Synthese und Reaktionen von Enaminosulfoniumsalzen

Syntheses and Reactions of Enaminosulfonium Salts

Heinz Braun*, Anton Amann, Robert Barnert und Joachim Firl

Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Z. Naturforsch. **35b**, 1398–1405 (1980); eingegangen am 20. Juni 1980

(E)- and (Z)-Aminovinylsulfonium Salts, ^1H Chemical Shifts, Acylation and Alkylation Reactions, Sulfonium Imidoylides

A general method for preparing (E)-alkylamino and dialkylamino vinylsulfonium salts is reported. The hydrolysis and some alkylation and acylation reactions have been examined. The 2,2-dihydroxyethyl sulfonium salt (**9a**) is produced by acid hydrolysis of **4a**. In the reaction of **4h** with trimethyloxonium salt and acyl halides the N-alkylated and N-acylated products **4a** and **11** are formed respectively. (E)-N,N-diacylated compounds (**12**) are obtained from **4l** and **5l** by the reaction with excess acyl halides. On treatment with base, **11a** forms mixtures of the (E)- and (Z)-sulfonium imido ylides **14** and **15**.

Enaminosulfoniumsalze haben als Bausteine für Synthesen in jüngster Zeit zunehmende Bedeutung erlangt. So bieten cyclische Aminoalkenylsulfoniumsalze einen selektiven Zugang zu monochlorierten Enaminen [1], ihre Umsetzungen mit Nucleophilen ergeben disubstituierte Bicyclo(n.1.0)-alkane definierter Stereochemie [2, 3], ausgehend von nicht cyclischen Aminoalkenylsulfoniumsalzen sind neuartige, stabilisierte Sulfoniumylide [4, 5] sowie Aminoacetale [6a] synthetisiert worden.

Aminoalkenylsulfoniumsalze sind bisher durch Addition von Aminen an Allenylsulfoniumsalze [7], durch Umsetzung von Dimethyl(succinimido)sulfoniumsalzen mit Enaminen [1, 4, 6] sowie durch Alkylierung von alkylthio-substituierten Enaminen [5] synthetisiert worden. Hochsubstituierte Enaminosulfoniumsalze konnten aus Oxathioliumkationen und Schwefelyliden dargestellt werden [8].

(2-Aminovinyl)sulfoniumsalze, die als einfachste Vertreter dieser Verbindungsklasse für Untersuchungen über die Bindungsverhältnisse und die Stereochemie von Enaminosulfoniumsalzen besonders geeignet erschienen, sind durch die oben geschilderten Methoden nicht zugänglich und daher unbekannt.

Wir berichten hier über eine allgemeine Synthese und über einige Reaktionen von (2-Aminovinyl)sulfoniumsalzen, die nachstehende Arbeit [9] behandelt das dynamische Verhalten, die Konforma-

tion sowie die Bindungsverhältnisse der vorliegenden Verbindungen.

Synthese der Enaminosulfoniumsalze

Wir haben kürzlich gefunden, daß die Bissulfoniumsalze **1** bzw. **2** [10] mit Alkoholaten, Thiolaten und Natriumazid stereospezifisch die entsprechenden 2-substituierten (Z)- bzw. (E)-Vinylsulfoniumsalze ergeben [11]. Wir deuteten dies als nucleophile Substitutionen am $\text{sp}^2\text{-C}$ -Atom, für die – soweit Stereospezifität beobachtet wird – ein retentiver Verlauf durch zahlreiche Beispiele belegt ist [12]. Abweichend von den bisher bekannten „vinylischen“ Substitutionsreaktionen, bei denen Akzeptor- und Abgangsgruppe nicht identisch sind, fungiert bei den Salzen **1** und **2** eine der beiden R_2S^+ -Gruppen als aktivierende Gruppierung, die andere als Abgangsgruppe.

In Weiterführung unserer Untersuchungen haben wir das Reaktionsverhalten von **1** und **2** gegenüber Aminen untersucht.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
R ¹	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ OH	H	H	H	H	H
R ²	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H

Die Umsetzungen des (Z)-Vinylendisulfoniumsalzes **1** mit den sekundären Aminen **3a-d, f** und **g** bzw. den primären Aminen **3h-k** im Molverhältnis 1 : 2 ergeben die (E)-Enaminosulfoniumsalze **4a-d, f** und **g** bzw. **4h-k**.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. Heinz Braun.
0340-5087/80/1100-1398/\$ 01.00/0

Gleichfalls gelangt man zu den (E)-Isomeren **4d**, **f** und **j**, wenn man anstelle von **1** dessen Stereoisomer **2** unter analogen Bedingungen mit **3d**, **f** und **j** zur Reaktion bringt.

Im Gegensatz zum sterischen Verlauf der Substitutionen mit RO-, RS- und N₃-Ionen, entsteht hier – scheinbar stereospezifisch – allein das (E)-Enaminosulfoniumsalz.

Das stereochemische Ergebnis erlaubt allerdings keine Aussage über die Stereochemie des Substitutionsschrittes, denn bei der Umsetzung von **1** mit **3e** konnte neben **4e** intermediär auch 30% des (Z)-Isomers **5e** nachgewiesen werden. Die Reaktion von **1** mit Ammoniak im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 2 liefert sogar überwiegend das (Z)-Isomer (80–85%).

Das (Z)-Isomer **5l** wandelt sich allerdings bei Raumtemp. mit einer Halbwertszeit von 55 h – in Gegenwart von Triethylamin 300 mal schneller – in das (E)-Isomer **4l** um. **4l** ist also thermodynamisch wesentlich stabiler als **5l**. Für **4a–k** kann aus sterischen Gründen eine noch größere Stabilitätsdifferenz zugunsten der (E)-Isomeren erwartet werden. Aufgrund dieses Befundes und unter Berücksichtigung des katalytischen Effekts von Aminen auf die Geschwindigkeit der Stereoisomerisierung steht die ausschließliche oder bevorzugte Bildung der (E)-Isomeren **4a–k** aus **1** nicht im Widerspruch zu einem stereospezifischen, retentiven Substitutionsschritt. Vielmehr spricht die überwiegende Bildung des (Z)-Isomers **5l** bei der Umsetzung von **1** mit **3l** dafür, daß auch in den anderen Fällen ein unter Retention verlaufender Substitutionsschritt zu den kinetisch begünstigten (Z)-Isomeren führt, die, unter den Bildungsbedingungen in Gegenwart von Amin, so rasch isomerisieren, daß sie sich einer Beobachtung entziehen.

Die Abtrennung der Sulfoniumsalze **4** und **5** von den Ammoniumsalzen **6** gelingt durch Extraktion ihrer Dichlormethan-Lösungen mit Wasser oder aufgrund ihrer besseren Löslichkeit in Dichlormethan (**4g**) oder Aceton (**4l/5l**). Die Tetrafluoroborate **4a**, **f** und **j** sind kristallin, die übrigen Tetrafluoroborate wurden als Öle erhalten. Sie sind im Rahmen der NMR-spektroskopischen Nachweisgrenze einheitlich und wurden für Reaktionen direkt eingesetzt. Die Dialkylaminovinylsulfoniumsalze **4a–g** bilden kristalline Hexafluorophosphate, die NH-substituierten Verbindungen **4h–l** wurden als kristalline Tetraphenylborate charakterisiert.

Die (Z)-Isomeren **5e** und **l** konnten nicht in reiner Form gewonnen werden.

Im Gegensatz zu den (2-Amino-1-propenyl)sulfonium-bromiden, die unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit hydrolysieren [7], sind die Tetrafluoroborate **4** in Wasser ohne Zersetzung löslich.

Die Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysenwerte der Verbindungen **4** zeigt Tab. II.

Reaktionen

Bei β -Aminopropenyl-phosphoniumsalzen wurden Gleichgewichtsgemische zwischen Enamin- und Imin-Form nachgewiesen, deren Zusammensetzung von der Konstitution der RNH-Gruppe abhängt [13]. Dagegen wurde bei β -Aminopropenylsulfoniumsalzen das Auftreten der Iminform nicht beobachtet [7]. Auch bei **4h–l** und **5l** scheint die Enaminform thermodynamisch stabiler zu sein als die Iminform **7**, denn weder die ¹H- noch die ¹³C-NMR-Spektren ergaben irgendwelche Anhaltspunkte für die Imin-Isomeren **7**.

Wir hatten früher beobachtet, daß bei den Vinylendioniumsalzen **1**, **2** und **10** die zur Sulfoniumgruppe α -ständigen Protonen der Vinylengruppe wesentlich schneller gegen Deuterium ausgetauscht werden als die α -Protonen der Alkylreste der H₅C₂(H₃C)S⁺-Gruppe [11a, 14].

Wie wir jetzt fanden, ist der selektive H/D-Austausch des (S⁺-CH=)-Protons nicht auf Verbindungen mit zwei Akzeptorgruppen (wie **1**, **2** und **10**) beschränkt, vielmehr bilden auch donorsubstituierte Sulfoniumsalze wie z. B. **4a** und **h** in Deuteriumoxid die Verbindungen **8a** und **h**.

Durch Salzsäure wird **4a** zum Dihydroxyethylsulfoniumsalz **9a** hydrolysiert, das beim Erwärmen mit Methanol das Semiactal **9b** bildet.

Die Reaktion von **9a** mit Orthoameisensäuremethylester liefert das Dimethoxyethyl-sulfoniumsalz **9c**, das wir unabhängig durch Addition von Methanol an ein 2-Methoxyvinylsulfoniumsalz erhalten hatten [11a]. Die Verbindungen **7a–c** wurden als kristalline 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonate (TNBS) charakterisiert.

4h wird durch Trimethyloxonium-tetrafluoroborat am Stickstoff unter Bildung von **4a** methyliert. Mit überschüssigem Oxoniumsalz läßt sich **4a** sogar in das Bisonium-Salz **10** überführen, für das wir bereits einen ergiebigeren Syntheseweg beschrieben haben [15]. Mit Acetyl- bzw. Benzoylchlorid erhält man unter Standardbedingungen die N-acylierten Enaminosulfoniumsalze **11a** bzw. **11b**.

Die Umsetzung der Aminoverbindungen **41/51** mit Benzoylchlorid im Molverhältnis 1:1 führt hingegen nicht nur zu den erwarteten Monobenzoylderivaten, vielmehr erhält man ein nicht trennbares Gemisch aus Dibenzoylverbindung **12a**, Monobenzoylderivat **16** sowie unumgesetztem Ausgangsmaterial. Die Zweitacylierung erfolgt also überraschenderweise schneller als die erste.

Mit überschüssigem Benzoylchlorid bzw. Chlorameisensäureester liefert das **41/51**-Gemisch daher die kristallinen Diacylaminovinyl-sulfoniumsalze **12a** bzw. **12b**, wobei unabhängig vom **41/51**-Verhältnis allein das (E)-Isomer isoliert wird.

Die Äquivalenz beider Acylreste im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum schließt denkbare Strukturen wie z.B. **13** für **12a** und **b** aus.

Schon bei Raumtemp. läßt sich bei **12a** mit wäßriger Kaliumhydroxidlösung ein Benzoylrest abspalten. Das durch Extraktion mit Chloroform iso-

lierbare, ölige Reaktionsprodukt besteht laut ^1H -NMR-Spektrum aus den diastereomeren Betainen **14** und **15** im Verhältnis 3:2. Wir nehmen an, daß bei der Bildung von **12a** der zweite Acylierungsschritt über die Zwischenstufen **14** bzw. **15** erfolgt.

Zur Charakterisierung wurde das **14/15**-Gemisch mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in die auch aus **4h** synthetisierte Verbindung **11b** übergeführt. Die beiden unabhängig erhaltenen Präparate waren in jeder Hinsicht identisch.

Die Protonierung von **14/15** ergibt das (E)-konfigurierte Benzoylaminovinyl-sulfoniumsalz **16**, aus dem mit Kaliumhydroxyd wiederum ein Gemisch ungefähr gleicher Zusammensetzung von **14** und **15** erzeugt werden kann.

Die Betaine **14** und **15** lassen sich als Vinyloge der Sulfimide **17** [16] auffassen. In Analogie zur Synthese von **11b** aus **14/15** führt die Alkylierung von Sulfimiden zu N-alkylierten Aminosulfoniumsalzen [17]. Dagegen lassen sich **12**-analoge, N,N-diacylierte Aminosulfoniumsalze aus Monoacyl-Sulfimiden **17** ($R = COR'$) und Carbonsäurechloriden nicht erhalten, da sie schon bei Raumtemp. durch Pummerer-Reaktion in Diacylamine und α -Halogensulfide gespalten werden [18].

Kristalline Verbindungen des Typs **14** bzw. **15**, bei denen das C=C-Strukturelement Akzeptorgruppierungen trägt, wurden in jüngster Zeit aus Sulfimiden **17** und aktivierten Acetylenen synthe-

Tab. I. ^1H -NMR-Daten (δ -Werte, D_6 -Aceton), IR- und UV-Meßwerte der Verbindungen $\text{H}_5\text{C}_2(\text{H}_3\text{C})\text{S}^+\text{-CH}=\text{CH}^2\text{-R}$.

Nr.	R	Anion	E/Z	H ¹	H ²	H ₃ CS ⁺	+SCH ₂	CH ₃	R	³ J _{1,2} [Hz]		
4a	–N(CH ₃) ₂	BF ₄	E	4,54 d	7,37 d	2,92 s	3,27 q	1,35 t	3,1 ^a	12,5		
4b	–N(CH ₃)C ₂ H ₅	BF ₄	E	4,58 d	7,38 d	2,93 s	3,29 mc ^b	1,35 t	2,99 s	3,39 q	1,18 t	12,5
4c	–N(C ₂ H ₅) ₂	BF ₄	E	4,63 d	7,33 d	2,92 s	3,28 mc ^b	1,34 t		3,37 q	1,19 t	12,5
4d	–N(CH(CH ₃) ₂) ₂	BF ₄	E	4,76 d	7,37 d	2,95 s	3,30 mc ^b	1,35 t		3,9 mc	1,26 d	12,5
4e	Pyrrolidino-	BF ₄	E	4,45 d	7,53 d	2,92 s	3,27 mc ^b	1,35 t		3,4 mc ^c	1,97 mc	12,5
4f	Piperidino-	BF ₄	E	4,72 d	7,28 d	2,92 s	3,3 ^c	1,36 t		3,4 mc ^c	1,65 mc	12,5
4g	Morpholino-	BF ₄	E	4,82 d	7,33 d	2,94 s	3,3 ^c	1,37 t		3,7 mc ^c	3,4 mc ^c	12,5
4h	–NHCH ₃	BF ₄	E	4,68 d	7,43 dd	2,96 s	3,32 mc ^b	1,37 t		2,86 d	6,7 ^a (NH)	12,6
4i	–NHC ₂ H ₅	BF ₄	E	4,71 d	7,33 dd	2,95 s	3,3 ^c	1,37 t	3,2 ^c	1,22 t	6,8 ^a (NH)	12,6
4j	–NHCH(CH ₃) ₂	BF ₄	E	4,71 d	7,29 dd	2,95 s	3,30 mc ^b	1,37 t	3,6 ^c	1,22 d	6,7 ^a (NH)	12,6
4k	–NHC(CH ₃) ₃	BF ₄	E	4,69 d	7,34 dd	2,91 s	3,27 mc ^b	1,35 t		1,32 s	7,2 ^a (NH)	12,6
4l	–NH ₂	BF ₄	E	4,80 d	7,40 mc	2,92 s	3,25 mc ^b	1,35 t			6,4 ^a (NH ₂)	12,5
5e	Pyrrolidino-	BF ₄	Z	4,22 d	7,41 d	2,97 s	^c	1,41 t		^c		7,7
5l	–NH ₂	BF ₄	Z	4,45 d	7,33 mc	2,92 s	3,32 mc ^b	1,40 t			6,3 ^a (NH ₂)	7,0
10^d	–N(CH ₃) ₃	BF ₄	E	7,43 d	7,62 d	3,16 s	3,62 q	1,48 t			3,50 s	13,5
11a	–N(CH ₃)COCH ₃	B(C ₆ H ₅) ₄	E	5,38 d	8,10 d	2,57 s	3,02 q	1,20 t		3,05 s	2,20 s	13,5
11b	–N(CH ₃)COC ₆ H ₅	BF ₄	E	6,00 d	8,13 d	3,13 s	3,55 q	1,43 t		3,37 s	7,63 s	13,3
12a	–N(COC ₆ H ₅) ₂	BF ₄	E	6,43 d	8,23 d	3,16 s	3,60 mc ^b	1,44 t		7,3–8,0 m		14,4
12b	–N(COOC ₂ H ₅) ₂	TNBS ^e	E	6,46 d	7,90 d	3,22 s	3,63 mc ^b	1,47 t		4,43 q	1,34 t	14,3
14f	– $\overline{\text{N}}^{\ominus}\text{COC}_6\text{H}_5$	—	E	4,95 d	8,69 d	2,58 s	2,9 mc ^b	1,07 t		8,2 mc	7,4 mc	13,2
15f	– $\overline{\text{N}}^{\ominus}\text{COC}_6\text{H}_5$	—	Z	4,06 d	8,68 d	2,92 s	3,5 mc ^b	1,30 t		8,2 mc	7,4 mc	5,4
16	–NHCOC ₆ H ₅	PF ₆	E	6,22 d	^c	3,17 s	3,58 q	1,48 t	7,4–8,4 m		10,67 (NH)	14,2

IR-Daten (KBr): **4a** – PF_6 : 1625 (C=C); **4i** – BF_4 : 1615 (C=C), 3390 (NH); **4l** – $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$: 1630 (C=C), 3450 und 3350 (NH₂); **11b** – BF_4 : 1600 (C=C), 1670 (C=O); **12a** – BF_4 : 1610 (C=C), 1720 und 1685 (C=O); **16** – PF_6 : 1615 (C=C), 1680 (C=O), 3400 cm^{-1} (NH).

UV-Daten (Wasser): **4a** – BF_4 : ($c = 1,32 \cdot 10^{-5}$ mol/l) $\lambda_{\text{max}} = 250$ nm ($\log \epsilon = 4,4$);
4d – BF_4 : ($c = 1,28 \cdot 10^{-5}$ mol/l) $\lambda_{\text{max}} = 255$ nm ($\log \epsilon = 4,5$).

^a Breites Signal; ^b wegen Diastereotopie der CH_2 -Protonen aufgespalten; ^c Signal (teilweise) verdeckt; ^d in D_2O ; ^e 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonat; ^f in CDCl_3 .

tisiert [19–21]. Sie zeigen interessante präparative Eigenschaften und wurden in Anlehnung an die Grenzform B als Sulfonium-imido-ylide [21] bezeichnet. Mit **14** und **15** sind unseres Wissens erstmals Grundkörper dieses Verbindungstyps beobachtet worden.

Spektrale Daten

In Tab. I sind die ^1H -NMR-Daten der Amino-vinylsulfoniumsalze sowie einige IR- und UV-Meßwerte von repräsentativen Vertretern zusammengefaßt. Die ^{13}C -NMR-Spektren werden im Zusammenhang mit Untersuchungen über das dynamische und konformative Verhalten der Verbindungen **4** in der nachstehenden Arbeit [9] diskutiert.

Die olefinischen Protonen H^1 bzw. H^2 der Verbindungen **4a–g** erscheinen als Dubletts im Bereich von $\delta = 4,45\text{–}4,85$ bzw. $7,28\text{–}7,53$. Sie zeigen ähn-

liche Signallagen wie die entsprechenden Protonen von β -Aminoacrylsäureestern [22]. Die Kopplungskonstanten $^3J_{\text{trans}} = 12,5$ Hz bzw. $^3J_{\text{cis}} = 7,7$ Hz gestatten die eindeutige Unterscheidung der Stereoisomeren. Die anhand der Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektren zu beobachtende behinderte Rotation [9] um die $\text{CH}^2\text{-N}$ -Bindung gibt sich bei **4a** und **b** in den bei Raumtemp. gemessenen ^1H -NMR-Spektren durch eine Verbreiterung der $\text{H}_3\text{C-N}$ -Signale zu erkennen. In den Spektren von **4k–h** in Deuteroaceton tritt das H^2 -Signal durch Kopplung mit H^1 und dem NH-Proton als Doppel-dublett auf. $^3J_{\text{H}^2, \text{NH}}$ nimmt in der Reihe **4h** $< \text{i} < \text{j} < \text{k}$ von 7,5 auf 13,0 Hz zu (Diskussion vgl. [9]).

In Deuteriumoxid bei Raumtemp. tauschen die NH-Protonen der Verbindungen **4h–l** rasch, die H^1 -Protonen der Verbindungen **4** im Verlauf von mehreren Tagen aus (s. oben).

Nach Beendigung der H/D-Austauschprozesse zeigen die Spektren von **4** im Bereich der olefinischen Protonen nur noch das durch $^3J_{H,D}$ verbreiterte Signal von H^2 .

Der Vergleich von **4a** mit **10** zeigt, daß der Ersatz der $(H_3C)_2N$ -Gruppe durch die $(H_3C)_3N^+$ -Gruppierung eine Tieffeldverschiebung der H^1 - bzw. H^2 -Signale um 2,89 bzw. 0,25 ppm bewirkt.

Die bei **11a** im Vergleich zu **11b** und **16** stark unterschiedlichen Signallagen für die $H_5C_2(H_3C)S^+$ -Gruppe und für das H^1 -Proton sind auf die unterschiedlichen Gegenionen zurückzuführen. Das Tetraphenylborat-anion ist wegen seiner abschirmenden Eigenschaften – insbesondere für die α -Protonen zum Onium-Zentrum – als NMR-Verschiebungsreagens für Oniumsalze vorgeschlagen worden [23, 24].

Die in Tab. I aufgeführten IR- und UV-Daten bestätigen die Strukturen. Im Einklang mit Ergebnissen bei cyclischen Enaminosulfoniumsalzen [2], ist der molare Extinktionskoeffizient von **4a** und **d** konzentrationsabhängig, er nimmt mit abnehmender Konz. geringfügig zu.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden mit dem Gerät Büchi SMP 20 gemessen.

NMR-Spektren: Als interner Standard in Deuteriumoxid diente Natriumtrimethylsilylpropansulfonat, in allen anderen Fällen wurde Tetramethylsilan angewandt.

Geräte: ^1H -NMR (60 MHz): Varian A 60 und Varian anaspect EM 360. ^{13}C -NMR (22,63 MHz): Bruker HX-90/15. UV: Shimadzu UV-210 A. IR: Perkin-Elmer Modell 21.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Enaminosulfoniumsalze **4a-k**

10 mmol **1** oder **2** in 100 ml wasserfreiem Aceton werden bei Raumtemp. mit einer frisch bereiteten Lösung von 20 mmol Amin **3** in 20 ml Aceton versetzt. Die gelbe Lösung wird 10 min bei Raumtemp. gerührt, danach wird das Lösungsmittel entfernt (Rotationsverdampfer, Badtemp. 40 °C) und wie angegeben aufgearbeitet.

Aufarbeitung A

Der Rückstand wird in 100 ml Dichlormethan aufgenommen, von dem in einigen Fällen (**4a**, **4h**) sich abscheidenden Ammoniumsalz **6** wird abfiltriert. Die Dichlormethan-Lösung wird zweimal mit Wasser extrahiert, die organische Phase getrocknet (Na_2SO_4) und das Lösungsmittel entfernt.

Aufarbeitung B

Der Rückstand wird mit 50 ml Dichlormethan behandelt und vom abgeschiedenen Salz **6** abfiltriert. Das Filtrat wird auf 20 ml eingengt, gekühlt und erneut filtriert. Dann wird das restliche Lösungsmittel abdestilliert.

Die nach A oder B erhaltenen Tetrafluoroborate **4** werden – soweit sie kristallin anfallen – durch Kristallisation gereinigt. Aus konz., wäbr. Lösungen der öligen Produkte lassen sich mit Natriumtetraphenylborat bzw. Ammoniumhexafluorophosphat die kristallinen Tetraphenylborate bzw. Hexafluorophosphate ausfällen.

Ausbeuten, Schmp. und Analysenwerte s. Tab. II. ^1H -NMR s. Tab. I. ^{13}C -NMR vgl. [9].

(*E*)- und (*Z*)-(2-Aminovinyl)ethylmethylsulfonium-tetrafluoroborat (**4l**) und (**5l**)

a) Hauptkomponente **5l**

Eine Lösung von 1,50 g (4,26 mmol) **1** in 5 ml wasserfreiem Acetonitril wurde mit 8,50 ml einer frisch bereiteten 1 M-Lösung von Ammoniak in Acetonitril (NH_3 -Gehalt titrimetrisch bestimmt) bei Raumtemp. versetzt. Die gelbe Reaktionsmischung trübt sich durch ausfallendes **6l**. Nach 3 min wurde das Lösungsmittel entfernt (Rotationsverdampfer, Badtemp. 40 °C), der Rückstand mit 5 ml wasserfreiem Aceton versetzt und vom unlöslichen **6l** abfiltriert. Das Filtrat liefert nach Entfernen des Lösungsmittels 0,85 g (97%) eines gelben Öls, das laut ^1H -NMR-Spektrum aus 85% **5l** und 15% **4l** besteht.

b) Hauptkomponente **4l**

Durch eine Lösung von 20,0 g (56,8 mmol) **1** in 200 ml Acetonitril wurde bei Raumtemp. 1 h ein langsamer Ammoniakstrom eingeleitet. Die Aufarbeitung analog a) lieferte 10,8 g (92%) eines gelben Öls, das laut ^1H -NMR-Spektrum ein Gemisch aus 93% **4l** und 7% **5l** darstellte.

^1H -NMR s. Tab. I. ^{13}C -NMR vgl. [9].

Tetraphenylborat des (*E*)-Isomers (**4l**)

Ausb. 94%; Schmp. 142 °C (Zers., aus Aceton/Ether).

$(C_5H_{12}NS)C_{24}H_{20}B$ (437,5)

Ber. C 79,62 H 7,37 N 3,20,

Gef. C 79,35 H 7,56 N 3,12.

IR s. Tab. I.

Hydrolyse von **4a**

(2,2-Dihydroxyethyl)ethylmethylsulfonium-2,4,6-trinitrobenzolsulfonat (**9a**)

2,50 g (10,7 mmol) **4a** wurden in 30 ml konz. Salzsäure gelöst. Nach 30 min bei Raumtemp. wurde die klare Lösung mit wäbr. Trinitrobenzolsulfonsäure-Lösung versetzt. Dreimalige Umkristallisation des Niederschlags aus Wasser ergaben 1,54 g

Tab. II. Enaminosulfoniumsalze **4a-k**.

Nr.	Anion	vinyl]ethylmethylsulfonium-Salz	Aufarbeitung	Ausb. [%]		Zers.-P. [°C]	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse [%]		
				a)	b)			C	H	N
4a	BF ₄	(E)-[2-(Dimethyl-amino)]	A	90	—	69–70	(C ₇ H ₁₆ NS)BF ₄ (233,1)	Ber. 36,07	6,93	6,01
								Gef. 36,07	7,21	5,95
4a	PF ₆	(E)-[2-(Dimethyl-amino)]	A	(75)	85	52–53	(C ₇ H ₁₆ NS)PF ₆ (291,3)	Ber. 28,87	5,55	4,81
								Gef. 28,88	5,47	4,82
4b	PF ₆	(E)-[2-(Ethylmethyl-amino)]	A	(95)	75	75–76	(C ₈ H ₁₈ NS)PF ₆ (305,3)	Ber. 31,48	5,94	4,59
								Gef. 31,50	6,00	4,63
4c	PF ₆	(E)-[2-(Diethyl-amino)]	A	(95)	90	51–52	(C ₉ H ₂₀ NS)PF ₆ (319,3)	Ber. 33,85	6,33	4,39
								Gef. 34,02	6,38	4,24
4d	BF ₄	(E)-[2-(Diisopropyl-amino)]	A	90(88) ^c	—	73–74	(C ₁₁ H ₂₄ NS)BF ₄ (289,2)	Ber. 45,68	8,38	4,84
								Gef. 45,69	8,52	4,96
4d	PF ₆	(E)-[2-(Diisopropyl-amino)]	A		95	119	(C ₁₁ H ₂₄ NS)PF ₆ (347,4)	Ber. 38,04	6,96	4,03
								Gef. 38,17	6,75	3,91
4e	PF ₆	(E)-[2-(Pyrrolidino)]	A	(90)	85	115–116	(C ₉ H ₁₈ NS)PF ₆ (317,3)	Ber. 34,07	5,73	4,41
								Gef. 33,89	5,45	4,31
4f	PF ₆	(E)-[2-(Piperidino)]	A	(95)(90) ^c	80	116–117	(C ₁₀ H ₂₀ NS)PF ₆ (331,3)	Ber. 36,25	6,09	4,23
								Gef. 36,55	5,93	4,10
4g	PF ₆	(E)-[2-(Morpholino)]	B	(93)	75	98–99	(C ₉ H ₁₈ NOS)PF ₆ (333,3)	Ber. 32,44	5,44	4,20
								Gef. 32,19	5,30	4,07
4h	B(C ₆ H ₅) ₄	(E)-[2-(Methylamino)]	A	(72)	85	162–164	(C ₆ H ₁₄ NS)C ₂₄ H ₂₀ B (451,5)	Ber. 79,81	7,59	3,10
								Gef. 79,55	7,55	3,01
4i	B(C ₆ H ₅) ₄	(E)-[2-(Ethylamino)]	A	(89)	85	100–101	(C ₇ H ₁₆ NS)C ₂₄ H ₂₀ B (465,5)	Ber. 79,98	7,80	3,01
								Gef. 79,77	7,82	2,91
4j	BF ₄	(E)-[2-(Isopropyl-amino)]	A	80	—	75–76	(C ₈ H ₁₈ NS)BF ₄ (247,1)	Ber. 38,88	7,33	5,67
								Gef. 38,73	7,00	5,63
4j	B(C ₆ H ₅) ₄	(E)-[2-(Isopropyl-amino)]	A	(95) ^c	86	125–126	(C ₈ H ₁₈ NS)C ₂₄ H ₂₀ B (479,5)	Ber. 80,15	7,99	2,92
								Gef. 79,71	7,69	2,84
4k	B(C ₆ H ₅) ₄	(E)-[2-(<i>tert</i> -Butyl-amino)]	A	(88)	77	119–120	(C ₉ H ₂₀ NS)C ₂₄ H ₂₀ B (493,6)	Ber. 80,31	8,17	2,84
								Gef. 80,03	8,02	2,70

^a Ausbeute an Tetrafluoroborat, Werte in Klammern sind Rohausbeuten; ^b Ausbeute an umkristallisiertem Produkt bez. auf Tetrafluoroborat; ^c aus **2** synthetisiert.

(33%) **9a**, als gelbe Kristalle vom Schmp. 151 °C (Zers.).

¹H-NMR (D₆-Aceton/D₆-DMSO): δ = 1,44 t und 3,48 q (CH₃–CH₂S⁺), 3,00 s (CH₃S⁺), 3,50 d und 5,42 t (+SCH₂–CH), 5,3 (breit, OH). ¹³C-NMR (D₆-DMSO): δ_c = 8,19 und 35,81 (CH₃–CH₂S⁺), 22,42 (CH₃S⁺), 47,31 und 85,79 (+SCH₂–CH).

(C₅H₁₃O₂S)C₆H₂N₃O₉S (429,4)

Ber. C 30,77 H 3,52 N 9,79,
Gef. C 30,80 H 3,37 N 10,25.

(2-Hydroxy-2-methoxyethyl)ethylmethylsulfonium-2.4.6-trinitrobenzolsulfonat (**9b**)

Die Umkristallisation von 0,20 g (0,46 mmol) **9a** aus Methanol lieferte 0,20 g (97%) **9b** vom Schmp. 148–149 °C (Zers.).

¹H-NMR (D₆-Aceton/D₆-DMSO): δ = 1,49 t und 3,54 q (CH₃–CH₂S⁺), 3,06 s (CH₃S⁺), 3,63 d und 5,41 t (+SCH₂–CH), 3,38 s (CH₃O), 5,65 (breit, OH). ¹³C-NMR (D₆-DMSO): δ_c = 8,19 und 35,88 (CH₃–CH₂S⁺), 22,61 (CH₃S⁺), 45,46 und 92,48 (+SCH₂–CH), 54,07 (CH₃O).

(C₆H₁₅O₂S)C₆H₂N₃O₉S (443,4)

Ber. C 32,51 H 3,86 N 9,48,
Gef. C 32,41 H 3,73 N 9,76.

(2,2-Dimethoxyethyl)ethylmethylsulfonium-2.4.6-trinitrobenzolsulfonat (**9c**)

0,20 g (0,46 mmol) **9a** und 0,24 ml (2,20 mmol) Orthoameisensäuretrimethylester wurden in 1,50 ml wasserfreiem Methanol nach Zusatz von wenig Trinitrobenzolsulfonsäure 3 h auf 60 °C erwärmt. Nach 10 h bei Raumtemp. wurde die gelbe Lösung bis zur vollständigen Fällung mit Ether versetzt. Die Kristallisation aus Aceton/Ether lieferte 0,20 g (95%) **9c** vom Schmp. 91–92 °C.

¹H-NMR (D₆-Aceton): δ = 1,51 t und 3,60 q (CH₃–CH₂S⁺), 3,09 s (CH₃S⁺), 3,74 d und 4,98 t (+SCH₂–CH), 3,47 s (CH₃O).

(C₇H₁₇O₂S)C₆H₂N₃O₉S (457,4)

Ber. C 34,13 H 4,19 N 9,19,
Gef. C 33,89 H 4,10 N 9,00.

Alkylierungsreaktionen

(*E*)-(2-(Dimethylamino)vinyl)ethylmethylsulfonium-tetrafluoroborat (**4a**) durch Methylierung von **4h**

0,88 g (4,0 mmol) **4h** und 1,38 g (9,3 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in 10 ml Dichlormethan wurden 10 h erwärmt (Badtemp. 50 °C). Nach 2 d bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 20 ml Wasser gelöst und die Lösung mit Natriumhydrogencarbonat auf pH ≈ 8 eingestellt. Die wäßr. Phase wurde dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen lieferten nach Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Ethanol 0,23 g (25%) **4a** vom Schmp. 68–70 °C. Das erhaltene Produkt war mit der aus **1** und **3a** synthetisierten Verbindung in jeder Hinsicht identisch (Misch-Schmp. 68–70 °C).

(*E*)-*N*-(2-(Ethylmethylsulfonio)vinyl)-*N,N,N*-trimethylammoniumbisheptafluorophosphat (**10**)

1,00 g (4,3 mmol) **4a** und 2,00 g (13,5 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in 15 ml Dichlormethan wurden 15 h erwärmt (Badtemp. 50 °C). Nach 2 d bei Raumtemp. wurde der abgeschiedene Niederschlag filtriert, in 10 ml Wasser gelöst und die Lösung mit NaHCO₃ auf pH ≈ 7,5 eingestellt. Nach mehrmaliger Extraktion mit Dichlormethan wurde die wäßr. Phase auf 5 ml eingengt und aus ihr mit Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung 0,75 g (39%) farblose Kristalle vom Schmp. 228–231 °C (Zers., aus Methanol) gefällt.

¹H-NMR s. Tab. I.

(C₈H₁₉NS)P₂F₁₂ (451,2)

Ber. C 21,29 H 4,24 N 3,10,
Gef. C 21,41 H 4,20 N 3,44.

Acylierungsreaktionen

(*E*)-(2-(*N*-Acetyl-*N*-methylamino)vinyl)ethylmethylsulfoniumtetraphenylborat (**11a**)

Zu einer Lösung von 1,20 g (5,5 mmol) **4h** und 0,84 ml (6,0 mmol) Triethylamin in 10 ml Aceton wurden 0,71 ml (10 mmol) Acetylchlorid gegeben und das Reaktionsgemisch 4 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde das abgeschiedene Ammoniumsalz abfiltriert und aus dem Filtrat mit Ether das Tetrafluoroborat von **11a** als Öl (1,00 g, 70%) gefällt. Durch Austausch des Anions und Umkristallisation aus Methanol wurde das Tetraphenylborat (1,41 g, 75%) in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 169–170 °C (Zers.) gewonnen.

¹H-NMR s. Tab. I.

(C₈H₁₆NOS)C₂₄H₂₀B (493,5)

Ber. C 77,88 H 7,35 N 2,84,
Gef. C 77,67 H 7,38 N 2,95.

(*E*)-(2-(*N*-Benzoyl-*N*-methylamino)vinyl)ethylmethylsulfoniumtetrafluoroborat (**11b**)

a) aus **4h**

Analog der Darstellung von **11a** ergaben 1,00 g (4,6 mmol) **4h** und 0,64 ml (4,6 mmol) Triethylamin mit 0,80 ml (6,9 mmol) Benzoylchlorid nach Umkristallisation aus *n*-Butanol 0,75 g (50%) **11b**.

b) aus **14/15**

Eine Lösung von 0,50 g (2,3 mmol) eines **14/15**-Gemisches in 10 ml Dichlormethan wurde mit 0,33 g (2,2 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat 10 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand zu farblosen Kristallen (0,60 g, 82%) vom Schmp. 118 °C umkristallisiert. Die nach a) und b) erhaltenen Produkte waren in jeder Hinsicht identisch.

¹H-NMR und IR s. Tab. I.

(C₁₃H₁₈NOS)BF₄ (323,2)

Ber. C 48,32 H 5,61 N 4,33,
Gef. C 48,43 H 5,93 N 4,26.

(*E*)-(2-(*N,N*-Dibenzoylamino)vinyl)ethylmethylsulfoniumtetrafluoroborat (**12a**)

7,00 g (34,1 mmol) eines **41/51**-Gemisches und 11,9 ml (85,3 mmol) Triethylamin in 100 ml Aceton wurden bei Raumtemp. mit 11,9 ml (102,5 mmol) Benzoylchlorid versetzt und 6 h gerührt. Vom abgeschiedenen Triethylaminhydrochlorid wurde abfiltriert und aus dem Filtrat mit Ether ein Öl gefällt, das beim Anreiben mit Wasser kristallisierte. Durch Kristallisation aus Ethanol wurden 10,32 g (73%) farblose Kristalle vom Schmp. 153–154 °C (Zers.) gewonnen.

¹H-NMR und IR s. Tab. I.

¹³C-NMR (D₆-DMSO): δ_c = 8,45 und 38,93 (CH₃-CH₂S⁺), 26,06 (CH₃S⁺), 99,76 (+S-CH=), 142,39 (N-CH=), 170,73 (C=O), 133,82, 132,71, 129,27 und 129,01 (C₆H₅).

(C₁₉H₂₀NO₂S)BF₄ (416,3)

Ber. C 55,22 H 4,88 N 3,39,
Gef. C 54,92 H 4,99 N 3,41.

(*E*)-(2-(*N,N*-Diethoxycarbonylamino)vinyl)ethylmethylsulfonium-2,4,6-trinitrobenzolsulfonat (**12b**)

3,00 g (14,6 mmol) eines **41/51**-Gemisches und 4,10 ml (29,4 mmol) Triethylamin in 30 ml Aceton wurden mit 2,90 g (30,5 mmol) Chlorameisensäure-ester versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 25 ml Wasser aufgenommen. Durch Extraktion der wäßr. Lösung mit Dichlormethan wurde das Tetrafluoroborat von **12b** (3,02 g, 60%) als Öl gewonnen, das in das kristalline Trinitrobenzolsulfonat übergeführt wurde. Die Umkristallisation aus Ethanol ergibt gelbe Kristalle (Ausb. 84% bez. auf das Tetrafluoroborat), die ab 130 °C sintern.

^1H -NMR s. Tab. I.

$(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NO}_4\text{S})\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9\text{S}$ (554,5)

Ber. C 36,82 H 4,00 N 10,10,

Gef. C 36,68 H 3,85 N 10,35.

(*E*)- und (*Z*)-Ethylmethylsulfonium(2-(*N*-benzoylimino)ethylid) (14) und (15)

a) aus 12a

0,73 g (1,8 mmol) 12a wurden in 10 ml Wasser suspendiert und mit 0,40 g (7,1 mmol) Kaliumhydroxid versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde die entstandene gelbe Lösung mehrmals mit Chloroform extrahiert. Aus den vereinigten organischen Phasen wurden 0,25 g (64%) eines gelben Öls isoliert, das laut ^1H -NMR-Spektrum (vgl. Tab. I) aus einem 3 : 2-Gemisch aus 14 und 15 bestand.

b) aus 16

0,40 g (1,1 mmol) 16 in 5 ml Wasser und 0,30 g (5,4 mmol) Kaliumhydroxid ergaben nach 5 min

eine gelbe Lösung, deren Behandlung wie oben beschrieben 0,19 g (79%) eines Gemisches aus 14 und 15 im ungefähren Verhältnis von 3 : 2 ergab.

(*E*)-(2-(*N*-Benzoylamino)vinyl)ethylmethylsulfonium-hexafluorophosphat (16)

Eine gerührte Suspension von 5,00 g (12,1 mmol) 12a in 30 ml Wasser wurde mit 1,50 g (37,5 mmol) Natriumhydroxid versetzt. Nach 3 h bei Raumtemp. wurde die entstandene Lösung mit HCl neutralisiert und 16 durch Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung gefällt. Nach Umkristallisation aus Ethanol blieben 2,98 g (67%) farblose Kristalle vom Schmp. 170–171 °C (Zers.).

^1H -NMR s. Tab. I. ^{13}C -NMR vgl. [9].

$(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NOS})\text{PF}_6$ (367,3)

Ber. C 39,24 H 4,39 N 3,81,

Gef. C 39,22 H 4,45 N 4,13.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] E. Vilsmaier, W. Sprügel und K. Gagel, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2475.
[2] E. Vilsmaier und W. Tröger, *Angew. Chem.* **91**, 860 (1979).
[3] E. Vilsmaier und C. M. Klein, *Angew. Chem.* **91**, 861 (1979).
[4] V. Kral und Z. Arnold, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **43**, 1248 (1978).
[5] T. Severin und I. Bräutigam, *Chem. Ber.* **112**, 3007 (1979).
[6] a) E. Vilsmaier und W. Tröger, *Synthesis* **1980**, 466;
b) E. Vilsmaier, W. Tröger, W. Sprügel und K. Gagel, *Chem. Ber.* **112**, 2997 (1979).
[7] J. W. Batty, P. D. Howes und C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1973**, 59.
[8] K. Hirai, H. Sugimoto und T. Ishiba, *Tetrahedron* **33**, 1595 (1977).
[9] J. Firl, H. Braun, A. Amann und R. Barnert, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1406 (1980).
[10] H. Braun und A. Amann, *Angew. Chem.* **87**, 773 (1975).
[11] a) H. Braun und A. Amann, *Angew. Chem.* **87**, 775 (1975);
b) H. Braun und A. Amann, Veröffentlichung in Vorbereitung.
[12] Zusammenfassungen: a) S. J. Miller, *Tetrahedron* **33**, 1211 (1977);
b) F. Texier, O. Henri-Rousseau und J. Bourgois, *Bull. Soc. Chim. Fr. Pt. 2*, **1979**, 86;
c) G. Modena, *Acc. Chem. Res.* **4**, 73 (1971).
[13] E. Schweizer, S. De Voe Goff und W. Murray, *J. Org. Chem.* **42**, 200 (1977).
[14] H. Braun und A. Amann, *Angew. Chem.* **89**, 489 (1977).
[15] H. Braun, A. Amann und M. Richter, *Angew. Chem.* **89**, 488 (1977).
[16] Zusammenfassung: T. L. Gilchrist und C. J. Moody, *Chem. Rev.* **77**, 409 (1977).
[17] a) C. R. Johnson und J. J. Rigau, *J. Org. Chem.* **33**, 4340 (1968);
b) D. Darwish und S. K. Datta, *Tetrahedron* **30**, 1155 (1974);
c) B.-K. Bandlish, A. G. Padilla und H. J. Shine, *J. Org. Chem.* **40**, 2590 (1975);
d) J. A. Franz und J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 583 (1975).
[18] H. Kise, G. F. Whitfield und D. Swern, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4839.
[19] Y. Hayashi, Y. Iwagami, A. Kadoi, T. Shono und D. Swern, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1071.
[20] Y. Tamura, H. Matsushima, M. Ikeda und K. Sumoto, *Tetrahedron* **32**, 431 (1976).
[21] P. Barraclough, M. Edwards, T. Gilchrist und C. Harris, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1976**, 716.
[22] R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl und H. Huber, *Chem. Ber.* **99**, 2526 (1966).
[23] G. Schiemenz und H. Hansen, *Angew. Chem.* **85**, 404 (1973).
[24] G. Schiemenz, *Tetrahedron* **29**, 741 (1973).