

## 18. Säure-Additionen an 'Push-Pull'-Enine. Erste Beobachtung einer Umlagerung von 5-Chloro-5-(dialkylamino)pentadienalen<sup>1)</sup>

von Daniel Berger<sup>2)</sup> und Markus Neuenschwander\*

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(24. X. 95)

### Reaction of 'Push-Pull' Enynes with Acids.

#### First Observation of a Rearrangement of 5-Chloro-5-(dialkylamino)pentadienals

'Push-pull'-enynes **7** react easily with HCl as well as with AcOH to give 5-amino-5-chloropentadienals **8** and 5-(acetoxyl)-5-aminopentadienals **13** as well as the corresponding ketones. In view of a postulated rearrangement of compounds **8** and **13** (*Scheme 2*), both types of compounds have been treated with traces of acid. While no definite reaction is observed in case of **13**, HCl-addition products **8** easily and quantitatively rearrange to give 2*H*-pyran-2-iminium chlorides **10** which are the postulated intermediates of the rearrangement **8** → **12** (*Scheme 2*).

**1. Einleitung.** – 'Push-Pull'-Acetylene **1**<sup>3)</sup> reagieren sehr leicht und mit hohen Ausbeuten mit Carbonsäuren und Halogenwasserstoffsäuren [4], wobei sich die dabei gebildeten Addukte (vgl. **2**) oft selbst dem spektroskopischen Nachweis entziehen, da sie sich in 3-*X*-Acrylsäureamide umwandeln [4] [8]. Dabei ist bemerkenswert, dass sich der Umlagerungsmechanismus der Carbonsäure-Addukte (vgl. **2**, X = AcO) von denjenigen der HCl-Addukte **2** unterscheidet: Markierungsexperimente lehren, dass die Umlagerung der Carbonsäure-Addukte in einer intramolekularen Umacylierung besteht, welche über Sechsring-Zwischenstufen verläuft und für die hohe Stereoselektivität<sup>4)</sup> der Reaktion verantwortlich ist [9] [10]. Andererseits ist für die Umlagerung der HCl-Addukte **2** (*Schema 1*) eine Säure-Katalyse erforderlich, und die Stereoselektivität der Umlagerung **2** → **6** geht verloren [10] [11]. Markierungsexperimente<sup>5)</sup> und kinetische Untersuchungen sprechen für den im *Schema 1* angegebenen Mechanismus und stützen die Annahme, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt **2** → **3** HCl austritt. Allerdings sind die in raschen Folgereaktionen durchlaufenen Zwischenstufen **4** und **5** bisher nicht nachgewiesen worden.

'Push-Pull'-Enine **7** sind attraktive Ausgangsverbindungen im Hinblick auf eine zu *Schema 1* vinyloge Umlagerung. Falls die Addition von Halogenwasserstoffsäuren wie HCl (**7** → **8**) bzw. von Carbonsäuren ähnlich leicht verläuft wie bei einfachen Inaminen [12] [13], so sollten 'Push-Pull'-Enine einen einfachen Zugang zu **8** ermöglichen, wobei die

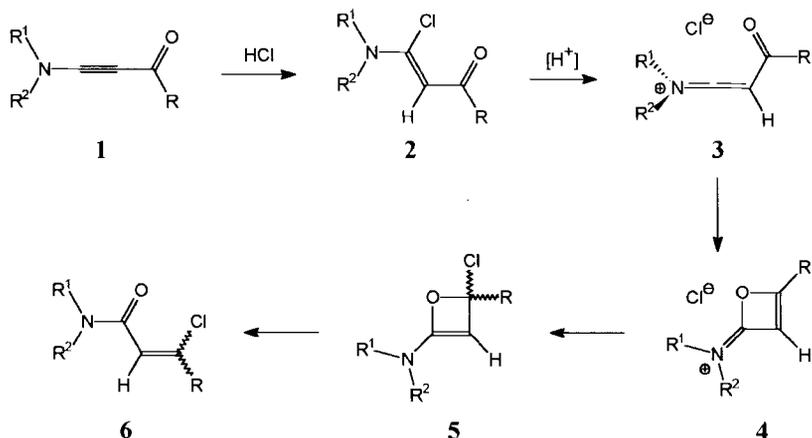
<sup>1)</sup> 30. Mitteilung über Aminoacryl-Derivate. 29. Mitteilung: [1].

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation [2].

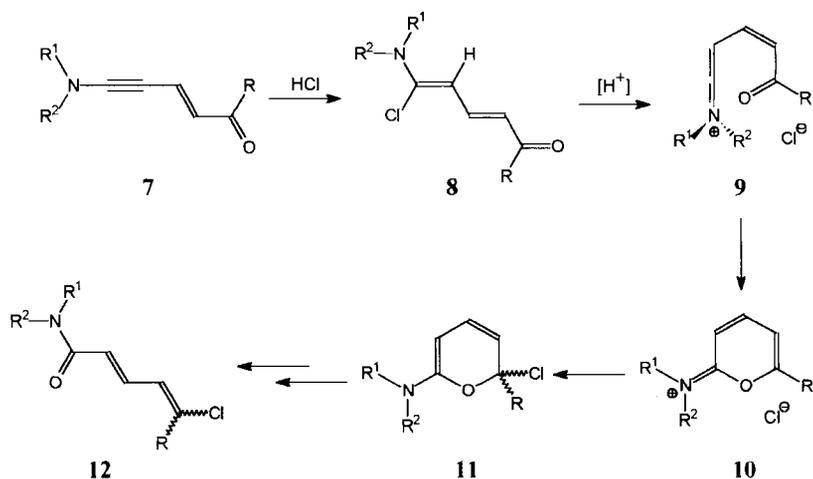
<sup>3)</sup> Wichtigste Synthesen: [3–7].

<sup>4)</sup> Im Endprodukt (vgl. **6**, X = AcO statt Cl) steht R stets in *cis*-Stellung zu H–C(2).

<sup>5)</sup> Bei der Umlagerung wird das <sup>13</sup>C-markierte Carbonyl-C-Atom des Edukts **2** zu C(3) des Produkts **6** [10].

Schema 1. Umlagerung der HCl-Addukte **2** von 'Push-Pull'-Acetylenen **1**


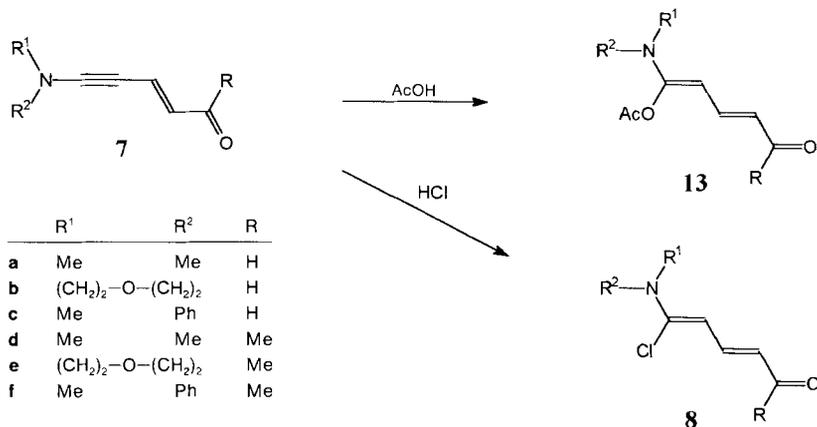
Säure-Addukte des Typs **8** eine zu **2** vinyloge Umlagerung eingehen können (Schema 2), welche letztlich zu  $\omega$ -X-Pentadiensäureamiden **12** führen dürfte. Dabei würden Säurespuren nicht nur den Austritt der potentiellen Abgangsgruppe (Cl für **8**) katalysieren, sondern durch O-Protonierung von **8** auch die (*Z/E*)-Äquibrierung der (C(2)=C(3))-Bindung von **8** erleichtern. Die energiereiche Zwischenstufe **9** könnte sich nun durch Cyclisierung zum Aminopyrylium-Salz **10**<sup>6)</sup> stabilisieren. Nach einem Wiedereintritt von Chlorid (**10** → **11**) und einer elektrocyclischen Ringöffnung **11** → **12** würden  $\omega$ -Chloropentadiensäureamide **12** entstehen.

 Schema 2. Postulierte Umlagerung der HCl-Addukte **8** von 'Push-Pull'-Acetylenen **1**


<sup>6)</sup> Man beachte die Grenzstruktur mit positiver Ladung an O.

Einer Untersuchung der Umlagerung **8** → **12** stand bisher die Unzugänglichkeit unsubstituierter ‘Push-Pull’-Enine **7** im Wege<sup>7)</sup>. Wir berichteten kürzlich über eine effiziente Synthese dieser Zielverbindungen **7** aus Silyl- und Stannyl-inaminen [1]. Damit eröffnete sich uns die Möglichkeit, die Addition von Halogenwasserstoffsäuren an ‘Push-Pull’-Enine **7** sowie die Umlagerungsfähigkeit der Säure-Addukte **8** (Schema 2) zu untersuchen.

Schema 3. Reaktion der ‘Push-Pull’-Enine **7a–f** mit AcOH und HCl



**2. Säure-Additionen an ‘Push-Pull’-Enine 7.** – 2.1. *Addition von AcOH (7 → 13).* ‘Push-Pull’-Enine **7** lassen sich bei 0° mit einem Überschuss an AcOH leicht umsetzen<sup>8)</sup>. Nach 15 min Rühren bei 0°, und Kristallisation bei –30° gewinnt man die gewünschten 5-(Acetoxy)-5-amino-pentadienale **13a–c** sowie die entsprechenden Ketone **13d–f** mit hohen Ausbeuten<sup>9)</sup> (Schema 3). Die Rohausbeuten der Addukte **13a, b** und **13d, e** (93–98%) und deren NMR-Spektren zeigen, dass die AcOH-Addition annähernd quantitativ verläuft; die braungelben Kristalle von **13a, b, d, e** lassen sich bei –30° während mehreren Wochen aufbewahren, zersetzen sich jedoch bei Raumtemperatur innerhalb von 1–2 Tagen in undefinierter Weise<sup>10)</sup>.

2.2. *Addition von HCl (7 → 8).* Auch HCl lässt sich annähernd quantitativ an die ‘Push-Pull’-Enine **7** addieren, wobei die HCl-Addukte **8** durch Tieftemperatur-Kristallisation gereinigt werden können. Dabei verläuft die Umsetzung **7** → **8** qualitativ deutlich schneller als die Reaktion **7** → **13**, so dass HCl (als THF-Lsg.) auch in leichtem Unterschuss eingesetzt werden kann. Alle isolierten Verbindungen **8a, b, c, e** sind blassgelbe oder farblose kristalline Feststoffe, welche sich bei Raumtemperatur innerhalb von 2–6 h und bei –30° innert 3–4 Wochen zersetzen. Et<sub>3</sub>N-haltige Lösungen der Addukte **8** können

<sup>7)</sup> Synthese von zwei substituierten ‘Push-Pull’-Eninen: [14] [15].

<sup>8)</sup> In Gegenwart äquimolarer Mengen AcOH (bzgl. **7**) verläuft die Addition deutlich langsamer und ist bei Raumtemperatur erst nach Stunden beendet.

<sup>9)</sup> Die AcOH-Addukte **13c, f** liessen sich nicht durch Umkristallisation reinigen. Sie wurden durch Ausschütteln mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels im Hochvakuum erhalten und waren für eine spektroskopische Charakterisierung bereits genügend rein.

<sup>10)</sup> Die AcOH-Addukte **13** sind auch in Lösung nicht beliebig lange haltbar: So zersetzt sich eine CDCl<sub>3</sub>-Lösung von **13b** bei Raumtemperatur innerhalb von 14 Tagen vollständig, wobei im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum keine definierten Reaktionsprodukte zu erkennen sind.

bei  $-30^\circ$  während Monaten aufbewahrt werden. Aminfreie Lösungen der Säure-Addukte **8** lagern sich jedoch bei Raumtemperatur innerhalb 1 h und bei  $-30^\circ$  innert 2–3 Tagen in definierter Weise um (vgl. später).

2.3. *Struktur der Säure-Addukte 8 und 13.* Alle Säure-Addukte **8** und **13** fallen nicht als Isomerenmischungen an, sondern es lässt sich innerhalb der NMR-Nachweisbarkeitsgrenze nur ein einheitliches Produkt erkennen, dessen Struktur durch die spektroskopischen Daten bewiesen wird. Dabei belegen die NMR-Spektren die all-*trans*-Anordnung des (N–C(5)=C(4)–C(3)=C(2)–C(1)=O)-Skeletts aller Säure-Addukte **8** und **13**: Zunächst beweist die grosse Kopplung  $J(2,3)$  von 14,7–15,4 Hz die (*E*)-Konfiguration der formalen (C=C)-Bindung, ferner sprechen die grossen  $^3J$ -Kopplungen  $J(3,4) = 10,7$ – $11,4$  und  $J(1,2) = 8,1$  Hz sowohl für einen beachtlichen Bindungslängenausgleich des  $\pi$ -Systems als auch für eine *trans*-Anordnung der entsprechenden vicinalen H-Atome. Da sich die üblichen Inkrementenregeln zur Abschätzung von  $^1\text{H-NMR}$ - [16] oder  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signallagen [17] nicht auf 'Push-Pull'-Systeme anwenden lassen, bleibt vorerst die Anordnung der terminalen Substituenten an C(5) ungewiss. NOE-Experimente beweisen jedoch, dass in allen untersuchten Fällen die *trans*-Addukte **8** und **13** isoliert worden sind<sup>11)</sup>. Auch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des HF-Addukts **14f** (Schema 4, Fig. 1) belegt die

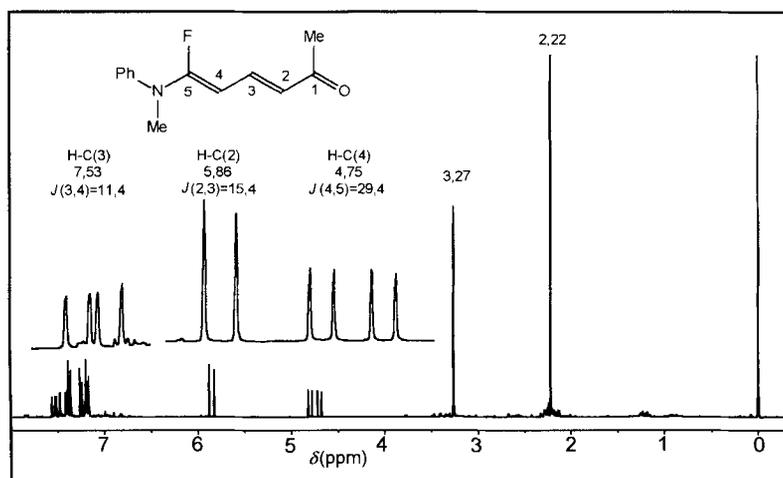
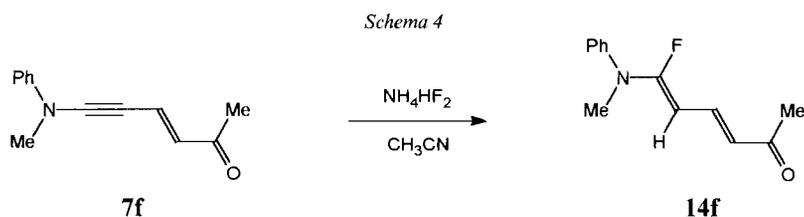


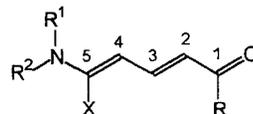
Fig. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14f**

<sup>11)</sup> Bestrahlt man die (N–CH<sub>2</sub>)-Gruppen der Morpholino-Derivate **13b**, **13e** bei 3,2 ppm mit einer Zusatzfrequenz, so zeigt H–C(4) einen starken NOE-Effekt.

(*E*)-Anordnung von  $F-C(5)$  und  $H-C(4)$  aufgrund der grossen  $^3J(H,F)$ -Kopplung von 29,4 Hz.

Die NMR-Spektren der 'Push-Pull'-Diene **8** und **13** (*Tab.*) lassen sich zur Untersuchung des Einflusses von Elektronendonator- und -akzeptorgruppen auf das Butadien- $\pi$ -System heranziehen. Zunächst zeigen die nur wenig alternierenden Kopplungskonstanten  $J(2,3) = 14,7-15,4$  Hz und  $J(3,4) = 10,7-11,4$  Hz einen deutlichen Bindungslängenausgleich an. Zudem zeichnen sich die  $^1H$ -NMR-Spektren durch aussergewöhnlich grosse Lageunterschiede der Vinyl-Resonanzen aus. Dabei sollte die 'Push-Gruppe'  $H-C(4)$  und  $H-C(2)$  nach hohem Feld, die 'Pull-Gruppe' dagegen  $H-C(3)$  nach tiefem Feld verschieben. Diese Effekte werden in der Tat beobachtet; sie sind primär dafür verantwortlich, dass man jeweils Spektren 1. Ordnung beobachtet, in welchen  $H-C(4)$  (*ca.* 5,3 ppm) und  $H-C(2)$  (*ca.* 5,9 ppm) bzw.  $H-C(3)$  (*ca.* 7,3 ppm) bei sehr unterschiedlichen  $\delta$ -Werten absorbieren. Dieser Ladungsdichteeffekt der Amino- und Carbonyl-Gruppen äussert sich besonders schön in den  $^{13}C$ -NMR-Spektren<sup>12)</sup> (*Tab.*), bei denen die Vinyl-C-Atome C(4) (*ca.* 94 ppm) und C(2) (*ca.* 123 ppm) relativ weit 'rechts', dagegen C(3) (*ca.* 146 ppm) und C(5) (*ca.* 152 ppm) weit 'links' absorbieren.

Tabelle.  $^1H$ -NMR- und  $^{13}C$ -NMR-Daten der Säure-Addukte **13** ( $X = AcO$ ) und **8** ( $X = Cl$ )<sup>a)</sup><sup>b)</sup>



Nr.	H-C(1)	H-C(2)	H-C(3)	H-C(4)	$J(1,2)$	$J(2,3)$	$J(3,4)$	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)
<b>13a</b>	9,31	5,87	7,06	5,07	8,1	14,7	11,4	192,3	121,3	149,7	87,3	155,4
<b>13b</b>	9,37	5,94	7,05	5,21	8,1	14,7	11,4	192,6	124,0	148,4	89,9	154,6
<b>13c</b>	9,36	5,92	7,14	5,27	8,1	14,7	11,4	192,6	123,3	148,9	90,9	154,0
<b>13d</b>	–	5,91	7,22	4,93	–	15,1	11,4	197,3	119,7	140,4	86,9	155,3
<b>13e</b>	–	5,96	7,15	5,08	–	15,1	11,4	197,1	122,4	138,8	89,8	154,3
<b>13f</b>	–	5,95	7,26	5,17	–	15,1	11,4	197,2	121,8	139,3	91,2	153,4
<b>8a</b>	9,42	5,96	7,48	5,41	8,1	14,7	11,0	193,0	123,7	152,0	96,7	148,3
<b>8b</b>	9,47	6,02	7,50	5,61	8,1	14,7	11,0	193,0	126,4	150,5	100,0	148,2
<b>8c</b>	9,45	5,97	7,50	5,65	8,1	14,7	11,0	192,9	125,8	150,6	102,3	146,7
<b>8e</b>	–	6,03	7,53	5,48	–	15,4	10,7	197,9	125,8	141,3	100,9	147,4

<sup>a)</sup> Weitere spektroskopische Daten und Abbildungen der Spektren vgl. [2].

<sup>b)</sup> Die NMR-Absorptionen der Substituenten liegen in den erwarteten Bereichen.

2.4. *Bemerkungen zum Mechanismus der Säure-Addition.* Die bisherigen Resultate zeigen, dass bei der Umsetzung von 'Push-Pull'-Eninen mit HCl und OH nach einfacher Aufarbeitung mit hohen Ausbeuten die *trans*-Addukte **8** und **13** isoliert werden. Obwohl auch die NMR-Spektren der Rohprodukte keine Hinweise geben, lassen sich bisher Spuren der entsprechenden *cis*-Addukte nicht mit letzter Sicherheit ausschliessen<sup>13)</sup>.

'Push-Pull'-Enine **7** sind zu den 'Push-Pull'-Acetylenen **1** vinylog. Frühere Untersuchungen haben (am Beispiel der Addition von Phenol) gezeigt, dass die Kinetik der

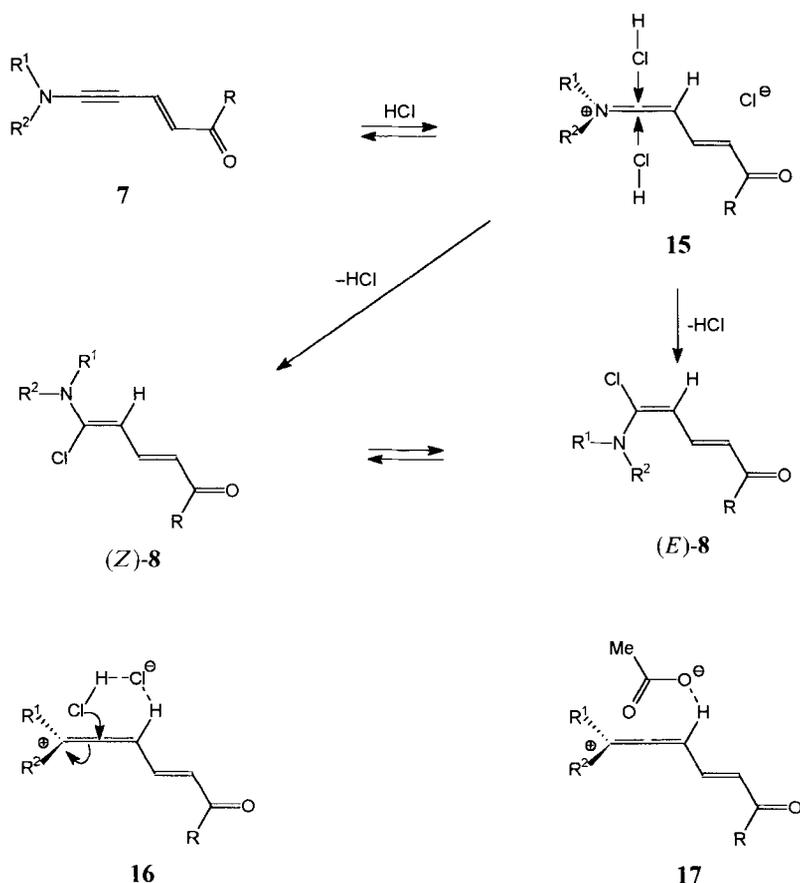
<sup>12)</sup> Einmal sind die Ladungsdichteeffekte im  $^{13}C$ -NMR grösser (für Olefine oder Aromaten erwartet man eine Hochfeld-Verschiebung von 160 ppm pro negative Ladung! [18]), und zudem sind  $^{13}C$ -NMR-Signallagen von weniger Faktoren abhängig als  $^1H$ -NMR-Signallagen.

<sup>13)</sup> Eingehende Untersuchungen des sterischen Verlaufs der Säure-Addition an **7** sind geplant.

Säure-Addition einem Geschwindigkeitsgesetz 3. Ordnung entspricht: Die Reaktion ist 2. Ordnung bezüglich der Säure und 1. Ordnung bezüglich des Acetylens. Ferner nimmt die Additions geschwindigkeit mit zunehmender Solvenspolarität stark ab [19]. Dies spricht dafür, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Säure-Addition in einer Reaktion des protonierten 'Push-Pull'-Acetylens (vgl. 3) mit einem zweiten Molekül Säure besteht. Ferner lässt sich die hochstereoselektive *trans*-Addition mit einer Reaktionslenkung durch die (C=O)-Gruppe erklären [19].

Für die HCl-Addition an 'Push-Pull'-Enine lässt sich spekulativ ein ähnlicher Mechanismus diskutieren (Schema 5), nach welchem im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das C-protonierte Inamin **15**<sup>14)</sup> mit einem weiteren Molekül HCl reagiert. Allerdings lassen sich keine plausiblen Argumente für eine stereoselektive *trans*-Addition finden, da

Schema 5

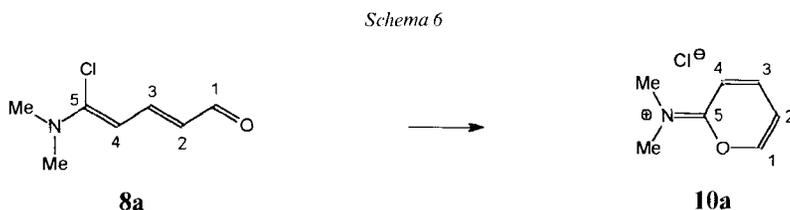


<sup>14)</sup> Es ist denkbar, dass der C-Protonierung eine O-Protonierung vorausgeht. Beobachtungen bei der HCl-Addition weisen auf mindestens zwei protonierte Spezies hin: Jeder Tropfen der zugefügten HCl-Lösung verursacht eine Ausfällung, welche sich rasch wieder auflöst.

die (C=O)-Gruppe von **15** kaum mehr in der Lage ist, den Eintritt von HCl zu lenken. Vielmehr würden diskutabile Zwischenstufen wie **16** für die HCl-Addition (in unpolaren Lösungsmitteln) oder wie **17** für die AcOH-Addition eine *cis*-Addition der Säure begünstigen. Deshalb ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass Säure-Additionen an 'Push-Pull'-Enine **7** grundsätzlich zu (*Z/E*)-Gemischen der Säure-Addukte **8** bzw. **13** führen, wobei im Säurekontakt<sup>15</sup>) eine vergleichsweise rasche Einstellung eines Gleichgewichts erfolgen könnte, welches im Normalfalle aus sterischen Gründen auf der Seite der (*Z*)-Isomeren (vgl. (*Z*)-**8**<sup>16</sup>) liegt.

**3. Umlagerung von 5-Chloro-5-(dimethylamino)penta-2,4-dienal (8a).** – Mit der einfachen Synthese der Säure-Addukte **8** und **13** (Schema 3) eröffnet sich die Möglichkeit zur Untersuchung der von uns postulierten Umlagerung **8** → **12** (Schema 2). Erste Versuche zeigen jedoch, dass die AcOH-Addukte **13** recht reaktionsträge sind und sich beim Stehenlassen von CDCl<sub>3</sub>-Lösungen bei Raumtemperatur innerhalb von 1–2 Tagen in undefinierter Weise zersetzen. Dagegen sind die HCl-Addukte **8** wesentlich reaktiver: So beobachtet man beim Stehenlassen von CDCl<sub>3</sub>-Lösungen von **8a** in Gegenwart von Säurespuren<sup>17</sup>) eine quantitative Umlagerung, welche bei 20° nach ca. 1 h abgeschlossen ist<sup>18</sup>).

Die spektroskopischen Daten des bei Säure-Katalyse aus **8a** gebildeten Produkts zeigen, dass nicht das nach Schema 2 erwartete 5-Chloropenta-2,4-diensäure-*N,N*-dimethylamid (**12a**) entstanden ist, welches sich durch ähnliche spektroskopische Parameter auszeichnen würde wie **8a**, sondern dass das *N,N*-Dimethyl-2*H*-pyran-2-iminium-chlorid **10a** gebildet worden ist (Schema 6).



Bei der Umlagerung **8a** → **10a** erfährt H–C(1) im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Fig. 2) eine Hochfeld-Verschiebung von 9,42 auf 8,42 ppm; alle Vinyl-Protonen von **8a** erfahren dagegen eine ausgeprägte Tieffeld-Verschiebung ( $\overline{\Delta\delta} = 1,43$  ppm) und absorbieren bei **10a** im Bereich von 8,2–7,1 ppm. Auch die (N–CH<sub>3</sub>)-Gruppen erfahren bei der Umlagerung **8a** → **10a** eine auffallende Tieffeldverschiebung von rund 0,5 ppm, wobei die Rotation um die (N–C)-Bindung beim Umlagerungsprodukt blockiert ist. Alle <sup>1</sup>H-NMR-Signallagen sprechen somit für die Struktur **10a**, ebenso das im Vergleich zu **8a** wesentlich

<sup>15</sup>) Eine *O*-Protonierung der 'Push-Pull'-Diene **8** führt zwangsläufig zu einem Bindungslängenausgleich und einer leichten (*Z/E*)-Äquilibrierung.

<sup>16</sup>) (*Z*) und (*E*) beziehen sich auf die Konfiguration der endständigen (C=C)-Bindung.

<sup>17</sup>) Et<sub>3</sub>N-haltige CDCl<sub>3</sub>-Lösungen von **8a** lassen sich bei –30° während Monaten unzersetzt aufbewahren. Werden aminfreie kristalline HCl-Addukte **8a** im Glaskolben bei –30° aufbewahrt, so kann sogar die schwach saure Glasoberfläche die Umlagerung **8a** → **10a** katalysieren.

<sup>18</sup>) Die Umlagerung wird bei allen HCl-Addukten **8** beobachtet, doch konnte bisher nur **19a** kristallin isoliert werden [2].

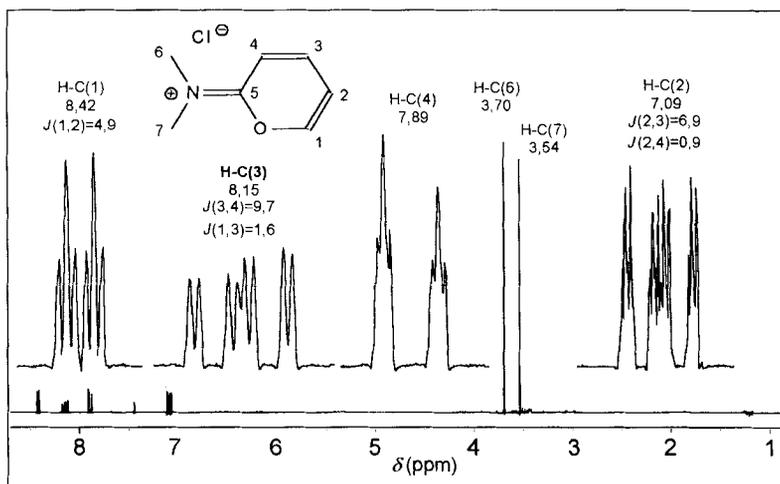


Fig. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Umlagerungsprodukts **10a** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz; eingerückt; Dehnung der Signale im Bereich 8,5–7,0 ppm; willkürliche Numerierung der C-Atome)

kompliziertere Aufspaltungsmuster der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale sowie die Tatsache, dass alle  $^3J$ -Kopplungskonstanten unterhalb von 10 Hz liegen: H–C(1) erscheint als *dt* bei 8,42 ppm. Wegen der Nachbarschaft des O-Atoms ist  $J(1,2)$  mit 4,9 Hz auffallend klein, und die Fernkopplungen  $J(1,3) = J(1,4) = 1,6$  Hz sind deutlich zu erkennen. H–C(2) zeigt ein *ddd* bei 7,09 ppm, wobei  $J(2,3) = 6,9$  Hz deutlich grösser ist als  $J(1,2) = 4,9$  Hz und auch die Fernkopplung  $J(2,4) = 0,9$  Hz sichtbar ist. H–C(3) und H–C(4) liegen wie erwartet bei recht tiefem Feld (8,15 bzw. 7,90 ppm), weisen die grösste vicinale Kopplung  $J(3,4) = 9,75$  Hz auf und zeigen das für **8a** erwartete Aufspaltungsbild.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum würde man aufgrund der alternierenden  $\pi$ -Ladungsdichteverteilung von **10a** C(1) und C(3) bei vergleichsweise tiefem Feld erwarten, was tatsächlich zutrifft (151,7 bzw. 146,3 ppm). Andererseits sollten C(2) und C(4) nach hohem Feld verschoben liegen, was auch beobachtet wird (110,7 bzw. 112,0 ppm). Schliesslich absorbiert C(5) bei 163,1 ppm, und es werden zwei (N–CH<sub>3</sub>)-Signale beobachtet (40,2 und 39,0 ppm).

Alle vorliegenden spektroskopischen Befunde zeigen, dass sich die HCl-Addukte **8**<sup>18)</sup> unter Säure-Katalyse mit hohen Ausbeuten in die 2*H*-Pyran-2-iminium-Salze **10** umlagern. Damit ist die für die Umlagerung **8** → **12** (Schema 2) postulierte Zwischenstufe **10** experimentell nachgewiesen worden. Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob sich die Ringöffnung **10** → **12** unter geeigneten Bedingungen erzwingen lässt bzw. weshalb sie zumindest bei tiefen Temperaturen nicht abläuft<sup>19)</sup>.

<sup>19)</sup> Vergleicht man die Umlagerungen nach Schema 1 und 2, so fällt vor allem die unterschiedliche Energie der postulierten cyclischen Zwischenstufe **4** und **10** auf: **4** zeichnet sich durch eine beachtliche Ringspannung aus und erfährt keine aromatische Stabilisierung. Andererseits weist **10** keine Ringspannung auf, und die Energie von **10** wird durch  $\pi$ -Delokalisierung beträchtlich gesenkt. Sollte **10** energetisch deutlich tiefer liegen als das Produkt **12**, so würde die Reaktion bei **10** stehen bleiben.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 20-37336.93) für die Unterstützung der Arbeit.

### Experimenteller Teil

Allgemeines: Vgl. [1]. Synthese von 'Push-Pull'-Eninen 7: vgl. [1].

**1. Addition von Essigsäure an 'Push-Pull'-Enine <sup>720</sup>.** – 1.1. *1-(Dimethylamino)-5-oxopenta-1,3-dienyl Acetat (13a)*. In einem ausgeheizten 10-ml-Rundkölbchen mit Dreihalsaufsatz, Tieftemp.-Thermometer, Septum, N<sub>2</sub>-Überleitung und Magnetrührer werden unter N<sub>2</sub> 0,123 g (1 mmol) **7a** in 4 ml abs. Et<sub>2</sub>O gelöst und im Eisbad auf 3° gekühlt. Eine Lsg. von 0,18 g (3 mmol = 3 mol-equiv.) AcOH in 1 ml abs. Et<sub>2</sub>O werden bei 3° dazugegeben und während 15 min gerührt. Das Magnetstäbchen wird aus dem Reaktionsgefäß entfernt, welches mit einem Glasstopfen verschlossen und bei –30° zum Kristallisieren gestellt wird. Nach 24 h wird das Lsgm. mit einer Kapillarpipette abgesaugt, und i. HV. (10<sup>–3</sup> Torr) getrocknet: 0,171 g (93%) braun-gelbe Kristalle **13a**. Zur Charakterisierung wird eine Probe aus Et<sub>2</sub>O/AcOEt 1:1 bei –60° umkristallisiert. UV/VIS (MeCN): 226 (3350), 354 (46550). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3011<sub>w</sub>, 1779<sub>w</sub>, 1587<sub>s</sub>, 1444<sub>w</sub>, 1379<sub>w</sub>, 1187<sub>m</sub>, 1137<sub>m</sub>, 1017<sub>w</sub>, 965<sub>w</sub>, 672<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 9,31 (*d*, *J* = 8,1, 1 H); 7,06 (*dd*, *J* = 14,7, 11,4, 1 H); 5,87 (*dd*, *J* = 14,7, 8,1, 1 H); 5,07 (*d*, *J* = 11,4, 1 H); 2,94 (*s*, 6 H); 2,37 (*s*, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 192,3 (*d*); 166,9 (*s*); 155,4 (*s*); 149,7 (*d*); 121,3 (*d*); 87,3 (*d*); 38,1 (*q*); 20,1 (*q*). MS: 184 (3), 183 (27, M<sup>+</sup>), 142 (4), 141 (38), 138 (6), 137 (54), 125 (3), 124 (38), 123 (21), 122 (100), 121 (4), 113 (17), 112 (5), 108 (4) 107 (38), 106 (8), 98 (6), 97 (42), 95 (14), 94 (9), 93 (3), 92 (3), 87 (12), 82 (3), 81 (8), 80 (13), 79 (42), 78 (5), 72 (29), 69 (11), 68 (4), 67 (3), 66 (4), 65 (4), 64 (9), 61 (4), 60 (53), 53 (23), 52 (5), 51 (5), 45 (72), 44 (24), 43 (61), 42 (15), 41 (7), 39 (5). HA-MS: 183,0894 (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup>; ber.: 183,0895).

1.2. *1-Morpholino-5-oxopenta-1,3-dienyl Acetat (13b)*. Wie für **13a** beschrieben, setzt man 0,165 g (1 mmol) **7b** mit 0,18 g AcOH um: 0,213 g (95%) braun-gelbe Kristalle **13b**. UV/VIS (MeCN): 224 (4450), 350 (35150). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3018<sub>w</sub>, 1780<sub>w–m</sub>, 1593<sub>s</sub>, 1250<sub>w–m</sub>, 1178<sub>m</sub>, 1133<sub>m</sub>, 962<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 9,37 (*d*, *J* = 8,1, 1 H); 7,05 (*dd*, *J* = 14,7, 11,4, 1 H); 5,94 (*dd*, *J* = 14,7, 8,1, 1 H); 5,21 (*d*, *J* = 11,4, 1 H); 3,74 (*m*, 4 H); 3,23 (*m*, 4 H); 2,37 (*s*, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 192,6 (*d*); 167,1 (*s*); 154,6 (*s*); 148,4 (*d*); 124,0 (*d*); 89,9 (*d*); 65,6 (*t*); 44,8 (*t*); 20,2 (*q*). MS: 225 (5, M<sup>+</sup>), 129 (10), 114 (86), 87 (4) 86 (9), 61 (7), 60 (100), 57 (8), 56 (5), 45 (87), 44 (10), 43 (86), 42 (21), 41 (5). HA-MS: 225,0994 (C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup>; ber.: 225,1001).

1.3. *1-(N-Methylamino)-5-oxopenta-1,3-dienyl Acetat (13c)*. In einem ausgeheizten 25-ml-Dreihalsrundkolben mit Tieftemp.-Thermometer, Septum, N<sub>2</sub>-Überleitung und Magnetrührer werden 0,1 g (0,54 mmol) **7c** unter N<sub>2</sub> in 2 ml abs. Et<sub>2</sub>O gelöst und im Eisbad auf 3° gekühlt. Unter Rühren wird 1 ml wasserfreies AcOH dazugegeben. Nach beendeter Zugabe wird 30 min bei 3° weitergerührt. Die Lsg. wird auf 50 ml Et<sub>2</sub>O und 30 ml eishaltige ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gegossen, getrennt und die org. Phase zweimal mit 20 ml eishaltigem H<sub>2</sub>O gewaschen. Die Et<sub>2</sub>O-Phase wird getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert, i. RV. bei RT./12 Torr eingengt und i. HV. (10<sup>–3</sup> Torr) getrocknet: 0,082 g (62%) orange-gelbes Öl **13c**, welches sich nicht umkristallisieren lässt, aber für die Charakterisierung bereits rein genug ist. UV/VIS (MeCN): 219 (10440), 355 (17950). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3014<sub>w</sub>, 1777<sub>w</sub>, 1578<sub>s</sub>, 1496<sub>w</sub>, 1363<sub>w</sub>, 1185<sub>m</sub>, 1140<sub>m</sub>, 705<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 9,36 (*d*, *J* = 8,1, 1 H); 7,38 (*m*, 2 H); 7,27 (*m*, 1 H); 7,19 (*m*, 2 H); 7,14 (*dd*, *J* = 14,7, 11,4, 1 H); 5,92 (*dd*, *J* = 14,7, 8,1, 1 H); 5,27 (*d*, *J* = 11,4, 1 H); 3,30 (*s*, 3 H); 2,00 (*s*, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 192,6 (*d*); 166,7 (*s*); 154,0 (*s*); 148,9 (*d*); 143,0 (*s*); 129,2 (*d*); 126,7 (*d*); 125,8 (*d*); 123,3 (*d*); 90,9 (*d*); 39,3 (*q*); 19,9 (*q*). MS: 246 (4), 245 (28, M<sup>+</sup>), 217 (4), 204 (4), 203 (35), 202 (3), 187 (4), 186 (30), 185 (15), 175 (5), 174 (4), 160 (5), 159 (4), 149 (5), 147 (3), 139 (3), 135 (4), 134 (21), 121 (3), 119 (4), 108 (9), 107 (69), 106 (37), 105 (5), 104 (4), 98 (3), 97 (44), 95 (3), 88 (4), 86 (24), 85 (3), 84 (38), 83 (3), 79 (5), 78 (43), 77 (29), 76 (100), 71 (3), 69 (7), 64 (4), 60 (10), 57 (4), 49 (3), 47 (3), 45 (8), 44 (19), 43 (21), 41 (3), 38 (7). HA-MS: 245,10521 (C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup>; ber.: 245,10519).

1.4. *1-(Dimethylamino)-5-oxohexa-1,3-dienyl Acetat (13d)*. Wie für **13a** beschrieben, setzt man 0,137 g (1 mmol) **7d** mit 0,18 g AcOH um: 0,193 g (98%) rot-gelbe Kristalle **13d**. UV/VIS (MeCN): 353 (55110). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3012<sub>w</sub>, 1776<sub>m</sub>, 1588<sub>s</sub>, 1371<sub>m</sub>, 1262<sub>m</sub>, 1184<sub>s</sub>, 1018<sub>w</sub>, 962<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,22 (*dd*, *J* = 15,1, 11,4, 1 H); 5,91 (*d*, *J* = 15,1, 1 H); 4,93 (*d*, *J* = 11,4, 1 H); 2,89 (*s*, 6 H); 2,36 (*s*, 3 H); 2,17 (*s*, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197,3 (*s*); 167,2 (*s*); 155,3 (*s*); 140,4 (*d*); 119,7 (*d*); 86,9 (*d*); 38,1 (*q*); 27,1 (*q*); 20,1 (*q*). MS: 198 (3), 197 (29, M<sup>+</sup>), 182 (3), 156 (5), 155 (56), 154 (8), 140 (7), 138 (23), 137 (21), 113 (9), 112 (29), 111 (59), 110 (6), 109 (3), 108 (5), 98 (14), 97 (3), 96 (3), 95 (16), 94 (6), 93 (3), 87 (18), 84 (6), 83 (27), 82 (16), 81 (4), 74 (15), 73 (5), 72 (54), 69 (6), 68 (3), 65 (8), 60 (30), 59 (18), 55 (8), 53 (3), 46 (5), 45 (100), 44 (40), 43 (59), 42 (14), 41 (7), 40 (16), 39 (7). HA-MS: 197,1054 (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup>; ber.: 197,1052).

<sup>20</sup>) Weitere spektroskopische Daten sowie Abbildungen der <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR-, UV- und Massenspektren der Säure-Addukte **8** und **13** sowie des 2H-Pyran-2-iminium-Salzes **10a** vgl. [2].

1.5. *1-Morpholino-5-oxohexa-1,3-dienyl Acetat (13e)*. Wie für **13a** beschrieben, setzt man 0,179 g (1 mmol) **7e** mit 0,18 g AcOH um: 0,223 g (93%) braun-gelbe Kristalle **13e**. UV/VIS (MeCN): 220 (4500), 343 (31440). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3014<sub>w</sub>, 1777<sub>m</sub>, 1606<sub>s</sub>, 1368<sub>m</sub>, 1260<sub>s</sub>, 1175<sub>s</sub>, 1120<sub>m</sub>, 959<sub>m</sub>, 882<sub>w</sub>, 661<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,15 (*dd*, *J* = 15,1, 11,4, 1 H); 5,96 (*dd*, *J* = 15,1, 1 H); 5,08 (*d*, *J* = 11,4, 1 H); 3,72 (*m*, 4 H); 3,16 (*m*, 4 H); 2,34 (*s*, 3 H); 2,18 (*s*, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197,1 (*s*), 167,2 (*s*), 154,3 (*s*), 138,8 (*d*), 122,4 (*d*), 89,8 (*d*), 65,5 (*r*), 45,7 (*r*), 27,1 (*q*), 20,0 (*q*). MS: 240 (3), 239 (22, *M*<sup>+</sup>), 198 (7), 197 (61), 196 (6), 182 (5), 180 (21), 179 (13), 155 (4), 154 (10), 140 (8), 129 (6), 124 (7), 115 (4), 114 (13), 112 (3), 111 (42), 110 (4), 95 (19), 93 (3), 88 (9), 87 (100), 86 (59), 84 (3), 83 (20), 82 (10), 81 (4), 70 (11), 69 (3), 65 (4), 60 (9), 57 (35), 56 (12), 55 (7), 45 (10), 44 (5), 43 (62), 42 (7), 39 (4). HA-MS: 239,11577 (C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub><sup>+</sup>; ber.: 239,11576).

1.6. *1-(N-Methylanilino)-5-oxohexa-1,3-dienyl Acetat (13f)*. Wie für **13c** beschrieben, setzt man 0,1 g (0,5 mmol) **7f** mit 1 ml AcOH um: 0,104 g (80%) blass-gelbes Öl **13f**, welches sich nicht umkristallisieren lässt, aber für die Charakterisierung bereits rein genug ist. UV/VIS (MeCN): 353 (29500). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3011<sub>w</sub>, 1775<sub>m</sub>, 1712<sub>m</sub>, 1581<sub>s</sub>, 1496<sub>m</sub>, 1365<sub>s</sub>, 1265<sub>m</sub>, 1181<sub>s</sub>, 1113<sub>m</sub>, 794<sub>w</sub>, 748<sub>w</sub>, 704<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,35 (*m*, 2 H); 7,26 (*dd*, *J* = 15,1, 11,4, 1 H); 7,22 (*m*, 1 H); 7,16 (*m*, 2 H); 5,95 (*d*, *J* = 15,1, 1 H); 5,17 (*d*, *J* = 11,4, 1 H); 3,26 (*s*, 3 H); 2,18 (*s*, 3 H); 1,98 (*s*, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197,2 (*s*); 166,9 (*s*); 153,4 (*s*); 143,3 (*s*); 139,3 (*d*); 129,0 (*d*); 126,0 (*d*); 125,3 (*d*); 121,8 (*d*); 91,2 (*d*); 39,1 (*q*); 27,1 (*q*); 19,8 (*q*). MS: 259 (12, *M*<sup>+</sup>), 218 (5), 217 (35), 216 (3), 200 (16), 174 (6), 160 (13), 159 (5), 153 (3), 150 (3), 149 (31), 147 (3), 137 (12), 135 (5), 134 (17), 128 (3), 125 (3), 123 (18), 122 (36), 121 (38), 120 (4), 119 (48), 117 (9), 113 (3), 112 (4), 111 (30), 109 (3), 108 (17), 107 (65), 106 (46), 105 (9), 104 (6), 95 (7), 91 (5), 88 (49), 87 (10), 86 (84), 85 (19), 84 (100), 83 (21), 82 (22), 81 (3), 80 (3), 79 (13), 78 (5), 77 (20), 72 (5), 71 (3), 70 (6), 65 (3), 60 (10), 57 (3), 56 (4), 55 (5), 53 (4), 51 (22), 49 (44), 47 (45), 45 (10), 43 (33), 42 (4) 39 (4), 37 (7), 35 (13). HA-MS: 259,1204 (C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub><sup>+</sup>; ber.: 259,1208).

2. Addition von HCl an 'Push-Pull'-Enine <sup>720</sup>. – 2.1. *Allgemeine Arbeitsvorschrift*. In einem ausgeheizten 10-ml-Rundkolben mit Dreihalsaufsatz, Septum, N<sub>2</sub>-Überleitung, Tieftemp.-Thermometer und Magnetrührer werden 0,55 mmol (1,1 mol-equiv.) **7** unter N<sub>2</sub> in 2 ml abs. Aceton oder abs. THF gelöst, und auf –10° gekühlt. Unter Rühren werden 0,57 ml einer 0,88M HCl-Lsg. in abs. THF (1 mol-equiv.) während 10 min zugetropft. Dabei verursacht jeder Tropfen eine Ausfällung, welche sich aber sofort wieder auflöst. Nach beendeter Zugabe wird die Lsg. 1 h bei –10° gerührt. Das Magnetstäbchen wird entfernt und die Lsg. i. TTRV. bei –20°/10<sup>-1</sup> Torr eingeeengt. Der Rückstand wird im entsprechenden Lsgm. (vgl. unten) gelöst und bei RT. über Watte filtriert. Umkristallisation bei –60° liefert die reinen Säureaddukte **8**.

2.2. *5-Chloro-5-(dimethylamino)penta-2,4-dienal (8a)*. Nach 2.1 werden 0,068 g (0,55 mmol) **7a** in 2 ml abs. Aceton umgesetzt. Der Rückstand wird aus 5 ml Et<sub>2</sub>O/AcOEt 1:1 und 1 Tropfen Et<sub>3</sub>N umkristallisiert: 0,051 g (64%) weisse Kristallnadeln **8a**. UV/VIS (MeCN): 356 (32690). IR (CHCl<sub>3</sub>): 2937<sub>w</sub>, 1662<sub>m</sub>, 1565<sub>s</sub>, 1439<sub>w</sub>, 1354<sub>w</sub>, 1311<sub>w</sub>, 1247<sub>w</sub>, 1144<sub>m</sub>, 965<sub>w</sub>, 887<sub>w</sub>, 792<sub>w</sub>, 667<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 9,42 (*d*, *J* = 8,1, 1 H); 7,48 (*dd*, *J* = 14,7, 8,1, 1 H); 5,96 (*dd*, *J* = 14,7, 8,1, 1 H); 5,41 (*d*, *J* = 11,0, 1 H); 3,11 (*s*, 6 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 193,0 (*d*); 152,0 (*d*); 148,3 (*s*); 123,7 (*d*); 96,7 (*d*); 41,2 (*q*). MS: 162/160 (5/22), 161/159 (46/71, *M*<sup>+</sup>), 158 (17), 126 (3), 125 (41), 124 (100), 123 (6), 118 (10), 117 (62), 116 (27), 115 (89), 114 (3), 109 (4), 98 (22), 97 (3), 96 (14), 95 (3), 94 (9), 90 (4), 89 (47), 88 (14), 87 (70), 86 (5), 82 (3), 81 (11), 80 (5), 79 (12), 72 (26), 70 (6), 68 (3), 67 (5), 66 (4), 65 (7), 61 (8), 58 (5), 56 (4), 55 (4), 53 (6), 52 (13), 51 (45), 50 (7), 45 (13), 44 (29), 43 (8), 42 (27), 41 (3), 36 (6). HA-MS: 159,0450 (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sup>+</sup>; ber.: 159,0451).

2.3. *5-Chloro-5-morpholinopenta-2,4-dienal (8b)*. Nach 2.1 werden 0,091 g (0,55 mmol) **7b** in 2 ml abs. Aceton umgesetzt. Der Rückstand wird aus 5 ml Et<sub>2</sub>O/AcOEt 1:1 und 1 Tropfen Et<sub>3</sub>N umkristallisiert: 0,081 g (80%) weisse Kristallnadeln **8b**. UV/VIS (MeCN): 345 (30060). IR (CHCl<sub>3</sub>): 2935<sub>m</sub>, 1655<sub>s</sub>, 1592<sub>s</sub>, 1446<sub>m</sub>, 1226<sub>m</sub>, 1182<sub>m</sub>, 1120<sub>s</sub>, 964<sub>w</sub>, 667<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 9,47 (*d*, *J* = 8,1, 1 H); 7,50 (*dd*, *J* = 14,7, 11,0, 1 H); 6,02 (*dd*, *J* = 14,7, 8,1, 1 H); 5,61 (*d*, *J* = 11,0, 1 H); 3,77 (*m*, 4 H); 3,39 (*m*, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 193,0 (*d*); 150,5 (*d*); 148,2 (*s*); 126,4 (*d*); 100,0 (*d*); 65,8 (*r*); 48,8 (*r*). MS: 203/201 (10/31, *M*<sup>+</sup>), 202 (3), 186 (7), 167 (13), 166 (100), 138 (7), 136 (9), 126 (5), 124 (4), 117 (18), 116 (4), 115 (58), 114 (4), 112 (6), 108 (20), 89 (9), 87 (33), 86 (44), 81 (8), 80 (8), 79 (12), 78 (4), 77 (3), 70 (5), 68 (4), 67 (41), 66 (20), 65 (4), 60 (3), 57 (6), 56 (40), 55 (4), 53 (4), 52 (3), 51 (14), 42 (5), 41 (6), 39 (4), 38 (39), 37 (4), 36 (67), 35 (10). Anal. ber. C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>2</sub> (201,65): C 53,61, H 6,00, N 6,95; gef.: C 53,15, H 6,42, N 6,93.

2.4. *5-Chloro-5-(N-methylanilino)penta-2,4-dienal (8c)*. Nach 2.1 werden 0,102 g (0,55 mmol) **7c** in 2 ml abs. THF umgesetzt. Der Rückstand wird aus 5 ml Et<sub>2</sub>O/AcOEt 4:1 und 1 Tropfen Et<sub>3</sub>N umkristallisiert: 0,078 g (70%) braun-rote Kristallnadeln **8c**. UV/VIS (MeCN): 258 (4720), 356 (22790). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3015<sub>w</sub>, 1661<sub>m</sub>, 1557<sub>s</sub>, 1494<sub>w</sub>, 1340<sub>w</sub>, 1138<sub>m</sub>, 702<sub>w</sub>, 672<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 9,45 (*d*, *J* = 8,1, 1 H); 7,50 (*dd*, *J* = 14,7, 11,0, 1 H); 7,40 (*m*, 2 H); 7,27 (*m*, 1 H); 7,17 (*m*, 2 H); 5,97 (*dd*, *J* = 14,7, 8,1, 1 H); 5,65 (*d*, *J* = 11,0, 1 H); 3,40 (*s*, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 192,9 (*d*); 150,6 (*d*); 146,7 (*s*); 145,2 (*s*); 129,4 (*d*); 126,5 (*d*); 125,8 (*d*); 125,4 (*d*);

102,3 (d); 41,8 (q). MS: 223/221 (6/20,  $M^+$ ), 222 (3), 187 (31), 186 (100), 185 (16), 184 (3), 160 (8), 158 (6), 157 (3), 156 (3), 143 (4), 132 (6), 118 (3), 117 (29), 116 (6), 115 (62), 108 (7), 107 (60), 106 (33), 105 (3), 104 (8), 91 (5), 89 (13), 87 (38), 79 (6), 78 (4), 77 (25), 51 (17), 38 (33), 37 (4), 36 (53), 35 (13). Anal. ber. für  $C_{12}H_{12}ClNO$  (221,69): C 65,02, H 5,46, N 6,32; gef.: C 65,01, H 5,67, N 6,36.

2.5. 6-Chloro-6-morpholinohexa-3,5-dien-2-on (**8e**). Nach 2.1 werden 0,099 g (0,55 mmol) **7e** in 2 ml abs. Aceton umgesetzt. Der Rückstand wird aus 5 ml  $Et_2O/AcOEt$  1:1 und 1 Tropfen  $Et_3N$  umkristallisiert: 0,088 g (82%) blass-gelbe Kristalle **8e**. UV/VIS (MeCN): 336 (26300). IR ( $CHCl_3$ ): 3014<sub>w</sub>, 2861<sub>w</sub>, 1578<sub>s</sub>, 1449<sub>w</sub>, 1363<sub>m</sub>, 1305<sub>m</sub>, 1258<sub>s</sub>, 1193<sub>m</sub>, 1119<sub>m</sub>, 1025<sub>w</sub>, 973<sub>w</sub>, 879<sub>w</sub>, 636<sub>w</sub>.  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ): 7,53 (dd,  $J = 15,4, 10,7, 1$  H); 6,03 (d,  $J = 15,4, 1$  H); 5,48 (d,  $J = 10,7, 1$  H); 3,76 (m, 4 H); 3,31 (m, 4 H); 2,26 (s, 3 H).  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ): 197,9 (s); 147,4 (s); 141,3 (d); 125,8 (d); 100,9 (d); 65,8 (t); 48,9 (t); 26,7 (q). MS: 217/215 (2/7,  $M^+$ ), 200 (6), 182 (4), 181 (40), 180 (100), 179 (19), 172 (4), 164 (4), 156 (4), 155 (5), 154 (9), 140 (4), 137 (3), 136 (21), 131 (4), 130 (3), 129 (18), 128 (3), 124 (5), 122 (16), 121 (3), 117 (3), 116 (3), 115 (8), 114 (13), 113 (5), 112 (4), 111 (3), 110 (3), 109 (5), 108 (6), 107 (4), 106 (3), 105 (3), 95 (8), 94 (7), 93 (14), 92 (15), 91 (4), 88 (3), 87 (8), 86 (10), 83 (3), 82 (6), 81 (3), 80 (4), 79 (5), 78 (8), 77 (4), 75 (4), 71 (5), 70 (11), 67 (4), 66 (4), 65 (13), 57 (8), 56 (7), 55 (8), 54 (3), 53 (5), 51 (4), 45 (6), 44 (3), 43 (34), 42 (7), 41 (4), 39 (6), 38 (5), 36 (13). HA-MS: 215,0718 ( $C_{10}H_{14}ClNO_2^+$ ; ber.: 215,0713).

3. Umlagerung **8** → **10** der HCl-Addukte **8**<sup>20</sup>). – N,N-Dimethyl-2H-pyran-2-iminium-chlorid (**10a**). In einem ausgeheizten 10-ml-Rundkolben mit Dreihalsaufsatz, Septum,  $N_2$ -Überleitung, Tieftemp.-Thermometer und Magnetrührer werden 0,135 g (1,1 mmol = 1,1 mol-equiv.) **7a** unter  $N_2$  in 4 ml abs. Aceton gelöst, und auf  $-10^\circ$  gekühlt. Unter Rühren werden 1,14 ml einer 0,88M HCl-Lsg. in abs. THF während 10 min zugetropft. Dabei verursacht jeder Tropfen eine Ausfällung, welche sich aber sofort wieder auflöst. Nach beendeter Zugabe wird die Lsg. 1 h bei  $-10^\circ$  gerührt. Das Lsgm. wird am TTRV. bei  $-20^\circ/10^{-1}$  Torr entfernt. Der Rückstand wird mit 5 ml  $Et_2O/AcOEt$  1:1 versetzt, über Watte filtriert und bei  $-60^\circ$  umkristallisiert. Die weissen Kristallnadeln von **8a** werden bei  $-20^\circ$  in 0,5 ml  $CDCl_3$  gelöst, in ein NMR-Röhrchen transferiert und durch NMR untersucht. Nach 1 h hat sich **8a** quantitativ umgelagert. Zur Charakterisierung wird eine Probe der  $CDCl_3$ -Lsg. eingeengt und während 4 h i. HV. ( $10^{-3}$  Torr) getrocknet: 0,051 g (64%) weisser salzartiger Niederschlag **10a**. UV/VIS (MeCN): 198 (11600), 236 (3900), 314 (4700). IR ( $CHCl_3$ ): 2936<sub>s</sub>, 1662<sub>s</sub>, 1606<sub>s</sub>, 1549<sub>m</sub>, 1417<sub>m</sub>, 1252<sub>m</sub>, 970<sub>w</sub>, 668<sub>m</sub>.  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ): 8,42 (dt,  $J = 4,9; 1,6, 1$  H); 8,15 (ddd,  $J = 9,7; 6,9; 1,6, 1$  H); 7,89 (bd,  $J = 9,7, 1$  H); 7,09 (ddd,  $J = 6,9; 4,9; 0,9, 1$  H); 3,70 (s, 3 H); 3,54 (s, 3 H).  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ): 163,1 (s); 151,7 (d); 146,3 (d); 112,0 (d); 110,7 (d); 40,2 (q); 39,0 (q). MS: 161/159 (0,3/1,  $M^+$ ), 124 (4), 120 (3), 118 (4), 117 (3), 87 (16), 85 (78), 84 (4), 83 (100), 82 (4), 49 (5), 48 (6), 47 (14), 45 (3), 40 (5). HA-MS: 159,04515 ( $C_7H_{10}ClNO^+$ ; ber.: 159,04509).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Berger, A. Bartlome, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 179.
- [2] D. Berger, Dissertation, Universität Bern, 1994.
- [3] K. Hafner, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 443; *ibid. Int. Ed.* **1968**, 7, 459.
- [4] H. J. Gais, K. Hafner, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1969**, 52, 2641.
- [5] M. E. Kuehne, P. J. Sheeran, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 4406; G. Himbert, M. Regitz, *Synthesis* **1972**, 571.
- [6] G. Himbert, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 432; *ibid. Int. Ed.* **1979**, 18, 405; G. Himbert, M. Feustel, M. Jung, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1907; M. Feustel, G. Himbert, *ibid.* **1982**, 196.
- [7] T. Sasaki, A. Kojima, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 476.
- [8] M. Neuenschwander, K. Hafner, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 444; *ibid. Int. Ed.* **1968**, 7, 460.
- [9] M. Neuenschwander, G. Bart, A. Niederhauser, *Chimia* **1973**, 27, 73.
- [10] A. Niederhauser, G. Bart, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1973**, 56, 2427.
- [11] M. Neuenschwander, A. Niederhauser, *Chimia* **1973**, 27, 379.
- [12] H. G. Viehe, 'The Chemistry of Acetylenes', Marcel Decker, New York, 1969; J. Ficini, *Tetrahedron* **1976**, 32, 1449.
- [13] W. Steglich, G. Höfle, W. König, F. Weygand, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 308.
- [14] Y. Sato, Y. Kobayashi, M. Sugiura, H. Shirai, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 199.
- [15] G. Himbert, W. Brunn, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2206.
- [16] C. Pascual, J. Meier, W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **1966**, 49, 164.
- [17] D. E. Dorman, M. Jautelat, J. D. Robert, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 2757.
- [18] L. M. Tolbert, M. E. Ogle, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9519.
- [19] A. Niederhauser, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1973**, 56, 1331.