

Neue Synthesen von Methyleniminium-Salzen aus Carbonylverbindungen und aus α -Chlorethern; ein Zugang zu vinylogenen Viehe-Salzen[☆]

Werner Schroth*, Ullrich Jahn und Dieter Ströhl

Institut für Organische Chemie der Universität Halle-Wittenberg,
Postfach, D-06099 Halle (Saale), Germany

Eingegangen am 5. April 1994

Key Words: Methyleniminium salts, preparation, mechanisms of formation / (Dialkylamino)trimethylsilanes / Ethers, α -chloro / Viehe salts, vinylogous

New Syntheses of Methyleniminium Salts from Carbonyl Compounds and from α -Chloro Ethers; an Access to Vinylogous Viehe Salts[☆]

Two methods for the synthesis of isolable methyleniminium salts and amidinium salts are presented. In the first case carbonyl compounds **A** are treated with a mixture of (dialkylamino)trimethylsilane (**12**) and chlorotrimethylsilane (**13**) or **12** and trimethylsilyl triflate (**14**) leading to the iminium chlorides **F** or iminium triflates **G**, respectively. With **12/13** the preparation of **F** is limited to non-enolizable aldehydes and dimethylformamide (**10**), while **12/14** enables the prepara-

tion of **G**, e.g. **23a–25a**, **27a**, also with ketones and with substituted amides. The second procedure is based on the treatment of α -chloro ethers **L** with **12**. Both methods afford the Mannich reagent **16a** in high yields. By reaction of the α -chloro ether **35** with **12** in diethyl ether the vinylogous Viehe salts **36a–c**, **e** become available for the first time. The reaction pathways are discussed.

Separat einsetzbare („preformed“) Methylenalkyliminium-Salze haben Bedeutung für regio- und stereoselektive Synthesen^[1–4]. Diese Salze werden bislang durch heterolytische Spaltung von Hemiaminalen^[1a,5], Aminalen^[1a,6], tertiären Aminen^[1a] und Aminoxiden^[1a,7] hergestellt, während der Zugang über Imine oder Enamine^[1a,2] auf Spezialfälle beschränkt und die direkte Umwandlung von Carbonylverbindungen mit einigen Risiken^[1a] oder mit zusätzlichem Aufwand im Vorfeld^[8] verbunden sind.

Nach den im folgenden vorgestellten zwei Methoden^[9] lassen sich die Carbonylverbindungen **A** (**1–11**) und die α -Halogenether **L** (**33**, **35**) in Dreikomponentenreaktionen in Iminiumsalze **F,G** überführen.

1) Umsetzung von Carbonylverbindungen mit (Dialkylamino)trimethylsilanen und Chlorotrimethylsilan oder Trimethylsilyltriflat

Nach Zugabe eines (Dialkylamino)trimethylsilans (**12a–d**) und eines der Silane **B** (**13,14**) zur Lösung der Carbonylverbindungen **A** (**1–11**) in Diethylether, gegebenenfalls unter Zusatz von Acetonitril, scheiden sich die entsprechenden Iminiumsalze **F,G** in guten Ausbeuten ab; Hexamethyldisiloxan (**15**) bleibt in Lösung (Schema 1). Insgesamt stellt sich die Synthese als eine „silylog“ Variante der Säure-assistierten In-situ-Reaktion von Carbonylverbindungen mit sekundären Aminen dar.

Die Reaktion könnte (Weg [a]) mit einer Addition von **12** an die Carbonylgruppe von **A** beginnen. Die Intermediate **E** würden dann mit **B** unter Freisetzung von **15** zu den Iminiumsalzen **F,G** weiterreagieren. Für beide Teilreaktionen sind Präzedenzfälle bekannt (Primärschritt s. Lit.^[10], Folge-

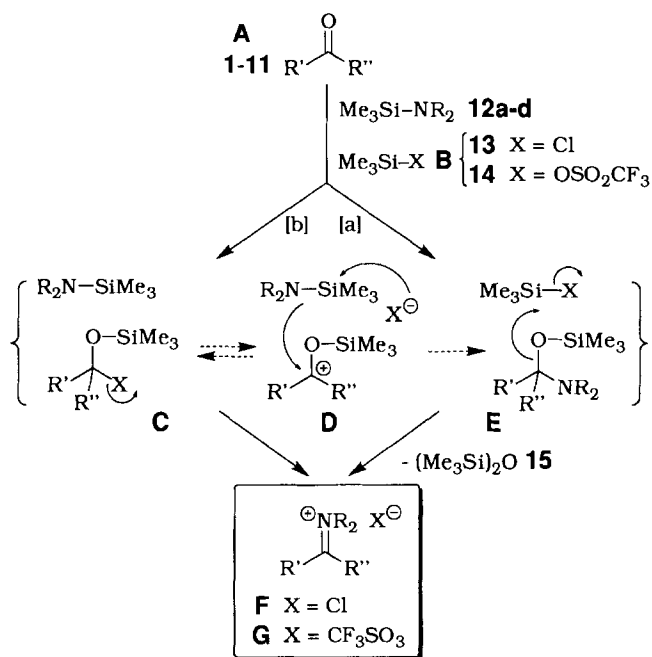
schritt s. Lit.^[5a–d,11]). Alternativ (Weg [b]) sollte zuerst Addition von **B** zu **C** oder **D** eintreten. Nucleophiler Austausch mit **12** führte dann zu den Endprodukten **F,G**. Die Sequenz **C** (**D**) \rightarrow **E** \rightarrow **F,G** wäre ähnlich der Umsetzung von α -Chlorethern mit **12** zu Iminiumsalzen (s. unten).

Chlorotrimethylsilan (**13**) eignet sich für die Umsetzung von nicht-enolisierbaren Aldehyden (**1–6**). Enolisierbare Carbonylverbindungen, wie Propion-, Capron- und Crotonaldehyd, verharzen, möglicherweise bedingt durch Deprotonierungs- und Folgereaktionen. Einzig bei dem in α -Position hinreichend abgeschirmten Isobutyraldehyd (**2**) führt die Umsetzung mit **12b,c/13** zu den Iminiumchloriden **17b,c**. Nicht-enolisierbare Ketone, wie Benzophenon, Chalcon und Benzil, gehen mit **12/13** keine Reaktion ein. Enolisierbare Ketone, wie Cyclohexanon (**7**) und Acetophenon (**8**), reagieren mit **12/13** bereits bei -30°C unter Abscheidung von Amin-hydrochlorid und Bildung öligem Produktgemische (s. unten).

Im ²⁹Si-NMR-Spektrum (CDCl₃) einer Mischung von **3**, **12b** und **13** verschwindet nach 30 min bei 0°C das Signal $\delta = 2.6$ von **12b**, dafür erscheint das Signal $\delta = 6.7$ von **E** ($R' = \text{Phenyl}$, $R'' = \text{H}$, $\text{NR}_2 = \text{Pyrrolidin}$). Im ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) verschwindet die Carbonylresonanz bei $\delta = 191$. Gleichzeitig erscheint ein Signal bei $\delta = 89.6$ für das Hemiaminal-C-Atom von **E**^[12]. Eine Aminbildung aus **E** und **13** entsprechend Lit.^[10a,c] war nicht nachweisbar.

In Übereinstimmung mit dem Reaktionsweg [a] wird die Bildung der Iminium-chloride **18**, **20**, **21**^[13] aus aromatischen Aldehyden durch Elektronenzug in *p*-Stellung (NO₂-Gruppe) beschleunigt und durch Elektronenschub (NMe₂-

Schema 1



	NR ₂	A	R'	R''	X	F,G
a	NMe ₂	1	H	H	Cl	16a
b	N	2	Me ₂ CH	H	Cl	17b,c
		3	C ₆ H ₅	H	Cl	18b-d
c	N	4	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	H	CF ₃ SO ₃	19a,d
			4-Me ₂ N-C ₆ H ₄	H	Cl	20a-c
d	N	6	C ₆ H ₅ -CH=CH	H	Cl	21a-c
			-(CH ₂) ₅ -		CF ₃ SO ₃	22a-c
			C ₆ H ₅	CH ₃	CF ₃ SO ₃	23a
			C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CF ₃ SO ₃	24a
			H	NMe ₂	Cl	25a
11	C ₆ H ₅	NMe ₂	CF ₃ SO ₃	26a		
						27a

Gruppe) verzögert. Die Reaktionszeiten verkürzen sich mit zunehmender Nucleophilie von **12** (**12c** > **12a** > **12b**).

Nach dieser Methode ist aus Formaldehyd auch das Mannich-Reagens **16a**^[14] in kristalliner Form zugänglich. Hierzu wird gasförmiger Formaldehyd in das Reagenzien-gemisch in Diethylether eingeleitet („Inversverfahren“); dagegen verhalten sich Paraformaldehyd und andere Acetale inert.

Die chiralen Iminiums Salze **18d**, **19d** entstehen diastereomerenrein in der (*E*)-Konfiguration: Im ¹³C-NMR-Spektrum von **18d** sind die Aromatensignale und das Signal der α-CH₂-Gruppe des Pyrrolidinrestes im Vergleich zu den entsprechenden Signalen von **18b** nur minimal verschoben, was bei Vorliegen eines (*Z*)-Diastereomeren auf Grund der räumlichen Nähe von Aromat und Methoxyfunktion nicht der Fall sein sollte. Die (*E*)-Konfiguration von **19d** wird durch ¹H-NOE-Messungen bewiesen: Einstrahlen auf das Signal für R'' = H (δ = 9.08) erhöht das Signal (δ = 4.81) des Protons am Chiralitätszentrum und im geringeren Maße auch die Resonanz der aromatischen *ortho*-Protonen.

Einstrahlen in das Signal bei δ = 4.29 für die NCH₂-Funktion verstärkt nur die Resonanz der *ortho*-Protonen des Phenylrestes.

Im Gegensatz zur Umsetzung von α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen mit **12**, die zu γ-Aminoenaminen führen kann^[15], wird Zimtaldehyd (**6**) mit **12/13** ausschließlich in die Iminium-chloride **22a-c**^[1a,16] übergeführt.

Aus Dimethylformamid (**10**) erhält man mit **12a/13** in guter Ausbeute das Formamidinium-chlorid **26a**. Die Mischung von **10** mit **12a/13** läßt im ²⁹Si-NMR-Spektrum (CDCl₃) bei Raumtemperatur ein zusätzliches Signal bei δ = 6.5 erkennen, ohne daß sich die Intensitäten der Signale der Silan-Reagenzien während der Beobachtungszeit (2h) ändern. Laut Lit.^[17] ist mit einem aus **10** und **13** gebildeten Primäraddukt (gemäß **C/D** und Weg [b] in Schema 1) zu rechnen. Auch die Umsetzung von Ameisensäure-ethylester mit **12a/13** liefert nach längerer Reaktionszeit **26a** in geringerer Ausbeute, wobei **10** als Zwischenstufe durchlaufen werden sollte.

Bei Verwendung von Trimethylsilyltriflat (**14**)^[18] wird der Anwendungsbereich erweitert (vgl. Herstellung von **25a** aus **8-10** und von **27a** aus **11**).

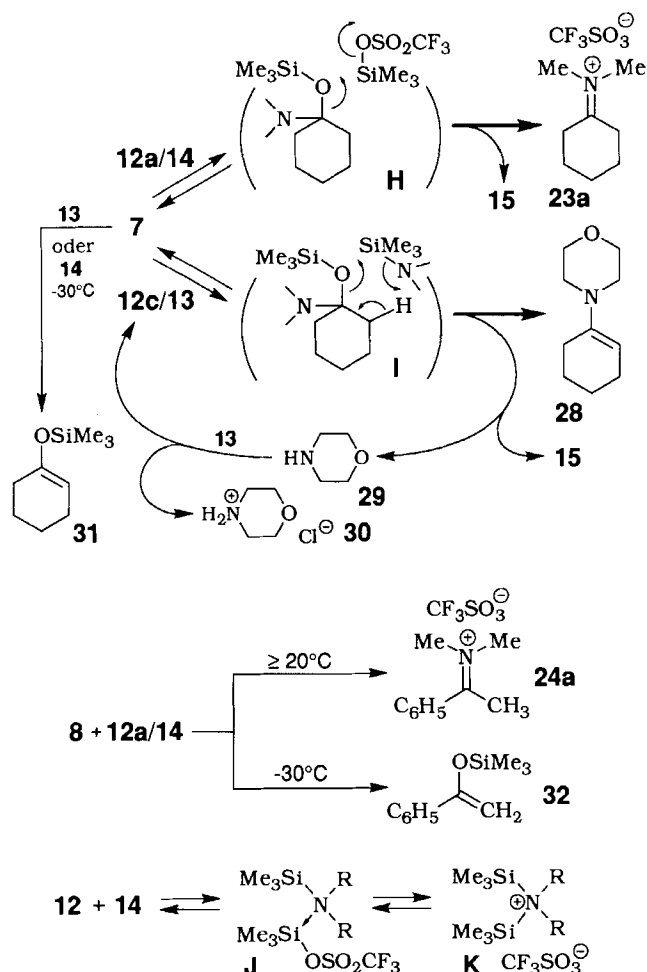
Eklatante Unterschiede im Reaktionsverhalten von **14** gegenüber **13** offenbaren sich bei enolisierbaren Ketonen wie **7** und **8** (Schema 2): Die Umsetzung von Cyclohexanon (**7**) mit den Reagenzien **12c/13** führt zum Enamin **28** neben **15**, **29**, (ausgeschiedenem) **30** und einem minimalen Anteil von **31** (GC/MS-Untersuchungen). Die Bildung von **28** durch Zweitangriff von **12** an Primäraddukt **I** entspricht Lit.^[19]; **13** dient hier lediglich zur Resilylierung von freigesetztem Amin **29**. – Andererseits liefert das System **12a/14** bei -30°C ausschließlich die Silylenolether^[20] **31** und **32** und erst ab 20°C die erwarteten Iminium-triflate **23a** bzw. **24a**, ohne daß die Mitbildung von **31** und **32** gänzlich unterdrückt werden kann.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion von **12/14** mit **7** und **8** wird durch eine konkurrierende Bildung von **J** und (im Grenzfall) **K** begründet^[21]. Bei Temperaturabsenkung verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten dieser Addukte, deren verstärkte silylierende Wirkung die Bildung von Silylenolethern (**31**, **32**) favorisiert.

Auch die ²⁹Si-NMR-Spektren indizieren eine signifikante Temperaturabhängigkeit: Im äquimolaren Gemisch von **12b** und **14** in CDCl₃ tritt bei Temperaturabsenkung eine drastische Verbreiterung der Signale bis zum völligen Erlöschen der Einzelsignale bei -30°C ein (gemäß begünstigter Gleichgewichtsbeziehung mit **J/K**), während bei Temperaturerhöhung auf 50°C das Signal für **12b** mit δ = 7.5 (bei 20°C: isoliert δ = 3.5, im Gemisch 8.7) und für **14** mit δ = 42.8 (bei 20°C: isoliert δ = 43.5, im Gemisch 43.0) schärfer und intensiver wird. Aus der Lösung von **12b** und **14** in Diethylether fällt bei tiefen Temperaturen ein farblosler Feststoff, vermutlich **J/K** aus, dessen Isolierung und Charakterisierung bei Raumtemperatur nicht gelang.

Auch die Umwandlung nicht-enolisierbarer Carbonylverbindungen, (Beispiele **9,11**) in die Iminium- bzw. Amidinium-triflate **25a** und **27a** erfordern erhöhte Reaktionstemperaturen; laut Lit.^[18] reagieren *N,N*-Dialkylsäureamide

Schema 2



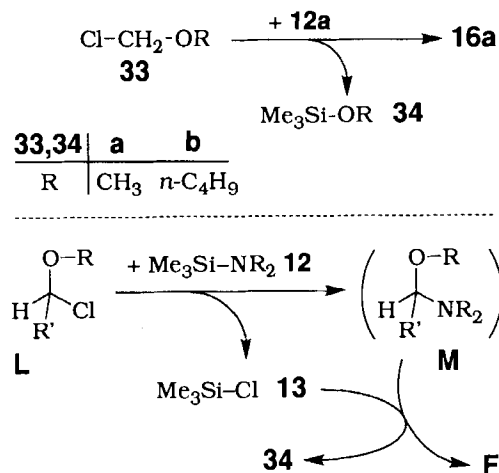
mit 14 unterhalb 20°C vorrangig zu [(Trimethylsilyloxy)methylen]iminium-triflaten.

2) Umsetzung von α -Chlorethern mit (Dialkylamino)trimethylsilanen

(Chlormethyl)methyl- und Butyl(chlormethyl)ether (33a bzw. 33b) reagieren mit 12a in Diethylether/Acetonitril schon bei 0°C nahezu quantitativ zum isolierbaren Mannich-Reagens 16a und Alkoxy-silan 34a bzw. 34b (Schema 3). Das verallgemeinerungsfähige Syntheseprinzip gründet sich auf einen nucleophilen Cl-Austausch an L zum Hemiaminal M und anschließende Etherspaltung durch Chlortrimethylsilan (13) zum Iminium-chlorid F, formal vergleichbar mit dem in Schema 1 skizzierten Reaktionsverlauf via E. Im Unterschied zu dort wird 13 während der Reaktion erzeugt, so daß der Gesamtprozeß als „generative Dreikomponentenreaktion“ zu beschreiben ist.

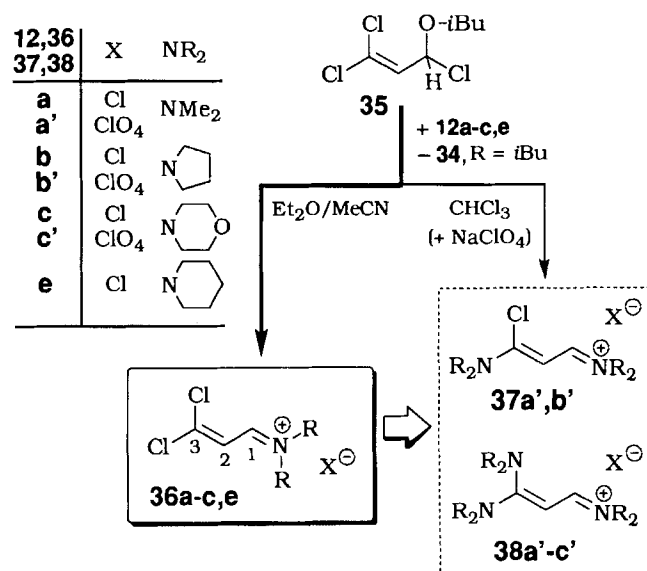
Im Hinblick auf die Herstellung^[22] sowie die toxischen Eigenschaften^[23] der Edukte L beschränkt sich der präparative Wert des Verfahrens auf spezielle Fälle. So können die präparativ wertvollen^[24] Iminiumsals 36 (Vinyloge von Viehe-Salzen^[25]) durch Umsetzung des α -Chlorethers 35 mit 12a–c,e in Diethylether/Acetonitril einfach hergestellt werden (Schema 4). Das Edukt 35 ist über radikalische Ad-

Schema 3



dition von Tetrachlormethan an Isobutylether^[26a–c] und thermische Dehydrochlorierung des Additionsproduktes^[26d] einfach erhältlich. Im ¹³C-NMR-Spektrum weisen die alternierenden Hoch- und Tieffeldverschiebungen der Signale sowie die Tieffeldverschiebung der C-3-Signale (36b,e; δ ca. 152) im Vergleich mit den C-3-Signalen von 3,3-Dichlorvinylcarbonyl-Verbindungen ($\delta = 135–140$) auf eine Delokalisierung der positiven Ladung hin. Ein Anion-Austausch in 36a–c,e ist möglich^[24a].

Schema 4



Die ²⁹Si-NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung von 35 mit 12a in Benzol/Acetonitril bei 0°C weist Chlortrimethylsilan (13) durch das Signal bei $\delta = 30.4$ als Zwischenstufe aus und bestätigt damit den in Schema 3 postulierten Reaktionsverlauf (Abb. 1). Dieses Signal ver-

schwindet gegen Ende der Reaktion zugunsten des Signals von Alkoxysilan **34**, R = *i*Bu, bei $\delta = 15.8$.

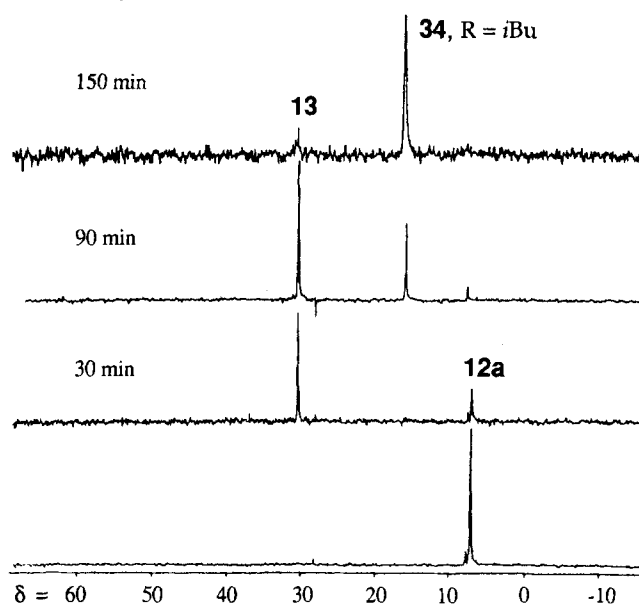


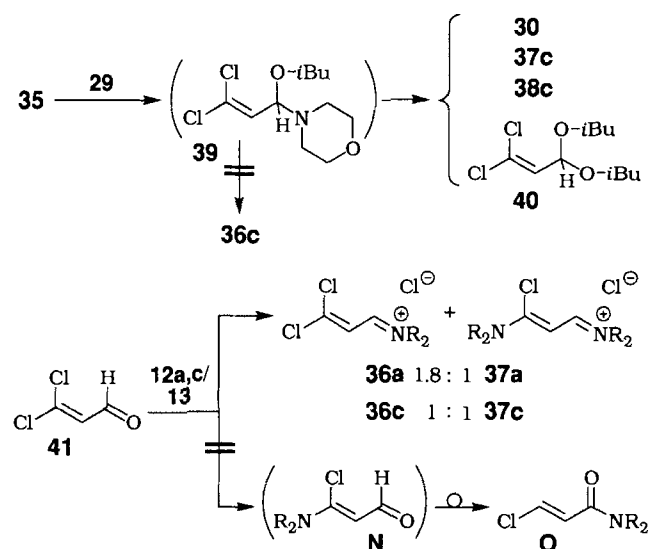
Abb. 1. ^{29}Si -NMR-spektroskopische Indikation der Umsetzung von **35** mit **12a** zu **34**, R = *i*Bu, und **36a** in Benzol (+ Acetonitril nach 150 min) bei 0°C; Nachweis von **13** als reaktive Zwischenstufe

Entscheidend für die Herstellung und Isolierung von **36a–c,e** ist die Wahl von Diethylether/Acetonitril als Lösungsmittel, in dem die Produkte schnell gebildet und ausgeschieden und mithin Folgereaktionen mit unumgesetztem **12** entzogen werden. In Chloroform oder Dichlormethan entstehen über nachfolgenden Cl-Austausch durch **12** schwer abtrennbare Trimethiniumsalze als Nebenprodukte. In Chloroform ist es darüber hinaus möglich, **35** mit zwei oder drei Moläquivalenten **12a–c** gezielt zu den 1-Chlor- und 1-(Dialkylamino)trimethiniumsalzen **37a',1b'** bzw. **38a'–c'** umzusetzen (zur separaten Umsetzung von **36** mit **12** zu **37** und **38** s. Lit.^[9b,24a]). Dieses Verfahren hat sogar Vorteile gegenüber alternativen Herstellungen von Salzen **37**^[27a,b] und **38**^[27c–e], die als nützliche Synthesebausteine von Interesse sind^[28].

So mißlingt auch der selektive Cl-Austausch an **35** mit sekundären Aminen zu Hemiaminalen gemäß **39**, die dann auf bekannte Weise^[1a] zu **36** zu spalten wären (Schema 5). Stattdessen erhält man aus **35** mit Morpholin (**29**) in Benzol ein Gemisch aus Morpholin-hydrochlorid (**30**), 1-Chlor- und 1-Morpholinotrimethinium-chlorid **37c** bzw. **38c** und 3,3-Dichloracroleinacetal **40**: Das Hemiaminal **39** erfährt also Folgereaktionen durch noch unumgesetztes **29** unter Bildung von **37c**, **38c** und Isobutylalkohol, das zum Acetal **40** reagiert. ^1H -NMR-spektroskopisch (CDCl_3) kann man im Produktgemisch nach 30 min das Hemiaminal **39**, $\delta = 4.37$ (=CH–CH) und 5.87 ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}$), nach 2 h jedoch ausschließlich **40** in Lösung indizieren.

Auch 3,3-Dichloracrolein (**41**) reagiert nicht selektiv mit Aminen; man erhält Trimethiniumsalze^[29]. Bei der Umsetzung von **41** mit **12a,c/13** entstehen zwar **36a,c**, jedoch im Gemisch mit den Chlortrimethinium-chloriden **37a,c**. Die Produktverhältnisse von **36a,c** zu **37a,c** = 1.8:1 bzw. 1:1

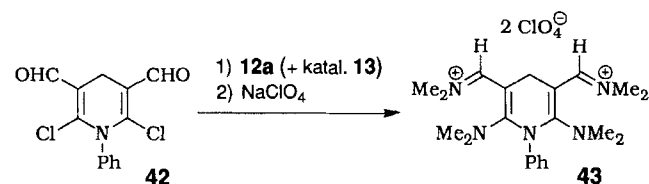
Schema 5



bringen eine schnellere Bildung von **36** mit zunehmender Nucleophilie der Aminosilan-Komponente (**12a** > **12c**) zum Ausdruck. Substitution von Cl in **41** sollte zu den Acroleinen **N** und über anschließende Umlagerung zu den Amidinen **O** führen^[30], was aber nicht beobachtet wurde. Dagegen reagieren β,β -Dichlorvinylketone mit **12** primär unter selektiver Cl-Substitution^[31].

Bei der Reaktion von **41** mit **12a,c/13** zu den Trimethiniumsalzen **37a,c** ist damit zu rechnen, daß **13** regeneriert wird. Eine solche „generative Dreikomponentenreaktion“ (s. auch oben) läßt generell die Bildung von Trimethiniumsalzen aus β -Chlorvinylaldehyden^[32] und **12** erwarten. Als Bestätigung sei auf die Umsetzung von **42**^[33] mit vier Äquivalenten **12a** und einer katalytischen Menge **13** zum Bistrimethiniumsalz **43** hingewiesen; das für die Desilylierung des Primäradduktes benötigte **13** resultiert hierbei aus dem Cl-Austausch des Folgeschrittes (Schema 6).

Schema 6



Über das Reaktionsverhalten der vinylogenen Viehe-Salze **36** wird gesondert berichtet.

Für finanzielle Unterstützung danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* Frankfurt/Main.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert. – IR: Carl Zeiss Specord 71 IR und 75 IR. – UV/Vis: Beckman DK-2A. – ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR: Bruker WP 200, Bruker AC 80 (TMS als interner Standard). Die NOE-Experimente wurden mit entgasten Proben mit dem Bruker-Programm HOMNOEDIFF durchgeführt. – GC/MS: Varian-Gaschromatograph GC 3400/Finnigan MAT ITD 800, Direktein-

laß 200°C; Säule: Fused Silica Capillary Column DB 17, Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 25 µm, Injektion: 0,02 µl mit Split, Trägergas: Helium, Vordruck 8,5 psi. – Chemikalien und Lösungsmittel: Die (Dialkylamino)trimethylsilane **12** und Trimethylsilyltriflat (**14**) wurden vor dem Einsatz fraktioniert, Chlortrimethylsilan (**13**) durch Einblasen von trockenem Argon und Ultraschallentgasung von HCl befreit, destilliert und über Molekülsieb aufbewahrt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet, destilliert und über Molekülsieben aufbewahrt.

(*S*)-2-(Methoxymethyl)-1-(trimethylsilyl)pyrrolidin (**12d**): Zu einer Mischung von 4,6 g (40,0 mmol) (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin und 4,05 g (40,0 mmol) wasserfreiem NEt₃ in 30 ml wasserfreiem Ether wird unter Argon und Eiskühlung eine Lösung von 4,34 g (39,95 mmol) **12** in 5 ml wasserfreiem Ether getropft. Man erwärmt langsam auf Raumtemp. und rührt 15 h. Das Aminhydrochlorid wird inert abfiltriert und dreimal mit je 20 ml wasserfreiem Ether gewaschen. Das Filtrat wird i. Vak. eingengt und der ölige, gelbliche Rückstand destilliert. Nach einem Vorlauf von 0,5 g Edukt gehen 4,8 g (64%) **12d** über. Sdp. 70°C/12 Torr, $n_D^{20} = 1.4404$, $[\alpha]_D^{25} = -4.8$ ($c = 2.28$ in Benzol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.02 [s, 9H, (H₃C)₃Si], 1.68 (m_c, 4H, NCH₂CH₂CH₂), 2.89 (m_c, 2H, NCH₂), 3.01 (AB-Teil von ABM-System, $J_{AB} = 9.0$, $J_{AM} = 5.0$, $J_{BM} = 8.5$ Hz, 2H, CH₂O), 3.28 (s, 3H, OCH₃), 3.36 (m_c, 1H, NCH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -0.7 [(H₃C)₃Si], 25.5/29.8 (NCH₂CH₂CH₂), 46.8 (NCH₂), 57.4 (NCH), 58.8 (CH₂O), 77.3 (OCH₃). – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 3.0 [(H₃C)₃Si]. – C₉H₂₁NOSi (187.4): ber. C 57.70, H 11.30, N 7.48; gef. C 57.94, H 11.62, N 7.19.

Methylenalkyliminium-chloride **17**, **18**, **20–22**, **26** aus Carbonylverbindungen, (Dialkylamino)trimethylsilanen **12** und Chlortrimethylsilan (**13**). – Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 10 mmol Aldehyd (**2–6**), Dimethylformamid (**10**) oder Ameisensäure-ethylester in 30 ml des angegebenen Lösungsmittels oder Gemisches werden bei der angegebenen Temp. 10 mmol des (Dialkylamino)trimethylsilans **12a–d** und 11 mmol **13** getropft. Nach kurzer Zeit setzt die Abscheidung der Iminium-chloride ein. Zur Vervollständigung der Reaktion hält man das Gemisch unter Rühren in der angegebenen Zeit bei der angegebenen Temperatur. Die Salze werden unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, dreimal mit wasserfreiem Diethylether gewaschen und im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei Erhitzen erfolgt Zersetzung; zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung vgl. auch Lit.^[34].

1-Isobutylidenpyrrolidinium-chlorid (**17b**)^[1a,35]: Aus **2**, **12b** und **13** in Et₂O/MeCN (10:1), **12b** bei 20°C, danach **13** bei -30°C zutropfen und bei dieser Temp. 20 h rühren; Ausb. 0,97 g (60%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1680$ cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.70 [d, $J = 6.65$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 1.51/1.58 [2 m_c, je 2H, =N⁺(CH₂CH₂)₂], 2.38 [m_c, 1H, CH(CH₃)₂], 3.53/3.78 [2 m_c, je 2H, =N⁺(CH₂-)₂], 8.52 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, CH=N⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.2 [CH(CH₃)₂], 23.4/23.7 [=N⁺(CH₂CH₂)₂], 32.4 [CH(CH₃)₂], 52.1/58.3 [=N⁺(CH₂-)₂], 181.7 (-CH=N⁺). – C₈H₁₆ClN (161.7): ber. C 59.43, H 9.98, N 8.66, Cl 21.93; gef. C 58.82, H 9.91, N 8.77, Cl 22.18.

4-Isobutylidenmorpholinium-chlorid (**17c**)^[1a,35]: Aus **2**, **12c** und **13** in Et₂O/MeCN (5:1), 24 h bei 20°C; Ausb. 1,44 g (81%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1685$ cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 [d, $J = 6.7$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 2.99 [m_c, 1H, CH(CH₃)₂], 3.66 [m_c, 4H, O(CH₂-)₂], 4.03 [br. m_c, 4H, =N⁺(CH₂-)₂], 9.09 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, CH=N⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.2 [CH(CH₃)₂], 30.4 [CH(CH₃)₂], 54.2/62.7 [=N⁺(CH₂-)₂], 66.4 [O(CH₂-)₂],

167.3 (CH=N⁺). – C₈H₁₆ClNO (177.7): ber. C 54.08, H 9.08, Cl 19.95, N 7.88, gef. C 53.44, H 9.28, Cl 20.32, N 8.43.

1-Benzylidenpyrrolidinium-chlorid (**18b**)^[1a]: Aus **3**, **12b** und **13** in Et₂O, 24 h bei 20°C; Ausb. 1,80 g (92%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1665$ cm⁻¹ (C=N), 1605, 1575 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.95 [m_c, 4H, =N⁺(CH₂CH₂)₂], 4.11/4.36 [2 m_c, je 2H, =N⁺(CH₂-)₂], 7.38 (m_c, 3H, arom. H), 7.86 (m_c, 2H, arom. H); 10.08 (s, 1H, CH=N⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.2/25.3 [=N⁺(CH₂CH₂)₂], 54.0/59.7 [=N⁺(CH₂-)₂], 127.6, 129.4, 133.5, 135.9 (aromat. C), 168.5 (CH=N⁺). – C₁₁H₁₄ClN (195.7): ber. C 67.51, H 7.21, Cl 18.12, N 7.16; gef. C 66.97, H 7.36, Cl 18.28, N 7.21.

4-Benzylidenmorpholinium-chlorid (**18c**)^[1a]: Aus **3**, **12c** und **13** in Et₂O/MeCN (5:1), 5 h bei 55°C; Ausb. 1,70 g (80%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1675$ cm⁻¹ (C=N); 1600, 1575 (C=C), 1100, 1065. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.00 [m_c, 4H, O(CH₂-)₂], 4.47 [br. s, 4H, =N⁺(CH₂-)₂], 7.43–7.65 (m, 3H, arom. H), 7.91 (m_c, 2H, arom. H), 10.53 (br. s, 1H, CH=N⁺). – C₁₁H₁₄ClNO (211.7): ber. C 62.41, H 6.67, Cl 16.75, N 6.61; gef. C 61.63, H 6.68, Cl 17.18, N 6.34.

(*S*)(*E*)-1-Benzyliden-2-(methoxymethyl)pyrrolidinium-chlorid (**18d**): Aus **3**, **12d** und **13** in Et₂O, 10 h bei 40°C; Ausb. 2,13 g (89%). $[\alpha]_D^{25} = 23.0$ ($c = 0.96$ in wasserfreiem CHCl₃). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1655$ cm⁻¹ (C=N), 1595 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.86–2.46 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂), 3.36 (s, 3H, OCH₃), 3.88 (AB-Teil, ABM-System, $J_{AB} = 1.0$, $J_{AM} = 3.4$, $J_{BM} = 4.6$ Hz, 2H, CH₂O), 4.28 (m_c, 2H, NCH₂), 5.33 (m_c, 1H, NCH), 7.65 (m_c, 3H, arom. H), 8.11 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, arom. H), 10.32 (s, 1H, CH=N⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.6/25.6 (NCH₂CH₂CH₂), 54.8 (NCH₂), 59.2 (NCH), 69.5 (CH₂O), 73.5 (OCH₃), 127.8, 129.5, 133.6, 136.0 (aromat. C), 169.4 (CH=N⁺). – C₁₃H₁₈ClNO (239.8): ber. C 65.13, H 7.57, Cl 14.79, N 5.84; gef. C 64.74, H 7.48, Cl 14.11, N 5.97.

(4-Nitrobenzyliden)dimethylammonium-chlorid (**20a**)^[1a]: Aus **4**, **12a** und **13** in Et₂O/MeCN (5:1), 15 h bei 20°C; Ausb. 1,50 g (70%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1675$ cm⁻¹ (C=N), 1600, 1525 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.95 [br. s, 6H, =N⁺(CH₃)₂], 8.23 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, arom. 3-H), 8.32 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, arom. 2-H), 10.53 (s, 1H, CH=N⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 45.2/50.4 [2 br. s, Koaleszenz, =N⁺(CH₃)₂], 124.1, 132.6, 132.9, 150.4 (aromat. C), 173.4 (CH=N⁺). – C₉H₁₁ClN₂O₂ (214.7): ber. C 50.36, H 5.17, Cl 16.52, N 13.05; gef. C 49.94, H 5.20, Cl 17.01, N 13.35.

1-(4-Nitrobenzyliden)pyrrolidinium-chlorid (**20b**): Aus **4**, **12b** und **13** in Et₂O/MeCN (5:1), 20 h bei 20°C; Ausb. 1,61 g (67%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1675$ cm⁻¹ (C=N), 1605, 1525 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.13 [br. s, 4H, =N⁺(CH₂CH₂)₂], 4.27/4.52 [2 m_c, je 2H, =N⁺(CH₂-)₂], 8.18 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, arom. 3-H), 8.28 (d, $J = 8.81$ Hz, 2H, arom. 2-H), 10.32 (s, 1H, CH=N⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.3/25.1 [=N⁺(CH₂CH₂)₂], 54.4/60.1 [=N⁺(CH₂-)₂], 123.9, 133.1, 133.7, 150.4 (aromat. C), 167.9 (CH=N⁺). – C₁₁H₁₃ClN₂O₂ (240.7): ber. C 54.89, H 5.44, Cl 14.73, N 11.64; gef. C 54.12, H 5.79, Cl 14.24, N 11.08.

4-(4-Nitrobenzyliden)morpholinium-chlorid (**20c**): Aus **4**, **12c** und **13** in Et₂O/MeCN (5:1), 24 h bei 20°C; Ausb. 2,31 g (90%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1670$ cm⁻¹ (C=N), 1595, 1550, 1505 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.03 [m_c, 4H, O(CH₂-)₂], 4.31 [m_c, 4H, =N⁺(CH₂-)₂], 8.16 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, arom. 3-H), 8.28 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, arom. 2-H), 10.53 (s, 1H, CH=N⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 55.7 [=N⁺(CH₂-)₂], 65.8 [O(CH₂-)₂], 124.2, 130.5, 132.3, 150.3 (aromat. C), 169.1 (CH=N⁺). – C₁₁H₁₃ClN₂O₃ (256.7): ber. C 51.47, H 5.10, Cl 13.81, N 10.91; gef. C 51.22, H 5.21, Cl 14.08, N 11.10.

[4-(Dimethylamino)benzyliden]dimethylammonium-chlorid (21a)^[1a,8b,13b]: Aus **5**, **12a** und **13** in Et₂O, 72 h bei 20°C; Ausb. 1.70 g (80%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1645 cm⁻¹ (C=N), 1585, 1535 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.03 [s, 6H, 4-(H₃C)₂N], 3.61/3.78 [2 s, je 3H, CH=N⁺(CH₃)₂], 6.62 (d, J = 9.32 Hz, 2H, arom. 3-H), 7.84 (d, J = 9.32 Hz, 2H, arom. 2-H), 9.35 (s, 1H, CH=N⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 34.7/40.0 [=N⁺(CH₃)₂], 40.2 [(H₃C)₂N], 112.2, 114.0, 137.2, 155.4 (aromat. C); 167.2 (CH=N⁺). – C₁₁H₁₇ClN₂ (212.7): ber. C 62.11, H 8.06, Cl 16.67, N 13.17; gef. C 61.64, H 8.42, Cl 17.09, N 12.51.

1-[4-(Dimethylamino)benzyliden]pyrrolidinium-chlorid (21b): Aus **5**, **12b** und **13** in Et₂O, 27 h bei 20°C; Ausb. 1.12 g (47%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1635 cm⁻¹ (C=N); 1575, 1520 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.98/2.20 [2 m_c, je 2H, =N⁺(CH₂CH₂)₂], 3.07 [s, 6H, (H₃C)₂N], 3.97/4.32 [2 m_c, je 2H, =N⁺(CH₂)₂], 6.67 (d, J = 9.3 Hz, 2H, arom. 3-H), 7.84 (d, J = 9.3 Hz, 2H, arom. 2-H), 9.48 (s, 1H, CH=N⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.8/26.0 [=N⁺(CH₂CH₂)₂], 40.2 [(H₃C)₂N], 52.6/58.6 [=N⁺(CH₂)₂], 112.2, 114.5, 137.2, 155.3 (aromat. C), 162.9 (CH=N⁺). – C₁₃H₁₉ClN₂ (238.8): ber. C 65.40, H 8.02, Cl 14.85, N 11.73; gef. C 65.25, H 8.32, Cl 15.17, N 12.50.

4-[4-(Dimethylamino)benzyliden]morpholinium-chlorid (21c)^[1a]: Aus **5**, **12c** und **13** in Et₂O, 100 h bei 35°C; Ausb. 2.34 g (92%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1610 cm⁻¹ (C=N); 1590, 1510 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.12 [s, 6H, 4-(H₃C)₂N], 3.88/3.97 [2 m_c, je 2H, O(CH₂)₂], 4.21/4.36 [2 m_c, je 2H, =N⁺(CH₂)₂], 6.71 (d, J = 9.24 Hz, 2H, arom. 3-H), 7.87 (d, J = 9.2 Hz, 2H, arom. 2-H), 9.71 (s, 1H, CH=N⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 40.2 [N(CH₃)₂], 51.1/56.8 [=N⁺(CH₂)₂], 65.8/67.0 [O(CH₂)₂], 112.2, 112.8, 137.1, 155.4 (aromat. C), 166.5 (CH=N⁺). – C₁₃H₁₉ClN₂O (254.8): ber. C 61.29, H 7.52, Cl 13.92, N 11.00; gef. C 60.83, H 7.45, Cl 14.81, N 10.29.

Cinnamylidendimethylammonium-chlorid (22a)^[1a,8a]: Aus **6**, **12a** und **13** in Et₂O, 24 h bei 20°C; Ausb. 1.49 g (76%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1655 cm⁻¹ (C=N), 1610, 1590–1540 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.65/3.75 [2 s, je 3H, =N⁺(CH₃)₂], 7.25–7.45 (m, 3H und 1H, arom. H und =CH–CH=N⁺), 7.70 (m_c, 2H, arom. H), 8.11 (d, J = 15.1 Hz, 1H, Ph–CH=CH), 9.76 (d, J = 10.3 Hz, 1H, CH=N⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 42.1/49.0 [=N⁺(CH₃)₂], 116.9 (Ph–CH=CH), 129.3, 130.6, 133.5, 133.6 (aromat. C), 162.1 (Ph–CH=CH), 171.8 (CH=N⁺). – C₁₁H₁₄ClN (195.7): ber. C 67.51, H 7.21, Cl 18.12, N 7.16; gef. C 66.96, H 7.00, Cl 19.00, N 7.84.

1-Cinnamylidenpyrrolidinium-chlorid (22b)^[1a]: Aus **6**, **12b** und **13** in Et₂O; **12b** bei 20°C, danach **13** bei –30°C zutropfen und bei dieser Temp. 6 h rühren; Ausb. 1.11 g (50%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1655 cm⁻¹ (C=N), 1610, 1600 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.78/1.88 [2 m_c, je 2H, =N⁺(CH₂CH₂)₂], 3.93/4.01 [2 m_c, je 2H, =N⁺(CH₂)₂], 7.08–7.21 (m, 3H und 1H, arom. H und =CH–CH=N⁺), 7.55 (m_c, 2H, arom. H), 7.88 (d, J = 15.2 Hz, 1H, Ph–CH=CH), 9.51 (d, J = 10.5 Hz, 1H, CH=N⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.3/24.5 [=N⁺(CH₂CH₂)₂], 52.2/57.0 [=N⁺(CH₂)₂], 118.0 (=CH–CH=N⁺), 129.2, 130.4, 133.3, 133.5 (aromat. C), 160.7 (Ph–CH=CH), 167.1 (CH=N⁺). – C₁₃H₁₆ClN (221.7): ber. C 70.42, H 7.27, Cl 15.99, N 6.32; gef. C 69.89, H 7.18, Cl 16.57, N 6.48.

4-Cinnamylidenmorpholinium-chlorid (22c)^[1a]: Aus **6**, **12c** und **13** in Et₂O/MeCN (5:1), 36 h bei 20°C; Ausb. 1.62 g (68%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1650 cm⁻¹ (C=N), 1615, 1600–1550 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.86 [m_c, 4H, O(CH₂)₂], 4.24/4.32 [2 m_c, je 2H, =N⁺(CH₂)₂], 7.24–7.26 (m, 3H und 1H, arom. H und =CH–CH=N⁺), 7.77 (m_c, 2H, arom. H), 8.11 (d, J = 15.0 Hz,

1H, Ph–CH=CH); 9.82 (d, J = 10.4 Hz, 1H, CH=N⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 51.4/57.1 [=N⁺(CH₂)₂], 66.5/66.9 [O(CH₂)₂], 116.8 (=CH–CH=N⁺), 129.1, 130.8, 133.4, 133.5 (aromat. C), 162.6 (Ph–CH=CH), 169.6 (CH=N⁺). – C₁₃H₁₆ClNO (237.7): ber. C 65.68, H 6.78, Cl 14.91, N 5.89; gef. C 66.17, H 6.77, Cl 15.24, N 6.31.

N,N,N',N'-Tetramethylformamidinium-chlorid (26a)^[36]: Aus **10**, **12a** und **13** in 1 ml MeCN, 24 h bei 20°C; Ausb. 1.23 g (90%); aus Ameisensäure-ethylester in 1 ml MeCN, **12a** und **13**, 170 h bei 20°C; Ausb. 55%. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1710 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.87 [s, 12H, N(CH₃)₂], 8.58 (s, 1H, HCN₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 39.2/45.5 [N(CH₃)₂]; 156.9 (HCN₂). – C₅H₁₃ClN₂ (136.6): ber. C 43.95, H 9.59, Cl 25.95, N 20.50; gef. C 43.31, H 9.10, Cl 26.14, N 21.18.

Reaktion von 3 mit 12a, b: Ein bei 0°C bereitetes Gemisch aus 1.06 g (10 mmol) **3** und 1.17 g (10 mmol) **12a** bzw. 0.85 g (8 mmol) **3** und 1.15 g (8 mmol) **12b** in 1.5 ml wasserfreiem CDCl₃ wird bei gleicher Temp. nach der angegebenen Zeit NMR-spektroskopisch vermessen. – ¹³C-NMR (**3** + **12a**): Nach 20 min; **3**: δ = 128.9 (C-3), 129.5 (C-2), 134.2 (C-4), 136.4 (C-1), 192.0 (CHO); **12a**: δ = –2.1 [(H₃C)₃Si], 37.2 [N(CH₃)₂]; E (R' = C₆H₅, R'' = H): δ = 0.0 [(H₃C)₃Si], 38.9 [N(CH₃)₂], 89.6 [C₆H₅CH(OSiMe₃)NMe₂], 126.9, 127.2, 127.4 (aromat. C). – ²⁹Si-NMR (**3** + **12b**): Nach 15 min; **12b**: δ = 2.6; E (R' = C₆H₅, R'' = H): δ = 6.7 (Verhältnis 1:7.5). – Nach 30 min; **12b**: δ = 2.6 (Spuren); E (R' = C₆H₅, R'' = H): δ = 6.7.

Dimethylmethylenammonium-chlorid (16a, Mannich-Reagens)^[14]

a) Aus **1**, **12a** und **13**: Über eine mit Argon gesättigte Mischung von 3.25 g (27.5 mmol) **12a**, 3.5 ml (32.5 mmol) **13** und 20 ml wasserfreiem Diethylether wird bei 0°C unter Rühren ein kräftiger Strom von gasförmigem **1** [pyrolytisch aus 3 g (0.1 mol) über P₄O₁₀ getrocknetem Paraformaldehyd] geleitet. Dabei scheidet sich das Salz in exothermer Reaktion ab. Es wird 1 h bei 0°C und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das Produkt wird unter Feuchtigkeitsausschluss filtriert, mit 10 ml wasserfreiem Diethylether/Acetonitril (1:1) und dreimal mit 10 ml wasserfreiem Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 2.4 g (93%), farblose Kristalle. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹ (=CH), 1690 (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.78 [s, 6H, H₂C=N⁺(CH₃)₂], 8.52 [s, 2H, H₂C=N⁺(CH₃)₂]. – C₃H₈ClN (93.6): ber. C 38.51, H 8.62, Cl 37.90, N 14.97; gef. C 38.84, H 9.16, Cl 36.09, N 14.48.

b) Aus **33a, b** und **12a**: Zu 20 mmol HCl-freiem **33a** oder **33b** in 12 ml wasserfreiem Et₂O werden bei 0°C unter Argon 2.2 g (18.8 mmol) **12a** gespritzt. Nach 1 h werden 3 ml wasserfreies Acetonitril zugesetzt. Es kommt zur Abscheidung des farblosen, kristallinen Produktes. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man ca. 12 h stehen, filtriert inert ab, wäscht das Produkt dreimal mit 10 ml wasserfreiem Et₂O und trocknet bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum. Ausb. 1.45 g (82%).

Methylendialkylammonium-trifluormethansulfonate 19a, d, 23a–25a, 27a aus Carbonylverbindungen, (Dialkylamino)trimethylsilanen **12** und Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat (**14**). – *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Zu einer Lösung von 2.5 mmol der Carbonylverbindungen **3**, **7–9**, **11** in 15 ml wasserfreiem Diethylether wird unter Argon langsam ein Gemisch aus 2.5 mmol **12**, 0.55 g (2.5 mmol) **14** und 0.25 ml wasserfreiem Dichlormethan getropft. Man rührt während der angegebenen Zeit bei der angegebenen Temp., filtriert oder dekantiert die organische Phase je nach Konsistenz des unlöslichen Produktes, wäscht dieses dreimal mit je 5 ml wasserfreiem Diethylether und trocknet i. Vak. bis zur Gewichtskonstanz. Die kristallinen Salze zersetzen sich bei Erhitzen.

Benzylidendimethylammonium-trifluormethansulfonat (19a): Aus **3**, **12a** und **14**, 15 h bei 20°C (die Reagenzien können auch nacheinander ohne Dichlormethan zugetropft werden); Ausb. 95%. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1675 \text{ cm}^{-1}$ (C=N), 1590 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.73/3.87$ [2 s, je 3H, =N⁺(CH₃)₂], 7.59 (m_c, 3H, arom. H), 7.80 (m_c, 2H, arom. H), 9.11 (s, 1H, CH=N⁺). – C₁₀H₁₂F₃NO₃S (283.3): ber. C 42.40, H 4.27, N 4.94, S 11.32; gef. C 42.63, H 4.14, N 5.28, S 10.89.

(S)(E)-1-Benzyliden-2-(methoxymethyl)pyrrolidinium-trifluormethansulfonat (19d): Aus **3**, **12d** und **14**, 15 h bei 40°C (die Reagenzien können auch nacheinander ohne Dichlormethan zugetropft werden); Ausb. 0.78 g (88%). – $[\alpha]_D^{25} = 65.2$ ($c = 3.54$ in wasserfreiem CHCl₃). – IR (CHCl₃): $\tilde{\nu} = 3045 \text{ cm}^{-1}$ (=CH), 2975 (C–H), 1640 (C=N), 1590 (C=C), 1450, 1280, 1250, 1160, 1025. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.00/2.27$ (2 m_c, 1H und 3H, NCH₂CH₂CH₂), 3.34 (s, 3H, OCH₃), 3.69 (AB-Teil, ABM-System, $J_{AB} = 1.0$, $J_{AM} = 3.62$, $J_{BM} = 7.1$ Hz, 2H, CH₂O), 4.29 (m_c, 2H, NCH₂), 4.81 (m_c, 1H, NCH), 7.67 (m_c, 3H, arom. H), 7.94 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, arom. H); 9.08 (s, 1H, CH=N⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 24.3/25.6$ (NCH₂CH₂CH₂), 54.8 (NCH₂), 58.7 (NCH), 70.1 (CH₂O), 72.6 (OCH₃), 120.5 (quart, $J_{CF} = 320.4$ Hz, CF₃), 127.4, 129.7, 133.6, 136.4 (aromat. C), 168.6 (CH=N⁺). – C₁₄H₁₈F₃NO₄S (353.4): ber. C 47.59, H 5.13, N 3.96, S 9.07; gef. C 47.26, H 4.93, N 4.19, S 8.96.

Cyclohexylidendimethylammonium-trifluormethansulfonat (23a): Aus **7**, **12a** und **14**, 7 h bei 50°C (Abtrennung von mitgebildetem Ammonium-triflat durch Aufnehmen in 5 ml wasserfreiem Chloroform, Filtrieren und Einengen des Filtrates); Ausb. 0.34 g (58%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1660 \text{ cm}^{-1}$ (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.69$ (m_c, 2H, 4-H), 1.91 (m_c, 4H, 3-H), 2.80 (m_c, 4H, 2-H); 3.61 [s, 6H, =N⁺(CH₃)₂]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 22.6$ (C-4), 24.4 (C-3), 33.0 (C-2), 44.6 [=N⁺(CH₃)₂]. – C₉H₁₆F₃NO₃S (275.3): ber. C 39.27, H 5.86, N 5.09, S 11.65; gef. C 38.53, H 5.97, N 4.86, S 12.25.

Dimethyl(α -methylbenzyliden)ammonium-trifluormethansulfonat (24a): Aus **8**, **12a** und **14** (Verfahrensweise analog **23a**); Ausb. 0.57 g (77%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1655 \text{ cm}^{-1}$ (C=N), 1590 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.78$ (s, 3H, C–CH₃), 3.53/3.78 [2 s, je 3H, =N⁺(CH₃)₂], 7.51 (m_c, 5H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 26.1$ (C–CH₃), 45.3/47.2 [=N⁺(CH₃)₂], 120.4 (quart, $J_{CF} = 319.2$ Hz, CF₃), 126.6, 129.3, 132.3, 133.8 (aromat. C), 186.8 (C=N⁺). – C₁₁H₁₄F₃NO₃S (297.3): ber. C 44.44, H 4.75, N 4.71, S 10.78; gef. C 43.72, H 5.17, N 5.33, S 10.24.

(Diphenylmethyl)dimethylammonium-trifluormethansulfonat (25a): Aus **9**, **12a** und **14** (Verfahrensweise analog **19a**); Ausb. 0.51 g (58%). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.80$ [s, 6H, =N⁺(CH₃)₂], 7.54 (m_c, 10H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 47.9$ [=N⁺(CH₃)₂], 120.3 (quart, $J_{CF} = 319.1$ Hz, CF₃), 129.1, 130.0, 133.0, 133.7 (aromat. C), 183.9 (C=N⁺). – C₁₆H₁₆F₃NO₃S (359.4): ber. C 53.48, H 4.49, N 3.90, S 8.92; gef. C 53.09, H 4.62, N 3.79, S 8.98.

N,N,N',N'-Tetramethylbenzamidinium-trifluormethansulfonat (27a): Aus **11**, **12a** und **14** (Umsetzung in 20 ml Dichlormethan statt Diethylether, Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. nach Beendigung der Reaktion); Ausb. 0.68 g (83%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1670\text{--}1545 \text{ cm}^{-1}$ (br, C=N, C=C). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 35.4/38.1/41.4$ [2 N(CH₃)₂], 120.3 (quart, $J_{CF} = 319.2$ Hz, CF₃), 126.9, 127.8, 129.0, 132.9 (aromat. C), 173.3 (CN₂⁺). – C₁₂H₁₇F₃N₂O₃S (326.3): ber. C 44.17, H 5.25, N 8.58, S 9.82; gef. C 44.01, H 5.18, N 8.74, S 9.73.

Reaktion von Cyclohexanon (7) mit Trimethylmorpholinosilan (12c) und Chlortrimethylsilan (13): Zu 0.98 g (10 mmol) **7** in 20 ml

wasserfreiem Diethylether werden bei 20°C unter Argon 1.6 g (10 mmol) **12c** getropft. Man rührt 30 min nach, kühlt auf –30°C und setzt langsam 1.27 ml (10 mmol) **13** zu, wobei sich ein farblos Niederschlag abscheidet. Es wird 2 h bei –30°C nachgerührt, langsam auf Raumtemp. erwärmt, nach 2 h das Morpholin-hydrochlorid **5** inert filtriert und zweimal mit je 5 ml wasserfreiem Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird i. Vak. eingeeengt, der gallertartige Rückstand zur Entfernung letzter Feststoffreste in 20 ml wasserfreiem *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird erneut i. Vak. eingeeengt und mittels GC/MS-Kopplung untersucht. Das Produktenverhältnis **7**:**12c**:**15**:**28**:**29**:**31** beträgt 78:100:20:8:12:1 nach 24 h Reaktionszeit 30:0:100:60:50:1 (Überprüfung durch Referenzmessungen; Temperaturprogramm: Beginn 100°C, 10°C/min bis 220°C, dann isotherm); detektierte Komponenten: **7**: GC: 323 s. – MS (70 eV), *m/z* (%): 98 (25.6) [M⁺], 83 (7.8) [M⁺ – CH₂], 69 (24.4) [M⁺ – CO – H], 55 (100) [M⁺ – CH₂CO – H]. – **12c**: GC: 311 s. – MS (70 eV), *m/z* (%): 159 (58.9) [M⁺], 144 (60) [M⁺ – C₃H], 101 (60) [M⁺ – Me₂Si], 86 (100) [M⁺ – Me₃Si], 73 (75) [Me₃Si⁺]. – **15**: GC: 200 s. – MS (70 eV), *m/z* (%): 147 (100) [M⁺ – CH₃], 73 (25) [Me₃Si⁺]. – **28**: GC: 591 s. – MS (70 eV), *m/z* (%): 167 (94.4) [M⁺], 152 (53.3), 136 (22.2) [M⁺ – CH₂OH], 122 (23.3) [M⁺ – CH₂CH₂OH], 108 (100) [M⁺ – CH₃OCH₂CH₂], 81 (62.2) [M⁺ – N(CH₂CH₂)₂O]. – **29**: GC: 263 s. – MS (70 eV), *m/z* (%): 87 (57.5) [M⁺], 57 (100) [M⁺ – CH₂O], 56 (91.2) [M⁺ – CH₂O – H]. – **31**: GC: 333 s. – MS (70 eV), *m/z* (%): 170 (15) [M⁺], 155 (22.5) [M⁺ – CH₃], 75 (100) [M⁺ – Me₃SiOH], 73 (55) [Me₃Si⁺].

Umsetzung von 7 und von 8 mit 12/14 bei –30°C: Zu 2.5 mmol **7** bzw. **8** wird bei –30°C unter Argon eine Lösung von 0.29 g (2.5 mmol) **12a** und 0.55 g (2.5 mmol) **14** in 0.25 ml Dichlormethan getropft. Nach 30 min wird langsam auf 20°C erwärmt und 15 h gerührt. Das Dimethylammonium-triflat wird inert abgetrennt und dreimal mit 5 ml wasserfreiem Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird i. Vak. eingeeengt. – **1-(Trimethylsilyloxy)-1-cyclohexen (31):** Aus **7**; Ausb. 0.37 g (87%) (farblose Flüssigkeit). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.17$ [s, 9H, (H₃C)₃Si], 1.49/1.63 (2 m_c, je 2H, 4,5-H), 1.97 (m_c, 4H, 1,6-H), 4.84 (m_c, 1H, =CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.3$ [(H₃C)₃Si], 22.4/23.2/23.8/29.9 (4 CH₂), 104.2 (C=CH), 150.3 (C=CH). – **α -(Trimethylsilyloxy)styrol (32):** Aus **8**; Ausb. 0.39 g (80%) (gelbliches Öl). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.30$ [s, 9H, (H₃C)₃Si], 4.45/4.93 (2 d, $^2J = 1.7$ Hz, je 1H, =CH₂), 7.27–7.65 (m, 5H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.1$ [(H₃C)₃Si], 91.0 (C=CH₂), 125.2, 128.0, 128.2, 137.5 (aromat. C), 155.7 (Ph–C=CH₂).

(3,3-Dichlor-2-propenyliden)dialkylammonium-chloride 36a–c, e – **Allgemeine Arbeitsvorschrift:** Zu 21.65 g (0.1 mol) 1,1,3-Trichlor-3-isobutoxy-1-propen (**35**) in 300 ml wasserfreiem Diethylether werden bei 20°C unter Argon 0.09 mol (Dialkylamino)trimethylsilan **12a–c, e** getropft und die leicht trübe, farblose Lösung 1 h bei dieser Temp. gerührt. Anschließend werden 75 ml wasserfreies Acetonitril auf einmal zugesetzt. Nach 15–30 min scheidet sich das Produkt unter schwachem Aufsieden des Lösungsmittels schlagartig ab, wobei mit kaltem Wasser gekühlt wird. Nach 30 min wird das Kühlbad entfernt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 4 h bei 20°C gerührt und ca. 12 h im Kühlschrank stehengelassen. Das Produkt wird feuchtigkeitsfrei filtriert, zweimal mit je 30 ml wasserfreiem Acetonitril, einmal mit 30 ml Acetonitril/Diethylether (1:1), dreimal mit je 30 ml wasserfreiem Diethylether gewaschen und im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Salze können bei Temperaturen unterhalb 0°C unter Feuchtigkeitsausschluss ohne Zersetzungserscheinungen gelagert werden.

(3,3-Dichlor-2-propenyliden)dimethylammonium-chlorid (36a): Aus **12a**; Ausb. 13.8 g (81%), isometrische farblose Kristalle; Zers.

ab 150°C (geschlossenes Röhrchen). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1685 \text{ cm}^{-1}$ (C=N), 1585 (C=C). – UV (MeCN): λ_{max} (lg ϵ) = 274.5 nm (4.28). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.78/4.03$ [2 s, je 3H, =N⁺(CH₃)₂], 7.60 (d, $J = 10.1$ Hz, 1H, =CH–CH=N⁺), 9.40 (d, $J = 10.1$ Hz, 1H, CH=N⁺). – C₅H₈Cl₃N (188.5): ber. C 31.86, H 4.28, Cl 56.43, N 7.43; gef. C 31.52, H 4.47, Cl 56.01, N 7.03.

1-(3,3-Dichlor-2-propenyliden)pyrrolidinium-chlorid (36b): Aus **12b**; Ausb. 14.4 g (75%), isometrische beige Kristalle, Zers. ab 150°C (geschlossenes Röhrchen). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1660 \text{ cm}^{-1}$ (C=N), 1580 (C=C). – UV (MeCN): λ_{max} (lg ϵ) = 277 nm (4.37). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.93$ [m_c, 4H, =N⁺(CH₂CH₂)₂], 4.01/4.27 [2 m_c, je 2H, =N⁺(CH₂)₂], 7.30 (d, $J = 10.3$ Hz, 1H, =CH–CH=N⁺), 9.29 (d, $J = 10.3$ Hz, 1H, CH=N⁺). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.5/24.6$ [=N⁺(CH₂CH₂)₂], 53.9/58.5 [=N⁺(CH₂)₂], 121.5 (=CH–CH=N⁺), 150.5 (Cl₂C=), 161.2 (br. s, CH=N⁺). – C₇H₁₀Cl₃N (214.5): ber. C 39.19, H 4.70, Cl 49.58, N 6.53; gef. C 40.63, H 4.79, Cl 49.20, N 6.37.

4-(3,3-Dichlor-2-propenyliden)morpholinium-chlorid 36c: Aus **12c**; Ausb. 18.3 g (88%), isometrische farblose Kristalle, Schmp. ab 150°C Zers. (geschlossenes Röhrchen). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1670 \text{ cm}^{-1}$ (C=N), 1590 (C=C). – UV (MeCN): λ_{max} (lg ϵ) = 286 nm (4.17). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.00$ [m_c, 4H, O(CH₂)₂], 4.18/4.44 [2 m_c, je 2H, =N⁺(CH₂)₂], 7.99 (d, $J = 10.2$ Hz, 1H, =CH–CH=N⁺), 9.55 (d, $J = 10.2$ Hz, 1H, CH=N⁺). – C₇H₁₀Cl₃NO (230.5): ber. C 36.47, H 4.37, Cl 46.14, N 6.08; gef. C 36.13, H 4.89, Cl 45.79, N 6.47.

1-(3,3-Dichlor-2-propenyliden)piperidinium-chlorid (36e): Aus **12e**; Ausb. 16.8 g (81%), isometrische beige Kristalle, Schmp. ab 140°C Zers. (geschlossenes Röhrchen). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1660 \text{ cm}^{-1}$ (C=N), 1580 (C=C). – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 276.5 nm (4.35). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22.7$ [=N⁺(CH₂CH₂)₂CH₂], 26.8/27.2 [=N⁺(CH₂CH₂)₂CH₂], 53.8/60.7 [=N⁺(CH₂CH₂)₂–CH₂], 119.9 (=CH–CH=N⁺), 152.1 (Cl₂C=CH), 162.4 (CH=N⁺). – C₈H₁₂Cl₃N (228.6): ber. C 42.04, H 5.29, Cl 46.54, N 6.13; gef. C 42.15, H 5.46, Cl 45.29, N 5.37.

²⁹Si-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von **35** mit **12a** (vgl. Abb. 1): In einem 10-mm-NMR-Schliff Röhrchen werden 1.1 g (5.06 mmol) **35** mit 1.5 ml wasserfreiem Benzol und einigen Tropfen [D₆]Benzol vermischt und anschließend bei 0°C mit 0.6 g (5.13 mmol) **12a** versetzt; man mißt in den angegebenen zeitlichen Abständen (unter identischen Bedingungen werden **12a**, **13** und **34**, R = *i*Bu separat charakterisiert). – Nach 30 min: $\delta = 7.0$ (**12a**), 30.4 (**13**); 1:2.5. – Nach 90 min: $\delta = 7.0$ (**12a** in Spuren), 15.8 (**34**, R = *i*Bu), 30.4 (**13**); 1:1.85. – Nach 150 min (und Zusatz von 0.4 ml wasserfreiem Acetonitril): $\delta = 16.0$ (**34**, R = *i*Bu), 30.4 (**13** in Spuren).

[3-Chlor-3-(dialkylamino)-2-propenyliden]dialkylammonium-perchlorat 37a', b' – Allgemeine Vorschrift: Zu einer Mischung aus 2.2 g (10 mmol) 1,1,3-Trichlor-3-isobutoxy-1-propen (**35**) und 40 ml wasserfreiem Chloroform werden bei –30°C unter Argon langsam 20 mmol (Dialkylamino)trimethylsilan **12a** bzw. **12b** getropft. Man rührt 5 h bei –30°C und erwärmt ca. 12 h auf 20°C. Die klare, orangefarbene Lösung wird auf wenig Eis gegeben. Die Phasen werden getrennt, die organische Schicht wird mit wenig Wasser extrahiert. Zu den vereinigten wäßrigen Phasen werden 1.4 g (10 mmol) NaClO₄ · H₂O gegeben. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Produkt ab (anderenfalls wird das Wasser i. Vak. vorsichtig abgedampft). Man saugt ab, trocknet und kristallisiert um.

[3-Chlor-3-(dimethylamino)-2-propenyliden]dimethylammonium-perchlorat (37a'): Ausb. 1.7 g (65%), farblose Nadeln aus Ethanol, Schmp. 114–116°C (Lit.^[27a] 113–114°C). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1630$

cm^{-1} (C=N), 1575 (C=C). – UV (MeCN): λ_{max} (lg ϵ) = 321 nm (4.62). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 3.10/3.34$ [2 s, je 3H, =N⁺(CH₃)₂], 3.32 [s, 6H, N(CH₃)₂], 5.34 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H, =CH–CH=N⁺), 7.95 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H, =CH–CH=N⁺). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 39.8/47.6$ [=N⁺(CH₃)₂], 44.0 [N(CH₃)₂], 89.3 [N(Cl)C=CH–CH=N⁺], 160.1 [N(Cl)C=CH–CH=N⁺], 162.2 [N(Cl)C=CH–CH=N⁺]. – C₇H₁₄Cl₂N₂O₄ (261.1): ber. C 32.20, H 5.40, Cl 27.16, N 10.73; gef. C 32.20, H 5.22, Cl 26.79, N 10.51.

1-(3-Chlor-3-pyrrolidino-2-propenyliden)pyrrolidinium-perchlorat (37b'): Ausb. 1.8 g (58%), gelbliche Nadeln aus 2-Propanol, Schmp. 152–154°C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1650 \text{ cm}^{-1}$ (C=N); 1570 (C=C). – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 319.5 nm (4.68). – $^1\text{H-NMR}$ ([D₆]Aceton): $\delta = 2.13$ [m_c, 8H, =N⁺(CH₂CH₂)₂], 3.60/3.77 [2 m_c, 4H, =N⁺(CH₂)₂], 3.94 [m_c, 4H, =N⁺(CH₂)₂], 5.46 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H, =CH–CH=N⁺), 8.34 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H, =CH–CH=N⁺). – $^{13}\text{C-NMR}$ ([D₆]Aceton): $\delta = 25.5/26.6$ [=N⁺(CH₂CH₂)₂], 26.2/26.3 [2 br. s, Koaleszenz, =N⁺(CH₂CH₂)₂], 50.1/55.3 [=N⁺(CH₂)₂], 53.3/54.4 [2 br. s, Koaleszenz, =N⁺(CH₂)₂], 90.6 [N(Cl)C=CH–CH=N⁺], 156.1 [N(Cl)C=CH–CH=N⁺], 157.2 [N(Cl)C=CH–CH=N⁺]. – C₁₁H₁₈Cl₂N₂O₄ (313.2): ber. C 42.19, H 5.79, Cl 22.64, N 8.94; gef. C 42.13, H 5.72, Cl 22.44, N 8.71.

[3,3-Bis(dialkylamino)-2-propenyliden]dialkylammonium-perchlorate 38a'–c'. – Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 15 mmol **12a–c** in 5 ml wasserfreiem Chloroform wird bei –5°C zu einer Mischung aus 1.08 g (5 mmol) **35** und 25 ml wasserfreiem Chloroform getropft. Man rührt 1 h bei dieser Temp. sowie 1 h bei Raumtemp., verdampft das Lösungsmittel i. Vak. und arbeitet auf. – Variante 1: Der ölige Rückstand wird in 2–3 ml Ethanol aufgenommen und die Lösung mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von 0.70 g (5 mmol) NaClO₄ · H₂O und einem Tropfen 70proz. Perchlorsäure versetzt. Nach einiger Zeit fällt das Produkt aus. Die Kristallisation wird durch weiteren vorsichtigen Zusatz von Wasser vervollständigt, anschließend saugt man ab und kristallisiert um. – Variante 2: Der Rückstand wird in 15 ml Acetonitril aufgenommen und die Lösung mit 0.70 g (5 mmol) NaClO₄ · H₂O versetzt. Nach 30 min wird das NaCl abgesaugt und mit 10 ml Acetonitril gewaschen. Das Filtrat wird i. Vak. zur Trockne eingedunstet, der Rückstand zweimal mit je 20 ml Ether gewaschen und umkristallisiert.

[3,3-Bis(dimethylamino)-2-propenyliden]dimethylammonium-perchlorat (38a'): Ausb. 1.2 g (89%), gelbliche Rhomben aus 2-Propanol, Schmp. 132–134°C (Lit.^[27c] 131–132°C). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1625 \text{ cm}^{-1}$ (C=N), 1555, 1525 (C=C). – UV (MeCN): λ_{max} (lg ϵ) = 274 nm (3.93), 323 (4.60). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 2.90/3.13$ [2 s, je 3H, =N⁺(CH₃)₂], 2.98 [s, 12H, N(CH₃)₂], 4.37 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H, =CH–CH=N⁺), 7.24 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H, =CH–CH=N⁺). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 37.9/45.8$ [=N⁺(CH₃)₂], 42.5 [N(CH₃)₂], 82.5 (N₂C=CH–CH=N⁺), 158.5 (N₂C=CH–CH=N⁺), 173.1 (N₂C=CH–CH=N⁺). – C₉H₂₀ClN₂O₄ (269.7): ber. C 40.08, H 7.47, N 15.58; gef. C 40.09, H 7.48, N 15.19.

1-(3,3-Dipyrrolidino-2-propenyliden)pyrrolidinium-perchlorat (38b'): Ausb. 1.5 g (86%), beige Nadeln aus 2-Propanol, Schmp. 127–129°C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1615 \text{ cm}^{-1}$ (C=N), 1515, 1490 (C=C). – UV (MeCN): λ_{max} (lg ϵ) = 274 nm (4.07), 319 (4.67). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.90$ [m_c, 12H, N(CH₂CH₂)₂], 3.22–3.49 [br. m, Koaleszenz, 12H, =N(CH₂)₂], 4.34 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H, =CH–CH=N⁺), 7.47 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H, =CH–CH=N⁺). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 25.9/26.3$ [N(CH₂CH₂)₂], 52.6 [N(CH₂)₂], 83.9 (N₂C=CH–CH=N⁺), 151.8 (N₂C=

CH-CH=N⁺), 164.2 (N₂C=CH-CH=N⁺). – C₁₅H₂₆ClN₃O₄ (347.8): ber. C 51.79, H 7.53, N 12.08; gef. C 51.35, H 7.32, N 11.67.

4-(3,3-Dimorpholino-2-propenyliden)morpholinium-perchlorat (38c): 1.7 g (86%), hellgelbe Prismen aus Methanol, Schmp. 188–189°C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1615 cm⁻¹ (C=N), 1525, 1505 (C=C). – UV (MeCN): λ_{\max} (lg ϵ) = 285 nm (3.98), 324 (4.58). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3.44 [m, 12H, N(CH₂-)₂], 3.70 [m, 12H, O(CH₂-)₂], 4.61 (d, *J* = 12.5 Hz, 1H, =CH-CH=N⁺), 7.24 (d, *J* = 12.5 Hz, 1H, =CH-CH=N⁺). – ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 52.0 [N(CH₂-)₂]; 67.3 [O(CH₂-)₂], 82.8 (N₂C=CH-CH=N⁺), 156.8 (N₂C=CH-CH=N⁺), 171.0 (N₂C=CH-CH=N⁺). – C₁₅H₂₆ClN₃O₇ (395.8): ber. C 45.51, H 6.62, N 10.62; gef. C 45.47, H 6.29, N 10.51.

Umsetzung von 1,1,3-Trichlor-3-isobutoxy-1-propen (35) mit Morpholin (29): Zu 5.0 g (23 mmol) 35 in 85 ml wasserfreiem Benzol werden bei -5°C unter Argon langsam 8.7 ml (46 mmol) Morpholin 29 getropft. – A) Aufarbeitung nach 30 min: Das ausgeschiedene Material (30) wird unter Feuchtigkeitsausschluss abfiltriert, dreimal mit trockenem Benzol gewaschen und i. Vak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet [3 g (quantitativ) und Spuren von 37c]. Das Filtrat wird bei 20°C i. Vak. zur Trockne eingedampft. Das zurückbleibende farblose, ölige Produktgemisch wird in CDCl₃ ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen (39, 29, 37c und 38c im Verhältnis 6:3.5:2:1). – 4-(3-Chlor-3-morpholino-2-propenyliden)morpholinium-chlorid (37c): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.45–3.71 [m, 16H, N(CH₂CH₂)₂O], 5.79 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H, CH-CH=N⁺), 8.00 (br. d, *J* = 9.3 Hz, 1H, CH-CH=N⁺). – 4-(3,3-Dimorpholino-2-propenyliden)morpholinium-chlorid (38c): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.45–3.71 [m, 24H, N(CH₂CH₂)₂O], 4.56 (d, 1H, =CH-CH=N⁺), 7.25 (d, 1H, =CH-CH=N⁺). – 1,1-Dichlor-3-isobutoxy-3-morpholino-1-propen (39): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.80 [d, *J* = 6.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 1.70 [sept, *J* = 6.73 Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 2.56 [m, 4H, N(CH₂-)₂], 3.16 (m, 2H, OCH₂iPr), 3.55 [m, 4H, O(CH₂-)₂], 4.37 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, =CH-CH), 5.87 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, Cl₂C=CH). – B) Aufarbeitung nach 2 h: Der gemäß A behandelte Feststoff enthält 30, 37c und 38c. Das Filtrat wird i. Vak. bei 20°C eingengt, zur Abtrennung von Salzresten dann in 20 ml *n*-Hexan aufgenommen und erneut filtriert; nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. resultieren 0.70 g (27.5%) 3,3-Dichloracrolein-diisobutylacetal (40) als farblose Flüssigkeit. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3055 cm⁻¹ (=CH), 2960, 2870 (C-H), 1620 (C=C), 1465, 1115 (C-O), 1035. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.90 [d, *J* = 6.72 Hz, 12H, CH(CH₃)₂], 1.83 [sept, *J* = 6.7 Hz, 2H, CH(CH₃)₂], 3.27 (m, 4H, OCH₂), 5.12 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H, =CH-CH), 6.00 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H, =CH-CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.4 [CH(CH₃)₂], 28.6 [CH(CH₃)₂], 72.9 (OCH₂), 99.1 (=CH-CH), 124.8 (Cl₂C), 127.9 (Cl₂C=CH). – C₁₁H₂₀Cl₂O₂ (255.2): ber. C 51.77, H 7.90, Cl 27.79; gef. C 51.38, H 7.81, Cl 27.32.

Umsetzung von 3,3-Dichloracrolein (41) mit 12a, c/13: Analog Herstellung von 17, 18, 20–22, 26 (aus 2–10 und 12/13) mit 1.25 g (10 mmol) 41. Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten der Produkte stimmen mit denen der Einzelkomponenten überein. – 36a/37a: 88% (bezogen auf eingesetztes 12a), Produktverhältnis 1.8:1. – 36c/37c: 87% (bezogen auf eingesetztes 12c), Produktverhältnis 1:1.

[2,6-Bis(dimethylamino)-1,4-dihydro-1-phenylpyridin]-3,5-bis(methylen)bis(dimethylammonium)-diperchlorat (43): Eine Lösung von 2.8 g (10 mmol) 42^[3] in 30 ml wasserfreiem Benzol/Acetonitril (2:1) wird bei Raumtemp. mit 4.7 g (40 mmol) 12a und einigen Tropfen 13 versetzt und solange bei 80°C Badtemperatur

gehalten, bis kein Edukt mehr nachweisbar ist. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der orangefarbene ölige Rückstand in 20 ml Acetonitril aufgenommen und die Lösung mit 1.4 g (20 mmol) Na-CIO₄ · H₂O versetzt. Das Gemisch wird noch 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das quantitativ ausgeschiedene Natriumchlorid abgesaugt und mit Acetonitril gewaschen. Man destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisiert den nach Anreiben kristallisierenden Rückstand aus 2-Propanol oder Ethanol um. 4.15 g (75%) gelbe Nadeln; Schmp. 207–208°C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1640, 1625, 1570, 1485. – UV (MeCN): λ_{\max} (lg ϵ) = 250 (3.14), 290 (4.00), 361 (4.52). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3.03 [s, 12H, N(CH₃)₂], 3.37/3.40 [2 s, 2 × 6H, =N⁺ (CH₃)₂], 3.43 (s, 2H, Ring-CH₂), 7.49 (m, 5H, arom. H), 7.65 [s (breit), 2H, -CH=N⁺]. – ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 24.7 (Ring-CH₂), 43.6/48.7 [2 s, =N⁺(CH₃)₂], 45.6 [N(CH₃)₂], 96.7 (N-C=C-CH₂), 128.9 (*o*-aromat. C), 130.1 (*p*-aromat. C), 131.2 (*m*-aromat. C), 144.3 (*ipso*-aromat. C), 163.9 (-CH=N⁺), 168.7 (N-C=C-CH₂). – C₂₁H₃₃Cl₂N₅O₂ (554.4): ber. C 45.49, H 6.00, N 12.63; gef. C 45.22, H 6.08, N 12.72.

* Professor Heinz Günter Viehe zum 65. Geburtstag gewidmet.

- [1] [1a] H. Böhme, H. G. Viehe, *Advances in Organic Chemistry*, Bd. 9, *Iminium Salts in Organic Chemistry* (Ed.: E. C. Taylor), John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto; Part 1, 1976, [speziell S. 108–150 („Preparation of Methyleniminium Salts“) und S. 154–206 („Reactions of Methyleniminium Salts“)]. – [1b] Lit. [1a], Part 2, 1979.
- [2] J. V. Paukstelis, A. G. Cook in *Enamines* (Ed.: A. Brossi), Academic Press, New York, 1988, S. 271–339.
- [3] M. Tramontini, L. Angiolini, *Tetrahedron* 1990, 46, 1791–1837.
- [4] E. F. Kleinman in *Comprehensive Organic Syntheses* (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, New York, Seoul, Tokyo, 1991, Bd. 2, S. 893–951 [speziell S. 898–915 („Use of Preformed Iminium Salts“)].
- [5] [5a] C. Rochin, O. Babot, J. Donguès, F. Duboudin, *Synthesis* 1986, 228–229. – [5b] A. Hosomi, S. Iijima, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* 1982, 23, 547–550. – [5c] V. P. Kozyukov, V. P. Kozyukov, V. F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.* 1983, 53, 119–126. – [5d] V. P. Kozyukov, V. P. Kozyukov, V. F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.* 1985, 55, 467–468.
- [6] [6b] S. Miyano, H. Hokari, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1982, 55, 534–539. – [6c] T. A. Bryson, G. H. Bonitz, C. J. Reichel, R. E. Dardis, *J. Org. Chem.* 1980, 45, 524–525. – [6d] G. S. Gol'din, S. G. Fedorov, L. S. Baturina, N. I. Ermakova, V. N. Bochkarev, T. F. Slyusarenko, A. E. Chernyshev, *Zh. Obshch. Khim.* 1983, 53, 1596–1600.
- [7] R. J. Sundberg, K. G. Gadamasetti, P. J. Hunt, *Tetrahedron Lett.* 1992, 48, 277–296.
- [8] [8a] A. Schwöbel, G. Kresze, *Synthesis* 1984, 944–946. – [8b] M. A. Pérez, M. Rössert, G. Kresze, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 65–69.
- [9] Vgl. auch: [9a] U. Jahn, W. Schroth, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 5863–5866. – [9b] U. Jahn, W. Schroth, Gesellschaft Deutscher Chemiker, 23. Hauptversammlung, München, 9. bis 13. September 1991, *Programm und Kurzfederate*, S. 458.
- [10] Vgl. [10a] V. P. Kozyukov, V. P. Kozyukov, V. F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.* 1983, 53, 2091–2097. – [10b] K. Itoh, M. Fukui, Y. Ishii, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3867–3870. – [10c] P. Aube, I. Christot, J.-C. Combret, J.-L. Klein, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1988, 1009–1014.
- [11] Vgl. auch H. Heaney, G. Papageorgiou, R. F. Wilkins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1988, 1161–1163.
- [12] Zu NMR-Daten ähnlicher Systeme siehe: [12a] Y. Yamamoto, T. Nakada, H. Nemoto, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 121–125. – [12b] M. Krestel, R. Kupfer, R. Allmann, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* 1987, 120, 1271–1279.
- [13] [13a] Zur unabhängigen Herstellung vgl. Lit. [1a,2]. – [13b] L. G. Yudin, A. V. Blokhin, B. Ya. Simkin, V. I. Terenin, *Zh. Org. Khim.* 1981, 17, 1785–1786.
- [14] Zum alternativen Zugang: Lit. [1a,4,5a,b,d,6a,c,d].
- [15] J. C. Combret, J.-L. Klein, M. Mouslouhoddine, *Synthesis* 1984, 493–495; J. C. Combret, J.-L. Klein, M. Mouslouhoddine, *Tetrahedron Lett.* 1984, 25, 3449–3452.

- [16] R. F. Childs, B. D. Dickie, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5041–5046.
- [17] S. Djuric, *J. Org. Chem.* **1984**, *19*, 1311–1312; M. B. Berry, J. Biagg, D. Craig, M. C. Willis, *Synlett* **1992**, 659–660.
- [18] H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Stephan, W. West, *Synthesis* **1982**, 1–26.
- [19] R. Comi, R. W. Franck, M. Reitano, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 3107–3109.
- [20] Vgl. Übersicht: P. Brownbridge, *Synthesis* **1983**, 1–28.
- [21] Zur Adduktbildung von tertiären Amininen mit **14** sowie Iodtrimethylsilan vgl. A. R. Bassindale, T. Stout, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3403–3406.
- [22] [22a] L. Summers, *Chem. Rev.* **1955**, *55*, 301–353. – [22b] H. Groß, E. Höft, *Z. Chem.* **1964**, *4*, 401–421. – [22c] W. Raßhofer, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1991**, Bd. E 14a/2, S. 95–97, 108–111, 157ff. – [22d] R. Stroh, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.* **1962**, Bd. 5/6, S. 603–611.
- [23] [23a] Vgl. dazu Lit. [22a], S. 340. – Zu carcinogenen Eigenschaften: [23b] B. L. Van Duuren, A. Sivak, B. M. Goldschmidt, C. Katz, S. Melchionne, *J. Nat. Cancer Inst.* **1969**, *43*, 481–486; *Chem. Abstr.* **1969**, *71*, 89489c.
- [24] [24a] W. Schroth, U. Jahn, H. D. Schädler, E. Kleinpeter, noch unveröffentlicht; vgl. auch Lit. [9b]. – [24b] Übersicht über Synthese und Reaktionsverhalten von (3-Chlor-2-propenyliden)iminiumsalzen: J. Liebscher, H. Hartmann, *Synthesis* **1979**, 241–264.
- [25] [25a] H. G. Viehe, Z. Janousek, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 837–849; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 806. – [25b] Z. Janousek, H. G. Viehe in Lit. [1a], S. 343–419.
- [26] [26a] Übersicht: W. Hahn, R. Stroh, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.* **1962**, Bd. V/3, S. 973, 976; vgl. auch: [26b] H. J. Minnemeyer, J. A. Egger, J. F. Holland, H. Tieckelmann, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4425–4429, speziell S. 4427. – [26d] W. Schroth, D. Schmiedl, U. Jahn, R. Spitzner, *Z. Chem.* **1989**, *29*, 419–420. – [26d] A. V. Bogdanova, M. F. Shostakovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1957**, 224–229.
- [27] Vgl. [27a] Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1961**, *26*, 3051–3057 (und dort zitierte Literatur). – [27b] H. G. Viehe, T. van Vyve, Z. Janousek, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 991–992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 916. – [27c] A. Holy, J. Krupicka, Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1965**, *30*, 4127–4142. – [27d] W. Kantlehner, F. Wagner, H. Bredereck, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 344–351. – [27e] J. F. Art, Z. Janousek, H. G. Viehe, *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 3031–3038.
- [28] Vgl. dazu [28a] A. Holy, Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1973**, *38*, 1371–1380. – [28b] R. Gompper, E. Kujath, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 559–560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 543. – [28c] R. Gompper, R. Guggenberger, R. Zentgraf, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 998–999; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 984. – [28d] E. Bacher, R. Gompper, R. Mertz, H.-U. Wagner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1989**, *44*, 839–849.
- [29] Vgl. u. a. A. Roedig, R. Manger, S. Schödel, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2294–2300.
- [30] [30a] M. Neuenschwander, K. Hafner, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 460. – [30b] H.-J. Gais, K. Hafner, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 2641–2657. – [30c] A. Niederhauser, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1328–1330. – [30d] A. Niederhauser, G. Bart, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 2427–2449. – [30e] M. Neuenschwander, A. Niederhauser, *Chimia* **1973**, *27*, 379–380.
- [31] Vgl. W. Schroth, R. Spitzner, E. Kleinpeter, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4695–4698.
- [32] Übersichten: [32a] M. Pulst, M. Weißenfels, *Z. Chem.* **1976**, *16*, 337–348. – [32b] H. Teufel, *Chemiker-Ztg.* **1974**, *98*, 606–610.
- [33] M. Weißenfels, S. Kaubisch, *Z. Chem.* **1982**, *22*, 23–24.
- [34] [34a] R. Merényi in Lit. [1a], S. 23–105, speziell S. 26–68. – [34b] C. Rabiller, J. P. Renou, G. J. Martin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1977**, 536–541. – [34c] V. S. Bogdanov, S. S. Krylov, S. N. Shvedova, V. A. Tartakovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1987**, 1974–1979.
- [35] G. Coutois, M. Harama, P. Miginiak, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 275–298.
- [36] Vgl. Übersicht: W. Kantlehner in Lit. [1b], S. 321–353.

[138/94]