

100. Reaktionen von 2- und 3-phenylsubstituierten Alkylalkyliden-iminium-Ionen in der Gasphase

5. Mitteilung über stossinduzierte Fragmentierungen von felddesorbierten Kationen¹⁾

von Matthias Fischer und Hans Jürgen Veith

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule,
Petersenstrasse 22, D-6100 Darmstadt

(5. III. 81)

Reactions of 2- and 3-Phenyl Substituted Alkylalkylidene Iminium Ions in the Gas Phase

Summary

The collision-induced fragmentations of 2- and 3-phenyl substituted alkylalkylidene iminium ions are reported. Besides the homolytic cleavage of the aza-allyl bond a nucleophilic attack of the unsubstituted phenyl group at the iminium function is observed in the gas phase, yielding carbonium ions such as cyclopropan-spirobenzenium (3), indanylium (10) and indenylium ions (11).

Einleitung. - Die besondere Bedeutung von Iminium-Salzen in vielen Reaktionen der organischen Chemie ist seit langem bekannt. Einen umfassenden Überblick über Herstellung und Verwendbarkeit sowie über physikalische Eigenschaften der Iminium-Salze gibt eine in den letzten Jahren erschienene Monographie [2]. Zur Strukturaufklärung von Iminium-Salzen sind hauptsächlich die UV-, IR- und NMR.-Spektroskopien geeignet, während massenspektrometrische Untersuchungen von den intakten Salzkationen an der Nichtflüchtigkeit dieser Verbindungsklasse scheitern. Die Überführung von unveränderten Iminium-Ionen aus den Salzen in die Gasphase gelingt jedoch mit Hilfe der Felddesorptions (FD.)-Methode [3], und eine dem Ionenbildungsprozess nachfolgende Stossaktivierung (CA.)²⁾ führt zu Fragmentierungen der Salzkationen, aus denen strukturanalytische Aussagen gewonnen werden [4]. Darüber hinaus stellt die FD./CA.-Massenspektrometrie die Methode der Wahl für Studien der Reaktivität von «closed shell»-Ionen in der Gasphase dar, da sie die zur Zeit einzige verfügbare Methode für Untersuchungen von Kationen in der Gasphase ist, bei der die Ionenstrukturen durch die Synthese der entsprechenden Salze definiert sind.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die stossinduzierten Fragmentierungen von 2- und 3-phenylsubstituierten Alkylalkylideniminium-Ionen

¹⁾ 4. Mitt. s. [1].

²⁾ CA. = Collision Activation.

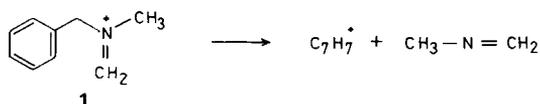
und insbesondere über die intramolekularen Wechselwirkungen der Phenyl-Gruppe mit der Iminium-Funktion.

Darstellung der Verbindungen und Durchführung der Messungen. - Die mit der FD./CA.-Methode untersuchten Iminium-Ionen wurden aus den entsprechenden Iminium-Salzen erzeugt. Diese wurden nach *Zincke & Würker* durch Kondensation von Aldehyden mit Dialkylammonium-Salzen hergestellt [5] und mit komplexen Anionen wie Tetrafluorborat- oder Perchlorat-Anionen stabilisiert [6]. Methylideniminium-Salze entstanden durch Umsetzung des Dialkylammonium-Salzes mit Formaldehyd. Zur Identifizierung der Iminium-Salze wurden die IR-, NMR.- und FD.-Massenspektren herangezogen.

Für die Desorption der Iminium-Ionen wurden 10 μm dicke, unbehandelte Wolfram-Drähte als Emitter eingesetzt, mit denen genügend hohe Feldstärken erreicht werden, um Salzkationen in die Gasphase überzuführen [7]. Apparativer Aufbau und Durchführung der FD./CA.-Messungen mit Hilfe der «linked-scan»-Technik wurden an anderer Stelle beschrieben [8].

Ergebnisse und Diskussion. - Kürzlich berichteten wir über den monomolekularen Zerfall des *N*-Benzyl-*N*-methyl-methylideniminium-Ions (**1**) in der Gasphase [1]. Die Heterolyse der N,C_{Benzyl}-Bindung stellt die Hauptfragmentierung von **1** dar, wobei *N*-Methylmethylidenimin und C₇H₇⁺-Ionen gebildet werden (*Schema 1*). Inwieweit die C₇H₇⁺-Ionen als Tropylium- oder Benzylum-Ionen oder

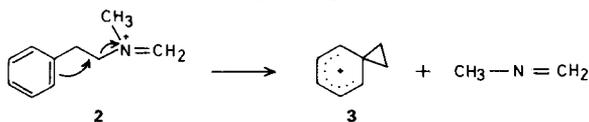
Schema 1



als Gemisch der beiden Isomeren vorliegen, konnte aus messtechnischen Gründen nicht untersucht werden³⁾. Eine vergleichbare Heterolyse einer N,C-Bindung, verbunden mit einer Ladungsübertragung vom N-Atom zum aromatischen System, wurde auch bei FD./CA.-Untersuchungen von benzylsubstituierten quaternären Ammonium-Ionen beobachtet [8]; hingegen werden Alkyl-Substituenten ausschliesslich als Alkan oder Alkyl-Radikal eliminiert [10].

Beim *N*-Methyl-*N*-(2-phenyläthyl)-methylideniminium-Ion (**2**) tritt eine homobenzylische Heterolyse der N,C-Bindung als Hauptfragmentierung ein [4]. Unter anchimerer Beteiligung des Phenylrestes wird die Bildung eines Cyclopropanspiropenzenium-Ions (**3**) formuliert (*Schema 2*). Dieser Fragmentierungsweg wurde schon von *Richter & Vetter* für den Sekundärzerfall der nach Elektronenstossanregung aus dem Molekularion des 2,2'-Diphenyl-diäthylamins durch eine α -Spaltung

Schema 2



³⁾ Zum C₇H₇⁺-Problem vgl. [9] und die dort zitierte Literatur.

Tabelle. Massenverschiebungen und Intensitätsangaben für die Hauptfragment-Ionen aus isotoopenmarkierten *N*-Methyl-*N*-(2-phenyläthyl)-methylideniminium-Ionen^{a)}

	$-\text{CH}_3-\text{N}=\text{CH}_2$ <i>m/z</i> (rel.-%)	C_7H_7^+ <i>m/z</i> (rel.-%)	$-\text{C}_7\text{H}_7^+$ <i>m/z</i> (rel.-%)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{+}{\text{N}}}=\text{CH}_2$ (2)	105 (100)	91 (34)	57 (28)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CD}_3}{\underset{+}{\text{N}}}=\text{CH}_2$ (2a)	105 (100)	91 (34)	60 (30)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CD}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{+}{\text{N}}}=\text{CH}_2$ (2b)	107 (100)	91 (22) 92 (6) 93 (2)	59 (28)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{+}{\text{N}}}=\text{CD}_2$ (2c)	105 (100) 106 (17) 107 (34)	91 (28) 92 (3) 93 (12)	59 (29)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{+}{\text{N}}}=\text{}^{13}\text{CH}_2$ (2d)	105 (100) 106 (26)	91 (29) 92 (8)	58 (25)

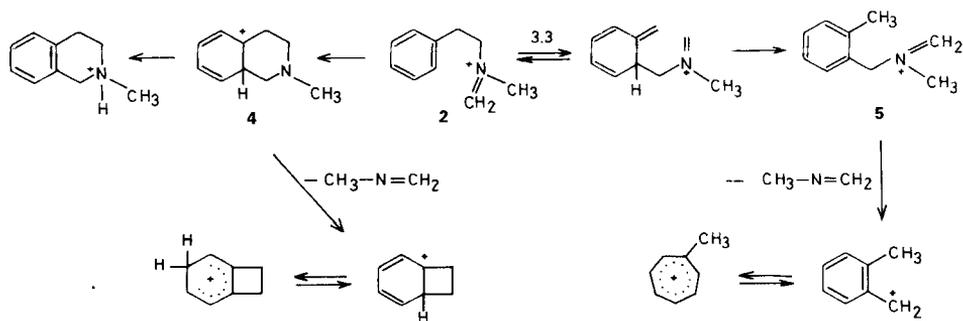
^{a)} Die vollständigen FD./CA.-Massenspektren sind im exper. Teil aufgeführt.

erzeugten *N*-(2-Phenyläthyl)-methylideniminium-Ionen [11], aber auch für den stossinduzierten Zerfall des *N,N,N*-Trimethyl-*N*-(2-phenyläthyl)-ammonium-Ions [8] postuliert.

D- und ¹³C-Markierungen am Ion **2** zeigen, dass zu dem im *Schema 2* formulierten Reaktionsweg noch mindestens eine Alternativreaktion für die Eliminierung von Methylmethylidenimin existiert, da die CH₂-Iminiumgruppe zu ca. 30% an der Bildung der C₈H₇⁺-Ionen (*m/z* 105) beteiligt ist (*Tabelle*). Dieser Befund weist auf eine intramolekulare Aminomethylierung am Aromaten hin, bei der zunächst ein 8a-protoniertes *N*-Methyl-tetrahydroisochinolin (**4**) entsteht, das nach H-Verschiebung in ein stabiles *N*-Methyl-tetrahydroisochinolin-ammonium-Ion übergeht oder sich unter (CH₃-N=CH₂)-Verlust zu Benzocyclobuten (*m/z* 105) fragmentiert (*Schema 3*). Während Aminomethylierungen mit Methylideniminium-Ionen in Lösung nur an hydroxy-, alkoxy- oder dimethylamino-substituierten Aromaten gelingen [6], besitzt der Phenylkern bei Gasphasenreaktionen offensichtlich eine genügend hohe Nucleophilie, um eine Methylideniminium-Gruppe anzugreifen.

Als Konkurrenz- oder Alternativreaktion zu dem genannten Reaktionsverlauf, die auch mit den Markierungsexperimenten im Einklang steht, wird eine 2-Aza-Cope-Umlagerung [12] des Methylideniminium-Ions **2** formuliert, die nach einer H-Verschiebung das Ion **5** ergibt. Analog dem benzyl-substituierten Iminium-Ion **1** führt die benzyliche Heterolyse von **5** zur Bildung von C₈H₇⁺-Ionen, denen die Struktur eines Methylbenzylum- oder Methyltropylium-Ions zugeordnet wird (*Schema 3*). Die Existenz der hier wiedergegebenen Ionenstrukturen wird durch eine CA.-Studie von elektronenstoss erzeugten C₈H₇⁺-Ionen belegt, in der der Beweis

Schema 3

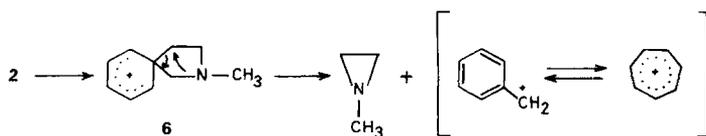


für 13 stabile Ionenstrukturen von $C_8H_9^+$ -Ionen erbracht wurde [13]. Die für $C_8H_9^+$ -Ionen charakteristischen Folgeprodukte werden auch im FD./CA.-Spektrum von **2** beobachtet, können aber aus messtechnischen Gründen bei FD./CA.-Untersuchungen nicht zur eindeutigen Zuordnung der Carbenium-Ionenstrukturen herangezogen werden.

Im Gegensatz zu den stossinduzierten Fragmentierungen des feldesorbiierten Salzkations **2** tritt bei dessen Elektronenstoss-Fragmentierung ausschliesslich die zum Cyclopropenspirobenzenium-Ion (**3**, *Schema 2*) führende S_N1 -artige Reaktion [14] auf; die Methylidengruppe wird quantitativ mit der $CH_3-N=CH_2$ -Molekel eliminiert [11]. Da bei der Stossaktivierung höhere Anregungsenergien auf ein Ion übertragen werden, als sie ihm für Sekundärfragmentierungen nach Elektronenstoss-Anregung normalerweise zur Verfügung stehen, werden die zusätzlich auftretenden Zerfallswege von **2** unter CA.-Bedingungen verständlich. Die Bildung der $C_8H_9^+$ -Ionen über die Ionenstrukturen **4** und **5** beansprucht höhere Aktivierungsenergien als die Heterolyse, die das Ion **2** in das Ion **3** überführt. Dies wird durch die Produkt-Ionen-Ausbeute (30% nach der energetisch anspruchsvolleren Reaktion) bestätigt.

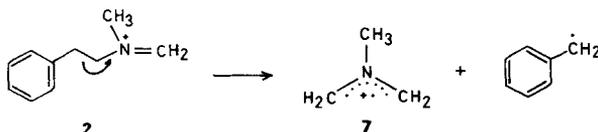
Neben $C_8H_9^+$ -Ionen treten noch weitere Carbenium-Ionen, nämlich $C_7H_7^+$, als Zerfallsprodukte von **2** auf. Die in der *Tabelle* angegebenen Isotopen-Einbauraten zeigen, dass der Verlust von C_3H_7N aus dem Ion **2** bevorzugt durch eine heterolytische Benzyl-Abspaltung eintritt, dass aber auch hier teilweise der Einbau der CH_2 -Iminiumgruppe beobachtet wird. In Übereinstimmung damit steht die in *Schema 4* gezeigte Reaktionsfolge, bei der das Ausgangs-Ion **2** zunächst in das bicyclische Carbenium-Ion **6** übergeht, aus dem unter Verlust von C_3H_7N (vermutlich *N*-Methyl-aziridin) Benzylum- und/oder Tropylium-Ionen gebildet werden.

Schema 4



Das 2-Aza-allyl-Ion **7** wird als einziges ladungstragendes, N-haltiges Zerfallsprodukt aus **2** in relevanter Ausbeute gebildet. Die in *Schema 5* wiedergegebene homolytische Fragmentierung der N,C_{Benzyli}-Bindung wird durch die Isotopenmarkierungen belegt (*Tabelle*). Darüber hinaus bestätigen die eindeutigen Massenverschiebungen bei der Bildung von **7**, dass weder während des Desorptionsprozesses noch durch die Stossanregung eine «H-Verschmierung» im Salzkation stattfindet.

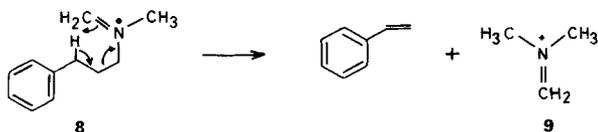
Schema 5



Die Bildung von **7** aus dem zum Methyleniminium-Ion **2** homologen *N*-Methyl-*N*-(3-phenylpropyl)-methyleniminium-Ion (**8**) zeigt, dass die Spaltung der 2-Aza-allyl-Bindung eine charakteristische Fragmentierung von Methyleniminium-Ionen in der Gasphase darstellt.

Als Hauptfragmentierung tritt bei **8** die Styrol-Eliminierung und die Bildung eines *N,N*-Dimethylmethyleniminium-Ions (**9**) auf. Diese Fragmentierung, die vermutlich über einem der *McLafferty*-Umlagerung vergleichbaren 6gliedrigen Übergangszustand abläuft (*Schema 6*), ist bemerkenswert, denn sowohl bei quater-

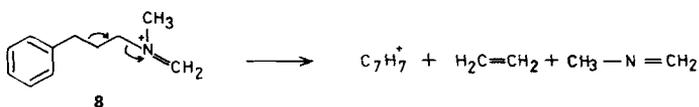
Schema 6



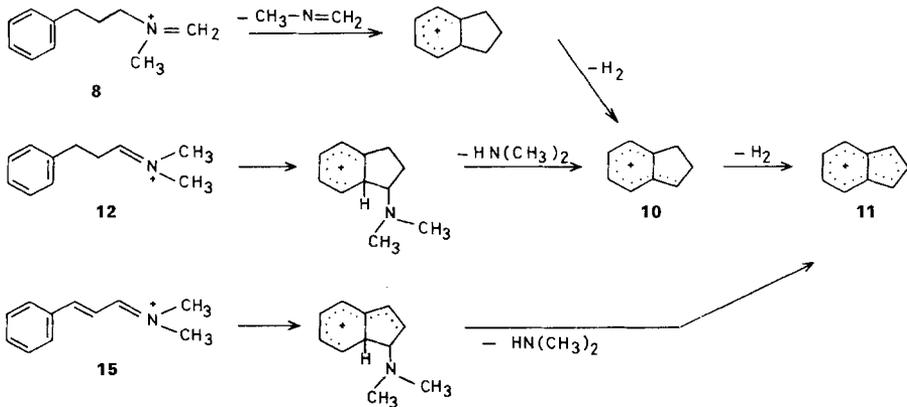
nären Ammonium-Ionen [8] [10] und protonierten Aminen [15] als auch bei *N,N*-Dialkyl-methyleniminium-Ionen [1] [4] sind Olefin-Eliminierungen, wenn überhaupt vorhanden, nur von untergeordneter Bedeutung; diese «closed shell»-Ionen zerfallen in der Gasphase vornehmlich unter Alkan-Abspaltung.

Mit einer um nur 10% geringeren Ausbeute werden nach Stossanregung aus **8** $C_7H_7^+$ -Ionen erhalten, deren Bildung mit einer *Grob*-Fragmentierung [16] erklärt wird (*Schema 7*). Diese Fragmentierung wurde auch beim stossinduzierten Zerfall des *N,N,N*-Trimethyl-*N*-(3-phenylpropyl)-ammonium-Ions beobachtet [4]. Unter anchimerer Beteiligung des Phenylkerns werden beim Zerfall des Ions **8** im Zuge einer *N*-Methyl-methylenimin-Eliminierung und Dehydrogenierung Indanylium-Ion (**10**) und nach nochmaliger H_2 -Abspaltung ein Indenylium-Ion (**11**) gebildet (*Schema 8*). Im Gegensatz zum Zerfall des Ions **2**, bei dem unter Mitwirkung der

Schema 7



Schema 8

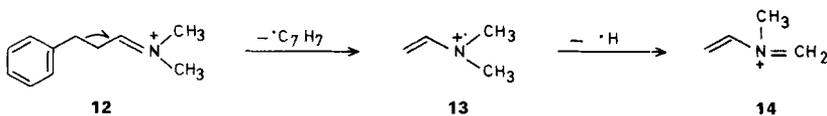


Phenylgruppe die Bildung von C_8H_7^+ -Ionen als Hauptprodukte eintritt, werden die Carbenium-Ionen **10** und **11** aus dem zu **2** homologen Ion **8** nur in mässiger Ausbeute (ca. 25%) gebildet. Die Bildung des Methylideniminium-Ions **9** (Schema 6) und des C_7H_7^+ -Ions nach *Grob*-Fragmentierung (Schema 7) sind in diesem System die energetisch begünstigten Reaktionen. Ein nucleophiler Angriff des Phenylkerns am Methyliden-C-Atom wird beim Ion **8** im Gegensatz zum 2-Phenyläthyliminium-Ion **2** (s. Schema 3) nicht beobachtet. D-Einbau wird nur bei den N-haltigen Fragmenten aus dem *N*-Methyl-*N*-(3-phenylpropyl)-dideuteriomethylideniminium-Ion (**8a**) festgestellt.

Das zum Methylideniminium-Ion **8** isomere *N,N*-Dimethyl-*N*-(3-phenylpropyliden)-iminium-Ion (**12**) zeigt erwartungsgemäss eine erhöhte Tendenz zur Dimethylamin-Abspaltung (Bildung von **10**) und Dehydrogenierung zum Indenyl cation **11**, da im ersten Schritt dieser Reaktionsfolge das elektrophile Iminiummethyliden-C-Atom angegriffen wird (Schema 8). Die Hauptfragmentierung von **12** ist jedoch die heterolytische Benzyl-Abspaltung. Eine Homolyse derselben C,C-Bindung führt zum Molekularion des *N,N*-Dimethyl-allylamins (**13**), einem Radikalkation, aus dem durch H-Abspaltung das Methylideniminium-Ion **14** entsteht (Schema 9); der direkte Zugang zum Ion **14** durch eine Toluol-Eliminierung kann aber nicht ausgeschlossen werden. Sowohl die heterolytische als auch die homolytische Benzyl-Abspaltung ergeben durch Benzyl- bzw. 1-Azaallyl-Resonanz stabilisierte Produkte.

Ein überzeugendes Beispiel dafür, wie die Einführung einer Doppelbindung das Fragmentierungsverhalten eines Ions beeinflusst, liefert das FD/CA.-Spektrum des *N,N*-Dimethyl-*N*-(3-phenylprop-2-enylidene)-iminium-Ions (**15**). Die gegenüber **12** zusätzlich vorhandene C,C-Doppelbindung in **15** verhindert einen einfachen

Schema 9



benzylischen Bindungsbruch, und die Dimethylamin-Eliminierung unter Bildung des Indenylum-Ions **11** wird zur stossinduzierten Hauptfragmentierung (*Schema 8*). Die Cyclisierung zum protonierten *N,N*-Dimethylaminoinden kann auch thermisch induziert werden, falls der Phenylkern durch elektronenreiche Substituenten aktiviert ist [17]. Während die Methan-Abspaltung aus **15** noch relevant ist, müssen die Bildung von weiteren Carbenium-Ionen und auch der Verlust von Benzol aus **15** zu den Nebenreaktionen gezählt werden.

Zusammenfassung. - Bei stossinduzierten Fragmentierungen von 2- und 3-phenylsubstituierten Alkylalkylideniminium-Ionen wirkt die Phenylgruppe als eine aktive, in die Reaktion als Nucleophil eingreifende funktionelle Gruppe, wodurch sich Ähnlichkeiten der stossinduzierten mit den elektronenstossinduzierten Fragmentierungen zeigen [1] [4]. Bekanntlich gehen bifunktionalisierte Alkane unter Elektronenstoss-Bedingungen Fragmentierungen ein, die nur mit der Beteiligung einer zweiten, nicht ladungstragenden Gruppe zu erklären sind [18].

Bei Gasphase-Reaktionen von phenylalkyl-substituierten Iminium-Ionen reicht die Nucleophilie eines unsubstituierten Phenylkerns aus, um die Iminium-Funktion intramolekular anzugreifen. Im Falle des *N*-Methyl-*N*-(2-phenyläthyl)-methylideniminium-Ions (**2**) tritt die anchimere Beteiligung des Phenylkerns bei der Hauptfragmentierung, der Bildung der $C_8H_9^+$ -Ionen, in Erscheinung. Bei 3-Phenylalkylideniminium-Ionen leitet der nucleophile Angriff des Phenylkerns jedoch erst dann die Hauptfragmentierung ein, wenn Doppelbindungen die Alternativreaktionen (einen benzylischen Bindungsbruch mit oder ohne Ladungs- bzw. H-Verschiebung oder eine C,N-Bindungsspaltung) verhindern. Aufgrund der Produkt-Ionen-Ausbeute muss geschlossen werden, dass bei einer Trennung des ladungstragenden N-Atoms vom Phenylrest durch drei C-Atome die nucleophile Wirkung des Phenylkerns durch energetisch günstigere C,C-Bindungsspaltungen eingeschränkt wird.

Für die Durchführung der IR.- und NMR.-Messungen danken wir Frau *K. Jürgens* und Herrn *K. Runzheimer*. Herrn Dr. *S. Braun* danken wir für die Hilfe bei der Diskussion der NMR.-Spektren. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Folgende Geräte wurden für die Spektrenaufnahmen benutzt: IR.-Spektren: Modell 325 *Perkin-Elmer*; in Nujol. - NMR.-Spektren: XL-100 mit FT-Einheit, *Varian Associates*; innerer Standard: Tetramethylsilan; Lösungsmittel: CD_3CN , chem. Verschiebungen in δ (ppm), J in Hz. - FD./MS.: *Varian* MAT 311A mit kombinierter FD./FI./EI.-Ionenquelle; Anodenheizstrom: 5-15 mA bei 3 kV Beschleunigungs- und 6 kV Kathodenspannung; zur Durchführung der FD./CA.-Messungen siehe [8]; Angaben in m/z (rel.%, $\geq 5\%$). Für die FD.-Messungen wurden die Iminium-Salze mit einer Mikroliterspritze unter Luftausschluss dem Reaktionsgefäß entnommen und unter einem N_2 -Strom auf den Emitter aufgetragen.

1. *Herstellung des Perchlorats vom N-Methyl-N-(2-phenyläthyl)-methylideniminium-Ion (2).* In eine Lösung von 2,0 g (8,5 mmol) *N*-Methyl-*N*-(2-phenyläthyl)-ammonium-perchlorat in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde unter Rühren bei RT. Formaldehyd eingeleitet, der durch Erhitzen von 1,5 g (50 mmol) Paraformaldehyd bei 120-150° erhalten und mit einem N_2 -Strom aus der Crackapparatur in den Reaktionskolben übergeführt wurde. Nach 3 Std. wurde das gebildete Wasser durch azeotrope Destillation entfernt. Das Gemisch wurde 2mal mit je 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid i.V. eingedampft. Nach Zugabe von 50 ml Methylenchlorid zum Rückstand wurde das nicht

gelöste Paraformaldehyd (aus überschüssigem Formaldehyd) in einer geschlossenen Frittenapparatur abgetrennt. Das Filtrat wurde bei 0° mit 50 ml wasserfreiem Äther versetzt, noch 15 Min. gerührt, der Niederschlag abgesaugt, 3mal mit je 30 ml Äther ausgewaschen und 1 Std. im N₂-Strom getrocknet. Ausbeute 1,7 g (81%) *N*-Methyl-*N*-(2-phenyläthyl)-methylideniminium-perchlorat. – IR.: 1690 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR.: δ = 7,87, 7,76 (*AB*-System, *J* = 7, H₂C=N), 7,65–7,20 (*m*, Aromaten-H), 4,13 (*t*, *J* = 8, CH₂N), 3,70 (*s*, CH₃N), 3,14 (*t*, *J* = 8, C₆H₅–CH₂–). – FD./MS.: 148 (100, Salzkation). – FD./CA./MS.: 147 (23), 146 (9), 132 (16), 130 (8), 118 (9), 105 (100), 104 (44), 103 (28), 91 (34), 89 (5), 79 (22), 78 (24), 77 (30), 65 (12), 63 (8), 57 (28), 52 (5), 51 (9), 43 (6), 42 (22).

2. *Herstellung des Perchlorats vom N-Trideuteriomethyl-N-(2-phenyläthyl)-ammonium-Ion*. Aus 3,8 g (24,6 mmol) Phenylelessigsäurechlorid und 1,5 g (21,4 mmol) Trideuteriomethyl-ammonium-chlorid (*Riedel-De Haen*, 98%) in 50 ml Benzol und 10 ml Pyridin wurden nach üblicher Aufarbeitung und 2maliger Kristallisation 2,9 g (89%) *N*-Trideuteriomethyl-phenylelessigsäureamid erhalten, das mit LiAlH₄ in wasserfreiem Äther zum *N*-Trideuteriomethyl-*N*-(2-phenyläthyl)-amin reduziert wurde. Das Amin wurde in 50 ml Äthanol aufgenommen, mit wässriger Perchlorsäure neutralisiert, 4mal nach Zugabe von je 50 ml Benzol eingedampft und durch Zugabe von Äther das Ammonium-Salz auskristallisiert. Ausbeute 2,2 g (43%) *N*-Trideuteriomethyl-*N*-(2-phenyläthyl)-ammonium-perchlorat. – FD./MS.: 139 (100, Salzkation), 138 (8, M⁺, Amin).

3. *Herstellung des Perchlorats vom N-Trideuteriomethyl-N-(2-phenyläthyl)-methylideniminium-Ion (2a)*. Das nach Kap. 2 hergestellte *N*-Trideuteriomethyl-*N*-(2-phenyläthyl)-ammonium-perchlorat (1,0 g, 4,2 mmol) wurde analog Kap. 1 mit dem aus 1,5 g Paraformaldehyd generierten Formaldehyd umgesetzt. Ausbeute: 0,9 g (86%) *N*-Trideuteriomethyl-*N*-(2-phenyläthyl)-methylideniminium-perchlorat. – FD./MS.: 151 (100, Salzkation). – FD./CA./MS.: 150 (36), 149 (19), 148 (9), 135 (9), 134 (8), 132 (5), 130 (5), 121 (10), 118 (6), 105 (100), 104 (34), 103 (32), 91 (34), 89 (5), 79 (17), 78 (19), 77 (29), 65 (11), 63 (6), 60 (30), 51 (8), 45 (10), 42 (11).

4. *Herstellung des Perchlorats vom N-Methyl-N-(1,1-dideuterio-2-phenyläthyl)-methylideniminium-Ion (2b)*. *N*-Methyl-*N*-(1,1-dideuterio-2-phenyl)-äthyl-ammonium-perchlorat (1,0 g, 4,2 mmol) hergestellt analog Kap. 2 durch Reduktion von *N*-Methylphenylelessigsäureamid mit LiAlD₄, wurde nach Kap. 1 mit 1,5 g Paraformaldehyd umgesetzt. Ausbeute: 830 mg (79%) *N*-Methyl-*N*-(1,1-dideuterio-2-phenyl)-äthyl-methylideniminium-perchlorat. – FD./MS.: 150 (100, Salzkation). – FD./CA./MS.: 149 (34), 148 (15), 147 (9), 146 (7), 134 (6), 131 (5), 118 (8), 107 (100), 106 (32), 105 (32), 104 (10), 92 (6), 91 (22), 81 (7), 80 (8), 79 (8), 78 (10), 77 (10), 65 (6), 59 (28), 51 (8), 44 (15), 43 (10), 42 (9).

5. *Herstellung des Perchlorats vom N-Methyl-N-(2-phenyläthyl)-dideuteriomethylideniminium-Ion (2c)*. *N*-Methyl-*N*-(2-phenyläthyl)-ammonium-perchlorat (700 mg, 2,9 mmol) wurde analog Kap. 1 mit dem aus 1,0 g Perdeuterioparaformaldehyd (*Merck*, 99%) hergestellten Dideuterioformaldehyd umgesetzt. Ausbeute 480 mg (66%) *N*-Methyl-*N*-(2-phenyläthyl)-dideuteriomethylideniminium-perchlorat. – FD./MS.: 150 (100, Salzkation). – FD./CA./MS.: 149 (25), 148 (17), 147 (11), 134 (6), 132 (5), 107 (34), 106 (17), 105 (100), 104 (45), 103 (27), 93 (12), 91 (28), 89 (6), 80 (5), 79 (18), 78 (23), 77 (31), 65 (10), 63 (6), 59 (29), 51 (9), 45 (8), 44 (11), 43 (8).

6. *Herstellung des Perchlorats vom N-Methyl-N-(2-phenyläthyl)-methyliden-¹³C-iminium-Ion (2d)*. Nach Umsetzung von 30 mg (1,3 mmol) *N*-Methyl-*N*-(2-phenyläthyl)-ammonium-perchlorat analog Kap. 1 mit dem aus 100 mg ¹³C-Paraformaldehyd (*Merck, Sharp & Dohme*, 90%) hergestellten ¹³C-Formaldehyd wurden 25 mg (79%) *N*-Methyl-*N*-(2-phenyläthyl)-methyliden-¹³C-iminium-perchlorat erhalten. – ¹³C-NMR.: 169,1 (H-entkoppelt: *t*, ¹*J*(¹⁴N, ¹³C) = 11,7, ¹*J*(¹³C, ¹H) = 188, H₂C=N). – FD./MS.: 149 (100, Salzkation). – FD./CA./MS.: 148 (33), 147 (21), 146 (7), 133 (10), 131 (6), 119 (7), 106 (26), 105 (100), 104 (35), 103 (22), 92 (8), 91 (29), 89 (5), 79 (16), 78 (17), 77 (22), 65 (9), 63 (6), 58 (25), 51 (8), 43 (15).

7. *Herstellung des Perchlorats vom N-Methyl-N-(3-phenylpropyl)-methylideniminium-Ion (8)*. *N*-Methyl-*N*-(3-phenylpropyl)-ammonium-perchlorat (2,0 g, 8,0 mmol), hergestellt analog Kap. 2 ausgehend von 3-Phenylpropionsäureamid und Methylamin, wurde nach Kap. 1 mit 1,5 g Paraformaldehyd umgesetzt. Ausbeute: 1,7 g (81%) *N*-Methyl-*N*-(3-phenylpropyl)-methylideniminium-perchlorat. – IR.: 1685 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR.: 7,93 (*s*, H₂C=N); 7,23 (*m*, Aromaten-H); 3,90 (*t*, *J* = 7, CH₂N); 3,65 (*s*, CH₃N); 2,95–2,50 (*m*). – FD./MS.: 162 (100, Salzkation). – FD./CA./MS.: 161 (16), 160 (7), 146 (6), 132 (6), 118 (8), 117 (16), 115 (11), 105 (7), 104 (6), 103 (10), 91 (92), 90 (9), 89 (5), 84 (10), 78 (5), 77 (9), 70 (8), 65 (7), 58 (100), 57 (24), 42 (10).

8. *Herstellung des Perchlorats vom N-Methyl-N-(3-phenylpropyl)-dideuteriomethylideniminium-Ion (8a)*. *N*-Methyl-*N*-(3-phenylpropyl)-ammonium-perchlorat (500 mg, 2,0 mmol) wurde analog Kap. 1

mit 500 mg Perdeuterioformaldehyd (*Merck*, 99%) umgesetzt. Ausbeute: 350 mg (66%) *N*-Methyl-*N*-(3-phenylpropyl)-dideuteriomethylideniminium-perchlorat. - FD./MS.: 164 (100, Salzkation). - FD./CA./MS.: 163 (28), 162 (18), 161 (8), 148 (5), 147 (5), 132 (6), 119 (8), 118 (12), 117 (20), 115 (11), 105 (8), 104 (7), 103 (9), 92 (8), 91 (90), 90 (10), 89 (5), 86 (5), 85 (5), 78 (5), 77 (10), 72 (8), 65 (9), 60 (100), 59 (26), 44 (8).

9. *Herstellung des Tetrafluoroborats vom N,N-Dimethyl-N-(3-phenylpropyliden)iminium-Ion (12)*. Ein Gemisch aus 2,5 g (18,9 mmol) Dimethylammonium-tetrafluoroborat und 3,5 g (26,1 mmol) frisch destilliertem 3-Phenylpropanal in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde 4 Std. unter N₂ bei 40° gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand 2mal nach Zugabe von 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid i.V. eingedampft. Der Rückstand wurde bei 0° mit 50 ml wasserfreiem Äther versetzt, der sirupartige Niederschlag 3mal mit je 40 ml wasserfreiem Äther dekantierend gewaschen und in 10 ml Methylenchlorid gelöst. Nach Zugabe von 30 ml Äther bildete sich ein farbloser Niederschlag, der nach Abtrennung in einer geschlossenen Frittenapparatur 2mal mit je 20 ml Äther gewaschen und 1 Std. im N₂-Strom getrocknet wurde. Ausbeute: 2,8 g (59%) *N,N*-Dimethyl-*N*-(3-phenylpropyliden)iminium-tetrafluoroborat. - IR.: 1685 cm⁻¹ (C=N). - ¹H-NMR.: 8,22 (*m*, HC=N); 7,25 (*m*, Aromaten-H); 3,60 (*s*, CH₃N); 3,36-2,85 (*m*). - FD./MS.: 162 (100, Salzkation). - FD./CA./MS.: 161 (16), 160 (7), 147 (6), 146 (12), 144 (6), 132 (12), 117 (38), 116 (11), 115 (19), 105 (5), 103 (7), 91 (100), 85 (5), 84 (11), 79 (5), 78 (7), 77 (12), 71 (39), 70 (59), 65 (7), 56 (33), 42 (16).

10. *Herstellung des Tetrafluoroborats vom N,N-Dimethyl-N-(3-phenylprop-2-enyliden)iminium-Ion (15)*. Ein Gemisch von 5,0 g (37,8 mmol) Zimtaldehyd und 3,5 g (26,3 mmol) Dimethylammonium-tetrafluoroborat wurde in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid analog Kap. 9 umgesetzt. Nach Waschen mit Äther und Trocknen i.V. wurden 6,2 g (95%) des *N,N*-Dimethyl-*N*-(3-phenylprop-2-enyliden)iminium-tetrafluoroborats als hellgelbe Kristalle vom Smp. 115-117° erhalten. - UV. (Methylenchlorid): λ_{max}(lge) = 342 nm (4,53) (Lit. [19]: 326 nm für 15-Perchlorat). - IR.: 1650 cm⁻¹ (C=N). - ¹H-NMR.: 8,35 (*d*, *J* = 10, HC=N); 7,91 (*d*, *J* = 16, C₆H₅-CH); 7,88-7,42 (*m*, Aromaten-H); 7,26 (*d* × *d*, *J*₁ = 16, *J*₂ = 10, C-CH=C); 3,61 (*s*, CH₃N); 3,54 (*s*, CH₃N). - FD./MS.: 160 (100, Salzkation). - FD./CA./MS.: 159 (21), 158 (8), 145 (11), 144 (84), 143 (14), 130 (5), 117 (6), 116 (17), 115 (100), 104 (7), 103 (22), 102 (10), 91 (27), 82 (29), 77 (19), 42 (21).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H.J. Veith*, *Angew. Chem.* 92, 548 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed.* 19, 541 (1980).
- [2] *H. Böhme & H.G. Viehe*, 'Iminium Salts in Organic Chemistry', John Wiley and Sons, New York 1976.
- [3] *H.J. Veith*, *Org. Mass Spectrom.* 11, 629 (1976).
- [4] *H.J. Veith*, *Adv. in Mass Spectrom.* 8, 768 (1980).
- [5] *Th. Zincke & W. Würker*, *Liebigs Ann. Chem.* 338, 107 (1905).
- [6] *H. Böhme & M. Haake*, in [2], Bd. I, 118.
- [7] *H.J. Heinen, U. Giessmann & F.W. Röllgen*, *Org. Mass Spectrom.* 12, 710 (1977); *H.J. Veith*, *Tetrahedron* 33, 2825 (1977).
- [8] *M. Fischer & H.J. Veith*, *Helv. Chim. Acta* 61, 3038 (1978).
- [9] *F.W. McLafferty & F.M. Bockhoff*, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 1783 (1979).
- [10] *H.H. Gierlich, F.W. Röllgen, F. Borchers & K. Levsen*, *Org. Mass Spectrom.* 12, 387 (1977).
- [11] *W.J. Richter & W. Vetter*, *Org. Mass Spectrom.* 2, 781 (1969).
- [12] *H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid*, in [2], Bd. II, 655.
- [13] *C. Köppel, C.C. Van de Sande, N.M.M. Nibbering, T. Nishishita & F.W. McLafferty*, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2883 (1977).
- [14] *K. Sailer & M. Hesse*, *Helv. Chim. Acta* 51, 1817 (1968).
- [15] *M.L. Sigsby, R.J. Day & R.G. Cooks*, *Org. Mass Spectrom.* 14, 556 (1979).
- [16] *C.A. Grob & P.W. Schiess*, *Angew. Chem.* 79, 1 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed.* 6, 1 (1967).
- [17] *D.T. Witiak, D.R. Williams, S.V. Kakodar, G. Hite & M.S. Shen*, *J. Org. Chem.* 39, 1242 (1974); *C. Jutz*, in [2], Bd. I, S. 225.
- [18] *H. Bosshardt & M. Hesse*, *Angew. Chem.* 86, 256 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed.* 13, 252 (1974).
- [19] *H. Hartmann*, *J. Prakt. Chem.* 312, 1194 (1970).