieselgel aufgetrennt. Mit 2000 ml Chloroform eluiert man zunächst unumgesetztes Anthracen, dann **24a**, das aus Dichlormethan/Pentan umgefällt wird: 0.82 g (31%), Schmp. 169 °C. – IR (KBr): 1650 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1610, 1580. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.75 (s, CH<sub>3</sub>), 5.20 (s, 1H), 5.90 (s, 1H), 6.95–7.53 (m, 13H).

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O (322.4) Ber. C 89.41 H 5.63 Gef. C 89.1 H 5.76

**11-Benzoyl-9,10-dihydro-12-phenyl-9,10-ethenoanthracen (24b)**: Die Darstellung analog **24a** [4.20 g (9.87 mmol) **6b**, 3.50 g (19.7 mmol) Anthracen, 100 ml Acetonitril, 72 h unter Rückfluß] liefert nach Säulenchromatographie ein Öl, das durch Zugabe von wenig Ether zur Kristallisation gebracht wird; nach dreimaligem Umkristallisieren aus Ether erhält man 0.61 g (16%) farbloses **24b**, Schmp. 185 °C. – IR (KBr): 1625 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1590, 1572. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.49 (s, 1H), 5.56 (s, 1H), 6.94–7.57 (m, 18H-aromat.).

C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>O (384.5) Ber. C 90.59 H 5.24 Gef. C 90.5 H 5.39

**9,10-Dihydro-12-phenyl-9,10-ethenoanthracen-11-carbaldehyd (24c)**

a) Zur Suspension von 6.34 g (13.9 mmol) **5c** in 100 ml Toluol tropft man 2.42 ml (13.9 mmol) Ethyldiisopropylamin in 10 ml Toluol. Man rührt 1 h, fügt 2.47 g (13.9 mmol) Anthracen zu und erhitzt 26 h unter Rückfluß. Der nach Eindampfen verbleibende schwarze teerartige Rückstand wird in 200 ml Chloroform aufgenommen und – wie für **24a** beschrieben – weiter aufgearbeitet. Säulenchromatographisch isoliert man ein Öl, aus dem nach Zugabe von wenig Ether 0.47 g (11%, bezogen auf **5c**) blaßgelbes **24c** vom Schmp. 182 °C erhalten wird. – IR (KBr): 1655 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.36 (s, 1H), 5.86 (s, 1H), 6.78–7.02 (m, 4H-aromat.), 7.12–7.47 (m, 9H-aromat.), 9.55 (s, CHO).

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O (308.4) Ber. C 89.58 H 5.23 Gef. C 89.5 H 7.37

b) 4.00 g (30.7 mmol) Phenylpropinal<sup>38)</sup> und 11.00 g (61.4 mmol) Anthracen werden in 70 ml Mesitylen 48 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand kristallisiert nach Zugabe von 15 ml Ether. Überschüssiges Anthracen wird durch Sublimation bei 130 °C/0.01 Torr entfernt. Der Rückstand wird aus Chloroform/Ether umgefällt: 1.60 g (17%) **24c** vom Schmp. 182 °C; spektroskopische Daten siehe unter a).

c) Die Mischung aus äquimolaren Mengen (15.4 mmol) von Anthracen, Phenylpropinal<sup>38)</sup> und sublimiertem Aluminiumchlorid in 40 ml Dichlormethan wird 15 h gerührt. Danach gießt man auf 100 ml Eis/Wasser, trennt die organische Phase ab, extrahiert die

Wasserphase mit 3 × 70 ml Dichlormethan und wäscht die vereinigten organischen Phasen mit 100 ml Wasser. Man trocknet (MgSO<sub>4</sub>), entfernt das Lösungsmittel und trennt überschüssiges Anthracen durch Sublimation (130 °C/0.01 Torr) ab. Das Produkt wird aus dem Rückstand mit heißem Essigester herausgelöst. Zweimaliges Umkristallisieren aus Essigester liefert 0.82 g (17%) **24c** vom Schmp. 182 °C; spektroskopische Daten siehe unter a).

CAS-Registry-Nummern

**5a**: 109123-43-5 / **5b**: 109123-30-0 / **5c** [E(1,2),Z(2,3)]: 115018-05-8 / **5c** [E(1,2),E(2,3)]: 115018-11-6 / **6a**: 115018-07-0 / **6b**: 115018-09-2 / **6c**: 115018-13-8 / **12a**: 3389-57-9 / **12b**: 14091-94-2 / **14a**: 115018-15-0 / **14b**: 115018-17-2 / **15a**: 115018-19-4 / **15b**: 115018-21-8 / **16a**: 115018-22-9 / **16b**: 115018-23-0 / **17**: 5666-02-4 / **18**: 115018-30-9 / **20**: 5471-63-6 / **21a**: 115018-25-2 / **21b**: 115018-27-4 / **22**: 115018-33-2 / **23**: 115018-34-3 / **24a**: 115018-28-5 / **24b**: 115018-31-0 / **24c**: 115018-32-1 / 3-(Dimethylamino)-1-phenyl-2-propen-1-on: 1201-93-0 / Polystyrol: 9003-53-6 / Trifluormethansulfonsäureanhydrid: 358-23-6 / Ethyldiisopropylamin: 7087-68-5 / 1,3-Diphenylpropinon: 7338-94-5 / Anthracen: 120-12-7 / Phenylpropinal: 2579-22-8 / Tetraphenylcyclopentadienon: 479-33-4

- <sup>1)</sup> J. D. Mee, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4712. – <sup>1b)</sup> J. D. Mee, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 1035; J. D. Mee, D. M. Sturmer, *ibid.* **42** (1977) 1041.
- <sup>2)</sup> H. G. Viehe, J. S. Baum, unveröffentlicht. Wir danken Professor Viehe für die Mitteilung dieser Ergebnisse.
- <sup>3)</sup> P. C. Unags, P. S. Southwick, *J. Heterocycl. Chem.* **10** (1973) 399.
- <sup>4)</sup> J. S. Baum, H. G. Viehe, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 183; *Chimia* **29** (1975) 300.
- <sup>5)</sup> J.-P. Francois, M. W. Gittos, *Synth. Commun.* **9** (1979) 741.
- <sup>6)</sup> A. I. Kiprianov, G. G. Dyadyusha, *Zh. Obshch. Khim.* **29** (1959) 1708; **30** (1959) 3647, 3654 [*Chem. Abstr.* **54** (1960) 8817i; **55** (1961) 22833b, 22833h].
- <sup>7)</sup> B. Caillaux, P. George, F. Tataruch, Z. Janousek, H. G. Viehe, *Chimia* **30** (1976) 387.
- <sup>8a)</sup> J. Liebscher, H. Hartmann, *Synthesis* **1979**, 241. – <sup>8b)</sup> V. A. Usov, L. V. Timokhina, M. G. Voronkov, *Russ. Chem. Rev.* **55** (1986) 1003.
- <sup>9)</sup> D. Lloyd, H. McNab, *Angew. Chem.* **88** (1976) 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 459.
- <sup>10)</sup> P. Wald, *Diplomarbeit*, Univ. Kaiserslautern, 1985.
- <sup>11)</sup> J. Liebscher, *Dissertation*, Techn. Univ. Dresden, 1973.
- <sup>12)</sup> B. Singer, G. Maas, *Chem. Ber.* **120** (1987) 485.
- <sup>13)</sup> B. Singer, G. Maas, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1683.
- <sup>14)</sup> G. A. Kalabin, A. G. Proidakov, L. D. Gavrilov, L. I. Vereshchagin, *Zh. Org. Khim.* **13** (1977) 493; engl. 449.
- <sup>15)</sup> C. F. Huebner, L. Dorfman, M. M. Robinson, E. Donoghue, W. G. Pierson, P. Strachan, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 3134.
- <sup>16)</sup> <sup>16a)</sup> N. Anghelide, C. Draghici, D. Raileanu, *Tetrahedron* **30** (1974) 623. – <sup>16b)</sup> G. v. Beek, J. L. van der Baan, G. W. Klumpp, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **42** (1986) 5111.
- <sup>17)</sup> D. N. Epiotis, *Angew. Chem.* **86** (1974) 825; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 751.
- <sup>18)</sup> D. N. Reinhoudt, W. Verboom, G. W. Visser, W. P. Trompenaars, S. Harkema, G. J. v. Hummel, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1341.
- <sup>19)</sup> E. Breitmaier, W. Voelter, <sup>13</sup>C-NMR Spectroscopy, S. 208, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1978.
- <sup>20)</sup> H. Böhme, M. Tränka, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 485.
- <sup>21)</sup> Zur C-Protonierung von Enaminonen siehe; H. Böhme, M. Tränka, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 149.
- <sup>22)</sup> P. G. Gassman, D. A. Singleton, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 5969.
- <sup>23)</sup> H. Mayr, R. Schneider, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3470.
- <sup>24)</sup> H. Mayr, E. Bäuml, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 357; *Chem. Ber.* **118** (1985) 683.
- <sup>25)</sup> H. Mayr, I. K. Halberstadt-Kausch, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3479.
- <sup>26)</sup> Für einen vergleichbaren Befund bei Propinimium-Salzen siehe: A. Schwöbel, G. Kresze, *Synthesis* **1984**, 944.
- <sup>27)</sup> Tetraphenylcyclopentadienon reagiert bevorzugt mit elektronenarmen Alkinen: <sup>27a)</sup> J. J. Dudkowski, E. I. Becker, *J. Org. Chem.* **17** (1952) 201. – <sup>27b)</sup> R. S. Glass, D. L. Smith, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 3712.

- <sup>28)</sup> Mit Anthracen wurde bewußt eine wenig reaktive Dien-Komponente gewählt; in Cycloadditionen mit C=C- und C≡C-Dienophilen reagiert es erheblich langsamer als etwa Cyclopentadien: <sup>28a)</sup> J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, *Chem. Ber.* **97** (1964) 3138. — <sup>28b)</sup> A. Mielert, C. Braig, J. Sauer, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 954.
- <sup>29)</sup> Der Einfluß sterischer Faktoren läßt sich auch aus den Reaktionszeiten der [4 + 2]-Cycloaddition substituierter Propiolamidium-Salze (**25**, Ph und *t*-Bu statt H) an Cyclopentadien ablesen, siehe Lit.<sup>4)</sup>
- <sup>30)</sup> <sup>30a)</sup> P. Yates, P. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 4436. — <sup>30b)</sup> N. T. Anh, J. Seyden-Penne, *Tetrahedron* **29** (1973) 3259. — <sup>30c)</sup> K. N. Houk, R. W. Strozier, *J. Am. Chem. Soc.* **25** (1973) 4094. — <sup>30d)</sup> P. V. Alston, R. M. Ottenbriile, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 1111. — <sup>30e)</sup> N. K. Saxena, Mrs. Maya, P. S. Venktarami, *Indian J. Chem.* **13** (1975) 1075.
- <sup>31)</sup> A. W. McCulloch, A. G. McInnes, *Can. J. Chem.* **49** (1971) 3152.
- <sup>32)</sup> H. Brederock, *Chem. Ber.* **97** (1964) 3397.
- <sup>33)</sup> N. J. Lenoard, J. A. Adamcik, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 595.
- <sup>34)</sup> R. Fusco, G. Bianchetti, D. Pocar, R. Ugo, *Gazz. Chim. Ital.* **92** (1962) 1040.
- <sup>35)</sup> D. Nightingale, F. Wadsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 416.
- <sup>36)</sup> N. H. Cromwell, *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 2897; anders als in dieser Vorschrift wurde 8 Tage unter Rückfluß erhitzt.
- <sup>37)</sup> Das erwartete Aufspaltungsmuster eines AB-Systems wird nicht beobachtet.
- <sup>38)</sup> C. F. H. Allen, C. O. Edens jr., *Org. Synth., Coll. Vol. III*, 731, Wiley, New York 1967.

[97/88]