

Keteniminiumsalsze: Molekülstruktur und sterische Stabilität

Johanna Lambrecht, Laszlo Zsolnai, Gottfried Huttner
und Johannes C. Jochims*

Fakultät für Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

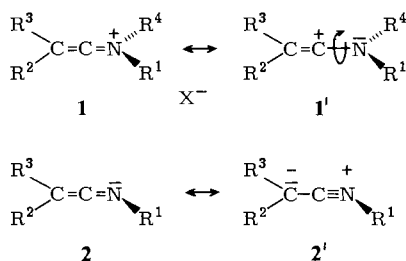
Eingegangen am 21. April 1981

Die bei Raumtemperatur stabilen Keteniminiumsalsze **1a–h** werden hergestellt. Das Kation des Keteniminium-hexachloroantimonats **1a** hat nach einer Röntgenstrukturanalyse ein allenartiges Molekülgerüst mit C_{2v} -Symmetrie. Mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie wird gezeigt, daß die Verbindungen **1** auch in Lösung allenartig gewinkelt sind. Die Energiebarriere der behinderten Rotation um die Kumulachse ist höher als 115 kJmol^{-1} .

Keteniminium Salts: Molecular Structure and Steric Stability

The keteniminium salts **1a–h**, which are stable at room temperature, are prepared. According to an *X*-ray analysis the cation of the keteniminium hexachloroantimonate **1a** has a molecular frame with C_{2v} -symmetry in analogy to allenes. Compounds **1** are shown by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy to be bent like allenes also in solution. The energy barrier to hindered rotation around the cumulene axis is higher than 115 kJmol^{-1} .

Keteniminiumsalsze (**1**) sind isoelektronisch zu den Allenen und sollten wie diese gebaut sein, d. h. die Substituenten an jedem Ende der Kumulachse sollten in zueinander senkrechten Ebenen liegen. Keteniminiumsalsze **1** mit $\text{R}^1 \neq \text{R}^4$ und $\text{R}^2 \neq \text{R}^3$ wären chiral.



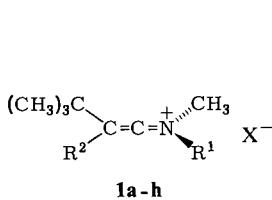
Über die wenig bekannten Keteniminiumsalsze gibt es zwar einen Übersichtsartikel¹⁾, die darin zitierte Originalliteratur blieb aber weitgehend unveröffentlicht. Keteniminiumsalsze sind wenig stabile Verbindungen, die nur ausnahmsweise isoliert werden konnten. Tetramethylketeniminium-hexafluorophosphat (**1**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{PF}_6$) soll sich z. B. mit einer Halbwertszeit von 10 Minuten in Lösung zersetzen²⁾. Ähnlich instabil sind auch das Tetrafluoroborat³⁾ und das Trichlorozinkat⁴⁾. *N,N*-Diisopropyldimethylketeniminium-iodid (**1**, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$, $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{X} = \text{I}$) soll bei Raumtemperatur haltbar sein⁵⁾. Thermisch bis über

200 °C stabil ist *N*-Ethyl-*N*-methyldi-*tert*-butylketeniminium-fluorsulfonat (**1**, $R^2 = R^3 = C(CH_3)_3$, $R^1 = C_2H_5$, $R^4 = CH_3$, $X = FSO_3$)⁶.

Wir interessierten uns für Keteniminiumsals im Zusammenhang mit Untersuchungen zum Molekülbau und zur sterischen Stabilität von Keteniminen⁷, Carbodiimiden⁸ und deren Salzen⁹.

Die meisten Ketenimine (**2**) sind allenartig gebaut und racemisieren (für $R^2 \neq R^3$) mit Barrieren unter 70 kJmol⁻¹ durch Inversion am Stickstoff⁷. Keteniminiumsals **1** können dagegen nur durch Rotation um die Kumulenkette topomerisieren, wobei wahrscheinlich, aber nicht notwendigerweise, ein planarer Übergangszustand durchlaufen wird. Je nach Bedeutung der Grenzform **1'** sollte die Rotationsbarriere niedriger oder ähnlich der der Allene sein, für die Gibbssche Aktivierungsenergien ΔG^\ddagger um 190 kJmol⁻¹ gemessen wurden¹⁰.

Wir stellten die stabilen Keteniminiumsals **1a–h** her, unterzogen **1a** einer Röntgenstrukturanalyse und versuchten, durch ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen Auskünfte über die Racemisierungsbarrieren der Verbindungen **1b–h** zu erhalten.



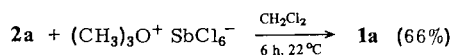
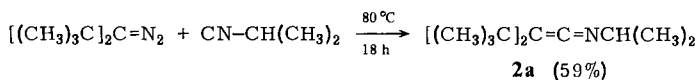
1	R^1	R^2	X
a	$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_3C$	SbCl ₆
b	$(CH_3)_2CH$	$C_6H_5CH_2(CH_3)_2C$	FSO ₃
c	$(CH_3)_2CH$	$C_6H_5CH_2(CH_3)_2C$	SbCl ₆
d	$CH_3[CH_2]_3$	$C_6H_5CH_2(CH_3)_2C$	FSO ₃
e	$CH_3[CH_2]_3$	$C_6H_5CH_2(CH_3)_2C$	BF ₄
f	(-)- <i>cis</i> -Myrtanyl ^{a)}	$C_6H_5CH_2(CH_3)_2C$	SbCl ₆
g	(+)-3-Pinanylmethyl ^{b)}	$C_6H_5CH_2(CH_3)_2C$	FSO ₃
h	(+)-3-Pinanylmethyl ^{b)}	$C_6H_5CH_2(CH_3)_2C$	SbCl ₆

a) (-)-(1*S*)-(1 α ,2 β ,5 α)-6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ylmethyl

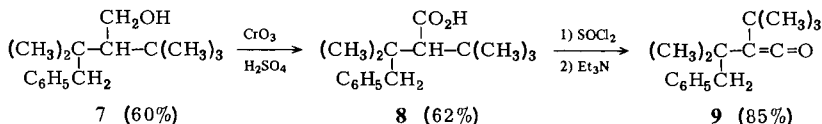
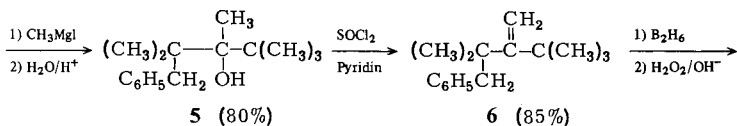
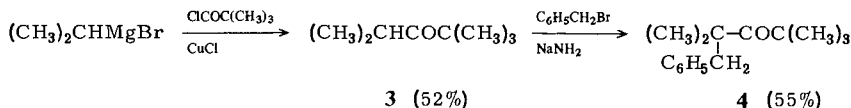
b) (+)-(1*S*)-(1 α ,2 β ,3 α ,5 α)-2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-ylmethyl

Synthesen

Di-*tert*-butyldiazomethan¹¹) reagiert mit Isopropylisocyanid zum Ketenimin **2a**. Methylieren mit Trimethyloxonium-hexachloroantimonat ergibt das Keteniminiumsals **1a**.



Das für die Synthesen der Keteniminiumsals **1b–h** benötigte Keten **9** wurde auf dem angegebenen Weg hergestellt.



Die Umsetzungen an den sterisch gehinderten Doppelbindungen gelingen nur mit den im experimentellen Teil angegebenen großen Überschüssen an Reagenzien. Das Säurechlorid von **8** reagiert nicht mehr mit primären Aminen. Dagegen läßt sich das Keten **9** bei 180–200°C im Autoklaven zu den Amidinen **10** umsetzen.

Die Amide **10** werden in Dichlormethan mit PCl_5 und einem Moläquiv. Dimethylformamid in die Imidchloride übergeführt, die nicht isoliert, sondern direkt mit Triethylamin zu den Ketenimininen **2** dehydrohalogeniert werden. Aus den Ketenimininen, von denen sich nur **2a** ohne Zersetzung destillieren läßt, erhält man unter milden Bedingungen mit Trimethyloxonium-tetrafluorborat oder -hexachloroantimonat bzw. mit Fluorsulfonsäure-methylester die stabilen kristallinen Keteniminiumsalze **1**⁶⁾.

Ketenimine mit einem Arylrest am C- oder N-Ende ließen sich unter ähnlichen Bedingungen nicht methylieren. Sterisch weniger anspruchsvolle Trialkylketenimine reagieren bereits bei –70°C rasch mit Fluorsulfonsäure-methylester. Die Keteniminiumsalze zersetzen sich jedoch schon zwischen –70 und 0°C. Die Alkylierung erfolgt nach unseren Erfahrungen stets am N-Ende der Trialkylketenimine. Nach *Hegarty*¹²⁾ soll die Protonierung von Ketenimininen dagegen am C-Ende erfolgen.

Strukturbestimmung von **1a**^{*)}

Kristalldaten: $[\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}]^+[\text{SbCl}_6]^-$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14¹³⁾). $Z = 4$, $a = 798(1)$, $b = 2251(4)$, $c = 1288(3)$ pm, $\beta = 97.8^\circ(1)$, $V = 2292 \cdot 10^6$ pm³, $d_{\text{ber.}} = 1.58$ gcm⁻³, $\mu_{\text{Mo-K}_\alpha} = 19.1$ cm⁻¹, $T = 233$ K.

^{*)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50020, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Bestimmung der Zellkonstanten erfolgte auf einem Syntex-P3-Diffraktometer. Mit dem gleichen Gerät wurden die Beugungsdaten gesammelt: ω -Scan, $\Delta\omega = 1.1^\circ$, $2.8 < \dot{\omega} < 29.3 \text{ min}^{-1}$, $2^\circ \leq 2\Theta < 42^\circ$, Graphit-Monochromator, $\lambda_{\text{Mo-K}\alpha} = 71.069 \text{ pm}$.

Die Struktur wurde auf der Basis von 2140 unabhängigen signifikanten ($I \geq 4\sigma$) Reflexen mit direkten Methoden (Shel-XTL¹⁴) gelöst. Wasserstoffatome wurden auf den berechneten geometrisch idealen Positionen festgehalten. Die Berechnungen erfolgten unter Verwendung der Atomformfaktoren neutraler Atome. Die anisotrope Verfeinerung mit voller Matrix führte zu Übereinstimmungsfaktoren von $R_1 = 0.041$ und $R_2 = 0.055$. Tab. 1 enthält die Strukturparameter. Abb. 1 zeigt den Molekülbau des Kations von **1a** und gibt Bindungsabstände wieder. In Tab. 2 sind ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel des Kations aufgeführt.

Diskussion der Struktur: Die Kristalle von **1a** enthalten diskrete $[\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}]^+$ -Kationen und $[\text{SbCl}_6]^-$ -Anionen. Aus der Strukturanalyse ergibt sich eindeutig die allenartige Geometrie des Keteniminiumsalzes. Die Kumulenkette ist fast linear. Die Substituenten an jedem Ende des Keteniminiumgerüsts liegen in zueinander senkrechten Ebenen. Die beiden *tert*-Butylgruppen und der Isopropylrest nehmen Konformationen ein, in denen jeweils eine Methylgruppe (C43, C33, C51) nahezu ekliptisch zur vicinalen Doppelbindung steht¹⁵.

Die C=C-Doppelbindung in **1a** ist mit 129 pm etwas kürzer als die entsprechende Doppelbindung der Allene (um 131 pm)¹⁶ und Ketenimine (um 133 pm)^{7,16}. Die C=N-Doppelbindung in **1a** ist mit 126 pm dagegen länger als die C=N-Bindung vergleichbarer Ketenimine (121 – 124 pm). Bei den Keteniminen hat die C=N-Doppelbindung wegen der Grenzform **2'** etwas Dreifachbindungs- und die C=C-Doppelbindung Einfachbindungscharakter. Bei den Keteniminiumverbindungen **1** ist die C=N-Doppelbindung, wie Grenzstruktur **1'** zeigt, eher umgekehrt polarisiert und hat allenfalls einen gewissen Einfachbindungscharakter.

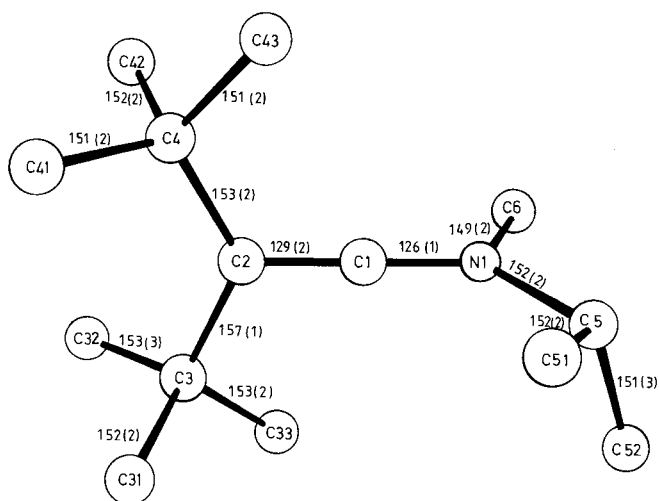


Abb. 1. Atomanordnung und Bindungslängen [Å] im Kation von **1a**

Tab. 1. Strukturparameter von **1a**^{a),b)}

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Sb	0.37972(9)	0.14893(3)	-0.24531(5)	C4	0.156(1)	0.0570(5)	0.2194(9)
C11	0.6753(4)	0.1484(2)	-0.2441(3)	C5	-0.164(2)	0.1327(6)	0.459(1)
C12	0.3919(5)	0.0554(1)	-0.1622(3)	C6	0.068(2)	0.2057(5)	0.423(1)
C13	0.4115(4)	0.1953(2)	-0.0800(2)	C31	-0.241(2)	0.0842(5)	0.086(1)
C14	0.0821(3)	0.1505(2)	-0.2518(2)	C32	-0.000(3)	0.141(1)	0.029(2)
C15	0.3659(4)	0.2427(1)	-0.3284(2)	C33	-0.179(2)	0.1877(6)	0.1483(9)
C16	0.3450(5)	0.1000(2)	-0.4101(3)	C41	0.102(2)	0.0038(6)	0.152(1)
N1	-0.033(1)	0.1516(4)	0.3902(7)	C42	0.316(2)	0.0833(7)	0.188(2)
C1	-0.011(1)	0.1266(4)	0.3056(8)	C43	0.206(4)	0.033(1)	0.329(2)
C2	0.017(1)	0.1040(4)	0.2173(8)	C51	-0.221(2)	0.0692(6)	0.434(1)
C3	-0.101(1)	0.1291(4)	0.1195(7)	C52	-0.310(3)	0.176(1)	0.441(2)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sb	0.0320(4)	0.0291(4)	0.0253(4)	0.0020(3)	0.0033(3)	-0.0002(4)
C11	0.033(2)	0.084(3)	0.071(2)	0.009(2)	0.012(2)	0.004(2)
C12	0.080(2)	0.036(2)	0.084(2)	0.022(2)	0.005(2)	-0.001(2)
C13	0.063(2)	0.063(2)	0.030(2)	-0.009(2)	-0.004(1)	0.004(2)
C14	0.030(2)	0.076(2)	0.049(2)	-0.001(2)	0.005(1)	-0.001(2)
C15	0.077(2)	0.041(2)	0.052(2)	0.023(2)	-0.007(2)	-0.007(2)
C16	0.087(3)	0.077(2)	0.043(2)	-0.026(2)	0.012(2)	-0.001(2)
N1	0.065(6)	0.034(5)	0.024(5)	-0.007(4)	-0.001(5)	0.006(5)
C1	0.046(7)	0.025(6)	0.032(6)	0.008(5)	-0.001(5)	0.008(5)
C2	0.040(6)	0.027(6)	0.022(6)	-0.002(5)	0.004(5)	-0.004(5)
C3	0.039(6)	0.033(6)	0.021(6)	0.003(5)	-0.005(5)	0.000(5)
C4	0.048(7)	0.039(7)	0.028(7)	-0.003(6)	0.001(6)	0.013(6)
C5	0.071(9)	0.07(1)	0.033(9)	0.005(7)	0.026(8)	0.016(8)
C6	0.09(1)	0.051(8)	0.052(8)	-0.019(7)	-0.014(7)	-0.004(7)
C31	0.052(9)	0.066(8)	0.061(8)	0.018(7)	-0.017(7)	-0.006(7)
C32	0.09(1)	0.06(1)	0.04(2)	0.02(1)	0.01(1)	0.00(1)
C33	0.11(1)	0.058(9)	0.037(7)	-0.000(6)	-0.016(7)	0.039(8)
C41	0.09(1)	0.039(8)	0.08(1)	-0.018(7)	-0.014(8)	0.018(7)
C42	0.06(1)	0.07(1)	0.18(2)	-0.01(1)	0.02(1)	0.027(9)
C43	0.15(2)	0.13(2)	0.05(1)	-0.02(1)	-0.02(1)	0.10(2)
C51	0.14(1)	0.05(1)	0.11(1)	0.033(9)	0.08(1)	0.01(1)
C52	0.10(2)	0.09(2)	0.08(2)	-0.01(2)	0.04(2)	0.01(2)

^{a)} Die anisotropen Temperaturparameter beziehen sich auf den Ausdruck: $T = \exp(-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*])$.

^{b)} Siehe auch Fußnote ^{a)} in Tab. 2.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel [°] in **1a**^{a)}

C4 - C2 - C3	128.0(9)	C3 - C2 - N1 - C6	- 90
C4 - C2 - C1	117.8(9)	C3 - C2 - N1 - C5	+ 86
C3 - C2 - C1	114.3(9)	C4 - C2 - N1 - C6	+ 89
C2 - C1 - N1	176(1)	C4 - C2 - N1 - C5	- 95
C1 - N1 - C6	118(1)	C41 - C4 - C2 - C1	+134
C1 - N1 - C5	125(1)	C31 - C3 - C2 - C1	-101
N1 - C5 - C51	110(1)	C1 - N1 - C5 - C51	+ 19
N1 - C5 - C52	108(1)	C6 - N1 - C5 - C51	-165
C6 - N1 - C5	117.2(9)		
C51 - C5 - C52	112(1)		

^{a)} Die in den Tabellen angegebenen Strukturparameter und Torsionswinkel beziehen sich auf das Spiegelbild des in Abb. 1 gezeichneten Enantiomeren.

NMR-Messungen

Das ^{13}C -NMR-Signal des sp-hybridisierten C-Atoms der Keteniminiumsalze **1** erscheint zwischen 209 und 213 ppm (s. exp. Teil), also noch etwa 20 ppm tiefer als die Resonanz der entsprechenden C-Atome in Ketenimininen^{1,17}.

Für geminale Substituenten X in Fragmenten A – CX₂ – B (A, B ≠ X) findet man in den ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren unterschiedliche chemische Verschiebungen. So beobachtet man z. B. für die Benzylprotonen von **1b** ein AB-Quartett mit einer Kopplungskonstanten von 13.6 Hz (in Nitrobenzol) und für die Methylgruppen des C₆H₅CH₂C(CH₃)₂-Fragments im ^{13}C -NMR-Spektrum Signale bei 27.8 und 28.8 ppm (in CDCl₃). Die komplizierten Spektren der optisch aktiven Keteniminiumsalze **1f–h** zeigen, soweit interpretierbar, überdies Verdopplungen der meisten Kernresonanzsignale. Für **1h** findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum (in [D₆]Aceton) beispielsweise zwei C = N-Signale bei 213.0 und 210.6 ppm, zwei >C = -Resonanzen bei 113.6 und 113.0 ppm und vier Linien (29.1, 28.9, 28.4, 27.9 ppm) für die geminalen Methylgruppen in C₆H₅CH₂C(CH₃)₂. Geminale Substituenten X der Keteniminiumsalze **1** sind also diastereotop. Die Salze **1** haben auch in Lösung die erwartete Allengeometrie. Die Verbindungen **1b–h** sind folglich chiral. Ist zusätzlich der Substituent R¹ in sich chiral, wie in den Fällen **1f–h**, so erhält man Gemische diastereomerer Salze **1**. Die NMR-Spektren sind als Überlagerungen der Spektren nahezu äquimolekularer Mengen zweier Diastereomerer zu interpretieren.

Wir hofften, die Barriere der Racemisierung der Keteniminiumsalze **1b–e** durch Beobachten von Koaleszenzen der NMR-Signale diastereotoper Kernpaare messen zu können. Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **1b** in Nitrobenzol bei 162°C. Man erkennt die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen aller diastereotopen Methylpaare. Bis 200°C beobachtet man keinerlei Signalverbreiterungen oder gar Koaleszenzen. Oberhalb 200°C zersetzt sich die Verbindung sehr rasch, so daß keine Messungen möglich waren. Aus der Eyring-Gleichung

$$\Delta G_T^\ddagger = 8.3144 \cdot 10^{-3} T (\ln T - \ln k + 23.7601) \text{ [kJmol}^{-1}\text{]}$$

$$T \text{ Meßtemperatur in K, } k \text{ Reaktionsgeschwindigkeit in s}^{-1}$$

läßt sich also nur eine untere Grenze der Gibbsschen Aktivierungsenergie der Racemisierung von **1b** zu $\Delta G^\ddagger > 115 \text{ kJmol}^{-1}$ abschätzen. Keteniminiumsalze sind sterisch also erheblich stabiler als Ketenimine (Racemisierungsbarrieren $\Delta G^\ddagger < 70 \text{ kJmol}^{-1}$)⁷⁾ und sollten bei geeigneter Substitution in bei Raumtemperatur stabile Enantiomere trennbar sein. Die Grenzform **1'**, die ein Vinylkation darstellt, hat offenbar nur geringe Bedeutung.

Unsere Versuche, die Diastereomergemische **1f–h** durch fraktionierende Kristallisation oder säulenchromatographisch an Kieselgel oder Aluminiumoxid bei Temperaturen von –70°C zu trennen, um dann durch thermische Epimerisierung die Barriere der behinderten Rotation um die Kumulenachse zu bestimmen, scheiterten an der Zersetzlichkeit der Keteniminiumsalze.

Die Racemisierungsbarrieren von Keteniminiumsalzen und Ketenimininen zeigen offensichtlich ähnliche Größenunterschiede wie die Barrieren der *cis,trans*-Isomerisierung von Iminiumsalzen und Iminen, wie die angegebenen Beispiele zeigen.

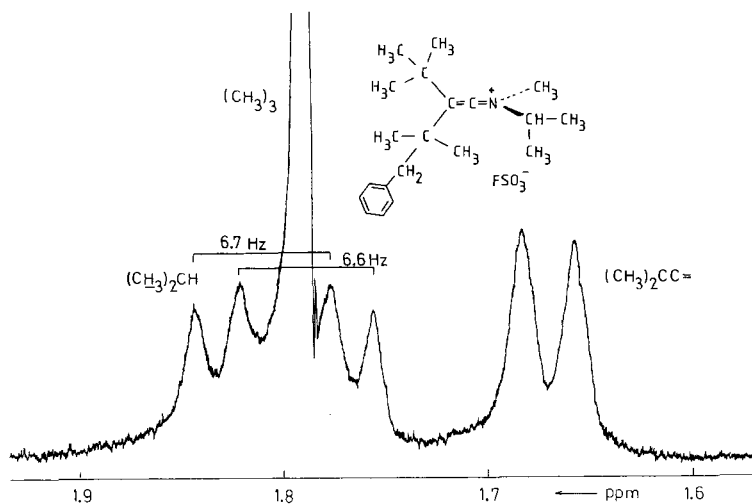
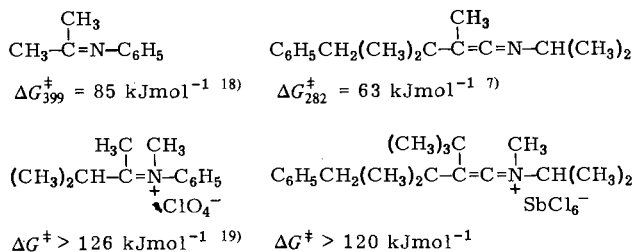


Abb. 2. Ausschnitt aus dem 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **1b** in Nitrobenzol bei 162 °C



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung dieser Arbeit. Herrn S. Herzberger und Frau R. Naserke sind wir für technische Hilfe sehr zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

^1H -NMR-Spektren: TMS oder Cyclosilan (Hochtemperaturspektren) intern, Jeol-JNM-100-Spektrometer. – ^{13}C -NMR-Spektren: TMS intern, Bruker WP-80 und WM-250-Spektrometer. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer IR 299. – Massenspektren: CH-7 der Firma Varian. – Das verwendete Benzin hatte einen Siedebereich von 50–70 °C. – Schmelzpunkte: unkorrigiert.

N-Isopropyl-N-methyl-di-tert-butylketeniminium-hexachloroantimonat (1a): Zu 0.98 g (5.0 mmol) **2a** in 10 ml absol. Dichlormethan gibt man bei 5 °C unter Rühren 1.98 g (5.0 mmol) Trimethyloxonium-hexachloroantimonat²⁰. Man rührt 6 h bei 22 °C, setzt Aktivkohle zu, filtriert und engt auf 5 ml ein. Das Produkt wird durch Zutropfen von 50 ml absol. Ether gefällt. Die Lösung wird dekantiert, der Rückstand in 10 ml Dichlormethan gelöst, es wird filtriert und mit 50 ml absol. Ether gefällt. Ausb. 1.80 g (66%) farbloses Pulver vom Schmp. 256–258 °C (Zers.), welches aus CH₂Cl₂ bei –25 °C in Form grober Kuben kristallisiert. – ¹H-NMR (CH₂Cl₂): CH₃ δ = 1.38, 1.55 (d, *J* = 7 Hz), 3.81, CH 4.28 (sept., *J* = 7 Hz). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂/[D₆]Aceton (2: 1)): C=N δ = 211.6, C = 118.5, (CH₃)₃ 31.2, (CH₃)₂ 20.8, NCH₃ 46.1, CH 65.2, C 37.8. – IR (CH₂Cl₂): C=C=N 1995 cm⁻¹.

C₁₄H₂₈Cl₆Nsb (544.9) Ber. C 30.86 H 5.18 N 2.57 Gef. C 30.84 H 5.18 N 2.51

N-Isopropyl-N-methyl-tert-butyl(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)keteniminium-fluorsulfonat (1b): 1.14 g (10 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester werden bei –70 °C zu 2.71 g (10 mmol) **2b** in 20 ml absol. Dichlormethan gegeben. Man rührt 5 min bei –70 °C und 15 min bei +22 °C und fällt **1b** bei –40 °C durch Zutropfen von 80 ml absol. Ether. Es wird bei +22 °C dekantiert, der Rückstand in 10 ml absol. Dichlormethan gelöst und bei –20 °C durch Zutropfen von 50 ml absol. Ether gefällt. Nach 30 min wird dekantiert und noch zweimal wie beschrieben umgefällt. Man erhält ein farbloses Öl, welches, i. Vak. getrocknet, innerhalb einiger Wochen bei –20 °C kristallisiert. Ausb. 1.60 g (40%) farblose Kristalle vom Schmp. 112 °C. – ¹H-NMR (Nitrobenzol): (CH₃)₃ δ = 1.51, (CH₃)₂ 1.42, 1.37, 1.50 (d, *J* = 6.5 Hz), 1.54 (d, *J* = 6.5 Hz), NCH₃ 3.68, CH₂ 3.03 (AB-q, *J* = 13.4 Hz), CH 4.31 (sept., *J* = 6.5 Hz). – ¹³C-NMR (CDCl₃): C=N δ = 209.9, C = 114.6, (CH₃)₃ 31.1, (CH₃)₂CC = 27.8, 28.8, (CH₃)₂CH 19.9, NCH₃ 47.1, CH₂ 44.1, CH 64.4, C 37.1, 41.1. – IR (CH₂Cl₂): C=C=N 2005 cm⁻¹.

C₂₀H₃₂FNO₃S (385.5) Ber. C 62.31 H 8.37 N 3.63 Gef. C 62.04 H 8.49 N 3.61

N-Isopropyl-N-methyl-tert-butyl(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)keteniminium-hexachloroantimonat (1c): Zu 2.71 g (10 mmol) **2b** in 20 ml absol. Dichlormethan werden bei 5 °C 3.96 g (10 mmol) Trimethyloxonium-hexachloroantimonat gegeben. Man rührt 16 h bei –25 °C, fällt bei –60 °C durch Zutropfen von 60 ml absol. Ether und dekantiert bei 22 °C. Der Rückstand wird in 10 ml absol. CH₂Cl₂ gelöst und bei –60 °C wie beschrieben gefällt. Der Rückstand wird in absol. CH₂Cl₂ gelöst, die Lösung mit Aktivkohle filtriert und **1c** erneut gefällt. Es wird unter Luftausschluß abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.20 g (52%) farbloses Pulver vom Schmp. 168–179 °C (Zers.). – ¹H-NMR (CDCl₃/CD₂Cl₂ (3: 1)): (CH₃)₃ δ = 1.48, (CH₃)₂ 1.45, 1.33, 1.40 (d, *J* = 6.6 Hz), ca. 1.43 (d, *J* = 7 Hz), NCH₃ 3.20, CH₂ 2.96 (AB-q, *J* = 14 Hz), CH 3.99 (sept., *J* = 7 Hz). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 253 K): C=N δ = 209.7, C = 113.6, (CH₃)₃ 31.0, (CH₃)₂CC = 28.4, 29.7, (CH₃)₂CH 20.2, 20.4, NCH₃ 47.0, CH₂ 43.8, CH 64.8, C 37.2, 41.3. – IR (CH₂Cl₂): C=C=N 2000, Schulter 1965 cm⁻¹.

C₂₀H₃₂Cl₆Nsb (621.0) Ber. C 38.69 H 5.20 N 2.26 Gef. C 38.68 H 5.22 N 2.14

N-Butyl-N-methyl-tert-butyl(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)keteniminium-fluorsulfonat (1d): 2.86 g (10 mmol) **2d** werden analog **2b** umgesetzt. Man erhält ein farbloses Öl, welches innerhalb einiger Wochen bei –20 °C kristallisiert. Ausb. 1.50 g (38%) farblose Kristalle vom Schmp. 81–85 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): (CH₃)₃ δ = 1.45, (CH₃)₂ 1.35, NCH₃ 3.40, ArCH₂ 2.96. – ¹³C-NMR (CDCl₃): C=N δ = 211.1, C = 113.2, (CH₃)₃ 31.0, (CH₃)₂CC = 28.0(?), 28.4, CH₃ 13.5, NCH₃ 47.2(?), CH₂ 19.3, 28.4(?), 46.6(?), 60.6, C 37.0, 41.2. – IR (Film): C=C=N 2005, Schulter 1960 cm⁻¹.

C₂₁H₃₄FNO₃S (399.6) Ber. C 63.12 H 8.58 N 3.51 Gef. C 61.84 H 8.67 N 3.42

N-Butyl-N-methyl-tert-butyl(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)keteniminium-tetrafluorborat (1e): Zu 2.85 g (10 mmol) **2d** in 20 ml absol. Dichlormethan werden bei 22 °C 1.48 g (10 mmol) Tri-

methyloxonium-tetrafluoroborat gegeben. Man rührt 18 h bei 22 °C, filtriert und fällt bei -60 °C durch Zutropfen von 100 ml absol. Pentan. Es wird bei 22 °C dekantiert, der Rückstand in 10 ml absol. CH₂Cl₂ gelöst, die Lösung mit Aktivkohle filtriert und **1e** bei -10 °C mit 80 ml absol. Ether gefällt. Nach zwei weiteren Umfällungen 1.40 g (36%) farbloses Pulver vom Schmp. 62–74 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): (CH₃)₃ δ = 1.44, (CH₃)₂ 1.33, ArCH₂ 2.95, NCH₃ 3.38. – IR (CH₂Cl₂): C=C=N 2000 cm⁻¹.

C₂₁H₃₄BF₄N (387.3) Ber. C 65.12 H 8.85 N 3.67 Gef. C 64.66 H 8.96 N 3.63

N-[(–)-(1*S*)-(1α,2β,5α)-6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ylmethyl]-*N*-methyl-*tert*-butyl(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)keteniminium-hexachloroantimonat (**1f**): Zu 3.66 g (10 mmol) **2f** in 20 ml absol. Dichlormethan werden bei 5 °C 3.96 g (10 mmol) Trimethyloxonium-hexachloroantimonat gegeben. Man rührt 30 min bei 5 °C und 18 h bei 22 °C, filtriert, fällt bei -20 °C durch Zutropfen von 150 ml absol. Ether, dekantiert, löst den Rückstand in 10 ml absol. Dichlormethan, filtriert mit Aktivkohle und fällt bei -20 °C mit 80 ml absol. Ether. Nach zweimaligem Umfällen 4.10 g (57%) schwachgelber, fester Schaum vom Schmp. 45–48 °C (Zers. ab 60 °C) und [α]₄₀₅²² = +1.2° (c = 35, CH₂Cl₂). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): (CH₃)₃ δ = 1.55, CH₃ 1.42, 1.40, 1.21, 1.01, NCH₃ 3.64, 3.68, ArCH₂ 3.08. – IR (CH₂Cl₂): C=C=N 1998, Schulter 1970 cm⁻¹.

C₂₇H₄₂Cl₆NSb (715.1) Ber. C 45.35 H 5.92 N 1.96 Gef. C 44.80 H 5.58 N 1.95

N-Methyl-*N*-[(+)-(1*S*)-(1α,2β,3α,5α)-2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-ylmethyl]-*tert*-butyl(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)keteniminium-fluorsulfonat (**1g**): Zu 3.79 g (10 mmol) **2g** in 20 ml absol. Dichlormethan werden bei -70 °C 1.14 g (10 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester gegeben. Man rührt 5 min bei -70 °C und 5 min bei 22 °C und fällt dann bei -70 °C durch Zutropfen von 80 ml absol. Ether. Nach Chromatographie an silanisierendem Kieselgel (16 cm × 3 cm) bei -65 °C mit CH₂Cl₂/THF (7:3) als Laufmittel erhält man als erste Fraktion 2.70 g (55%) fast farblosen festen Schaum vom Schmp. 56–66 °C und [α]_D²⁰ = +7.14° (c = 7.0, CH₂Cl₂). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): (CH₃)₃ δ = 1.55, NCH₃ 3.72, 3.77, ArCH₂ 3.09. – ¹³C-NMR (CDCl₃): C=N δ = 212.8, C = 113.0, 113.3, (CH₃)₃ 31.3, 31.4, NCH₃ 47.8, 47.6, NCH₂ 69.7. – IR (Film): C=C=N 1995, Schulter 1970 cm⁻¹.

C₂₈H₄₄FNO₃S (493.7) Ber. C 68.12 H 8.98 N 2.84 Gef. C 67.78 H 9.13 N 2.82

N-Methyl-*N*-[(+)-(1*S*)-(1α,2β,3α,5α)-2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-ylmethyl]-*tert*-butyl(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)keteniminium-hexachloroantimonat (**1h**): Aus 3.79 g (10 mmol) **2g** und 3.96 g (10 mmol) Trimethyloxonium-hexachloroantimonat, wie für **1f** beschrieben. Das schwarze, ölige Produkt wird durch Säulenchromatographie (16 cm × 3 cm) an Aluminiumoxid (basisch, Aktivitätsstufe II – III) bei -70 °C mit absol. CH₂Cl₂ als Laufmittel gereinigt. Man erhält als erste Fraktion ein Öl, welches in 10 ml absol. CH₂Cl₂ gelöst wird. Mit absol. Ether fällt man 3.30 g (45%) farbloses Pulver vom Schmp. 61–64 °C und [α]_D²⁰ = +7.8° (c = 18, CH₂Cl₂). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): (CH₃)₃ δ = 1.56, NCH₃ 3.69, 3.74, ArCH₂ 3.09. – ¹³C-NMR (CDCl₃): C=N δ = 213.0, 210.6, C = 113.6, 113.0, (CH₃)₃ 31.4, (CH₂)₂CC = 29.1, 28.9, 28.4, 27.9, NCH₂ 70.3. – IR (Film): C=C=N 1995, Schulter 1970 cm⁻¹.

C₂₈H₄₄Cl₆NSb (729.1) Ber. C 46.12 H 6.08 N 1.92 Gef. C 46.15 H 6.06 N 1.88

N-Isopropyl-di-*tert*-butylketenimin (**2a**): In einem 25-ml-Autoklaven werden 3.1 g (20 mmol) 3-Diazo-2,2,4,4-tetramethylpentan¹¹⁾ und 1.7 g (25 mmol) Isopropylisocyanid²¹⁾ 18 h auf 80 °C erhitzt. Das Produkt wird über eine kleine Kolonne destilliert. Ausb. 2.3 g (59%) farbloses Öl vom Sdp. 36–38 °C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): CH₃ δ = 1.18, 1.19 (d, *J* = 7 Hz), CH 3.48 (sept., *J* = 7 Hz). – ¹³C-NMR (CDCl₃): (CH₃)₃ δ = 32.6, (CH₃)₂ 23.3, C 33.1, NCH 54.6, C = 85.9, C=N 190.6. – IR (Film): C=C=N 2005 cm⁻¹.

C₁₃H₂₅N (195.3) Ber. C 79.93 H 12.90 N 7.17 Gef. C 80.07 H 12.92 N 7.42

N-Isopropyl-*tert*-butyl(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)ketenimin (**2b**): In eine Lösung von 2.90 g (10 mmol) **10b** und 30 ml absol. Dichlormethan trägt man unter Eiskühlung 2.08 g (10 mmol) PCl_5 ein und tropft 0.73 g (10 mmol) Dimethylformamid hinzu. Man rührt 2 h bei 22 °C, engt auf die Hälfte ein, gibt 20 ml absol. Ether zu, tropft unter Eiskühlung 7.07 g (70 mmol) Triethylamin hinzu, rührt 16 h bei 22 °C und verdünnt mit 30 ml absol. Ether. Es wird filtriert, der Filtrückstand dreimal mit je 20 ml absol. Ether gewaschen, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 30 ml absol. Ether aufgenommen. Man filtriert die Lösung, dampft i. Vak. ein und löst den Rückstand in absol. Pentan. Die Lösung wird nach Zugabe von etwas Aktivkohle filtriert und i. Vak. eingedampft. Ausb. 1.80 g (67%) nicht analysenreines, hellgelbes Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 δ = 1.25, 1.10, 1.05 (d, J = 7 Hz), CH_2 2.76, CH 3.30 (sept., J = 7 Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $(\text{CH}_3)_3$ δ = 32.6, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ 23.3, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 26.7, NCH 54.5, C = 83.8, $\text{C}=\text{N}$ 190.0. – IR (Film): $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ 2010 cm^{-1} . – Molmasse 271 (MS).

N-Butyl-*tert*-butyl(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)ketenimin (**2d**): Analog **2b** aus 3.04 g (10 mmol) **10d**. Ausb. 2.10 g (74%) gelbliches, nicht analysenreines Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $(\text{CH}_3)_3$ δ = 1.23, $(\text{CH}_3)_2$ 1.10, ArCH_2 2.74, NCH_2 3.03 (m). – IR (Film): $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ 2010 cm^{-1} . – Molmasse 285 (MS).

N-[(+)-(1*S*)-(1 α ,2 β ,5 α)-6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ylmethyl]-*tert*-butyl(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)ketenimin (**2f**): 3.83 g (10 mmol) **10f** werden analog **2b** umgesetzt. Das Rohprodukt wird schnell über eine Aluminiumoxid-Säule (basisch, Aktivitätsstufe II–III) (10 cm \times 3.5 cm) mit CCl_4 als Laufmittel filtriert. Als erste Fraktion erhält man 2.30 g (63%) fast farbloses, aber nicht analysenreines Öl mit $[\alpha]_D^{25}$ = -26° (c = 18, CH_2Cl_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $(\text{CH}_3)_3$ δ = 1.25, $(\text{CH}_3)_2\text{CC}$ = 1.11, ArCH_2 2.78, NCH_2 3.06 (d, J = 7 Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $(\text{CH}_3)_3$ δ = 32.6, $(\text{CH}_3)_2\text{CC}$ = 29.5, NCH_2 60.0, $\text{C}=\text{N}$ 192.3, C = 82.3. – IR (Film): $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ 2010 cm^{-1} . – Molmasse 365 (MS).

N-[(+)-(1*S*)-(1 α ,2 β ,3 α ,5 α)-2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-ylmethyl]-*tert*-butyl(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)ketenimin (**2g**): 3.97 g (10 mmol) **10g** werden analog **2b** umgesetzt. Das Rohprodukt wird bei -22°C über eine Aluminiumoxid-Säule (basisch, Aktivitätsstufe I) (12 cm \times 3.5 cm) mit CCl_4 als Laufmittel filtriert. Ausb. 1.45 g (38%) farbloses Öl mit $[\alpha]_D^{25}$ = $+38.5^\circ$ (c = 4.5, CH_2Cl_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $(\text{CH}_3)_3$ δ = 1.25, $(\text{CH}_3)_2\text{CC}$ = 1.12, ArCH_2 2.74, NCH_2 2.96. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $(\text{CH}_3)_3$ δ = 32.7, $(\text{CH}_3)_2\text{CC}$ = 29.7, NCH_2 62.5, $\text{C}=\text{N}$ 192.7, C = 82.0. – IR (Film): $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ 2010 cm^{-1} .

$\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{N}$ (379.6) Ber. C 85.42 H 10.89 N 3.69 Gef. C 85.12 H 10.88 N 3.52

2,2,4-Trimethyl-3-pentanon (**3**): Eine aus 147.6 g (1.2 mol) Isopropylbromid und 29.2 g (1.2 mol) Magnesium in 1000 ml absol. Ether bereitete Grignard-Lösung wird unter N_2 filtriert und bei -5°C zu einer unter Eiskühlung aus 9.9 g (0.10 mol) CuCl in 400 ml absol. Ether und 120.6 g (1.0 mol) Pivaloylchlorid in 700 ml absol. Ether hergestellten Suspension getropft. Man rührt 1 h bei 0°C und 3 h bei 22°C , zersetzt mit Eiswasser und 2 M HCl , trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase fünfmal mit je 100 ml Ether, wäscht die vereinigten Extrakte zweimal mit je 50 ml NaHCO_3 -Lösung, trocknet über Na_2SO_4 und dampft i. Vak. ein. Ausb. 66.6 g (52%) farbloses Öl vom Sdp. 135–139 °C (Lit.²²) 131 °C/725 Torr).

2,2,4,4-Tetramethyl-1-phenyl-3-pentanon (**4**): Zu einer Suspension von 39 g (1.0 mol) Natriumamid in 1500 ml absol. Toluol wird bei 22°C unter N_2 eine Lösung von 128 g (1.0 mol) **3** in 400 ml absol. Toluol getropft. Man erhitzt innerhalb 1 h zum Sieden und kocht 90 min unter Rückfluß, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Man läßt abkühlen und tropft bei 22°C eine Lösung von 205 g (1.2 mol) Benzylbromid in 100 ml absol. Toluol hinzu, kocht 2 h unter Rückfluß und zersetzt vorsichtig mit 500 ml Eiswasser. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und fünfmal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über

Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Ausb. nach Destillieren 120 g (55%) farbloses Öl vom Sdp. 130–132°C/15 Torr, welches langsam zu einem Festkörper vom Schmp. 27–28°C erstarrt. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 δ = 1.05, 1.15, CH_2 2.82. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): CO δ = 218.8, $(\text{CH}_3)_3$ 27.7, $(\text{CH}_3)_2$ 26.5, CH_2 , C 46.1, 47.4, 50.4. – IR (Film): CO 1682 cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ (218.3) Ber. C 82.51 H 10.16 Gef. C 82.63 H 10.06

2,2,3,4,4-Pentamethyl-1-phenyl-3-pentanol (5): Zu einer aus 24.3 g (1.0 mol) Magnesium und 142 g (1.0 mol) Methyljodid in 100 ml absol. Ether bereiteten Grignard-Lösung wird unter Eiskühlung eine Lösung von 21.8 g (0.10 mol) **4** in 100 ml absol. Ether getropft. Es wird 24 h bei 22°C gerührt und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 18.7 g (80%) farbloses Öl vom Sdp. 95–99°C/10 $^{-1}$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 δ = 0.91, 1.13, 1.21, CH_2 2.81.

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}$ (234.4) Ber. C 81.99 H 11.18 Gef. C 81.95 H 11.10

2-tert-Butyl-3,3-dimethyl-4-phenyl-1-buten (6): Zu 117.0 g (0.50 mol) **5** in 400 ml absol. Pyridin und 200 ml absol. Benzin werden unter Eiskühlung 65.4 g (0.55 mol) Thionylchlorid in 30 ml absol. Benzin getropft. Man rührt 24 h bei 22°C, saugt ab und wäscht den Rückstand mit Ether. Das Filtrat wird auf 700 ml Eis gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase viermal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Nach fraktionierender Destillation Ausb. 92.0 g (85%) farbloses Öl vom Sdp. 75–78°C/10 $^{-1}$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 δ = 1.18, 1.13, CH_2 2.79, = CH_2 4.83, 5.07. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): = CH_2 δ = 21.8, C = 79.9, $(\text{CH}_3)_3$ 29.1, $(\text{CH}_3)_2$ 24.2, CH_2 , C 44.2, 41.5, 44.8.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}$ (216.4) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.95 H 11.32

2-tert-Butyl-3,3-dimethyl-4-phenyl-1-butanol (7): In eine Suspension von 5.7 g (150 mmol) Natriumborhydrid und 21.6 g (100 mmol) **6** in 100 ml absol. Diethylenglycol-dimethylether werden bei –5°C unter N_2 innerhalb 1 h 28.4 g (200 mmol) Bortrifluorid-etherat getropft. Man rührt 16 h bei 22°C, zersetzt bei 0°C mit 7 g Diethylenglycol und 10 ml Eiswasser, tropft 16 ml 3 M NaOH und 20 ml 30proz. H_2O_2 -Lösung zu, rührt 2 h bei 22°C und versetzt mit 200 ml Ether und 400 ml Wasser. Die abgetrennte wäßrige Phase wird fünfmal mit je 100 ml Ether ausgeschüttelt. Man wäscht die vereinigten organischen Phasen mit 50 ml Wasser und 50 ml gesättigter NaHSO_3 -Lösung, trocknet über Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird fraktionierend destilliert. Die Fraktion Sdp. 120–125°C/10 $^{-1}$ Torr erstarrt langsam kristallin und wird aus 20 ml Benzin umkristallisiert. Ausb. 14.0 g (60%) farblose Kristalle vom Schmp. 39–40°C. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): CH_3 δ = 0.98, 1.11, CH_2 2.79 (AB-q, J = 13 Hz), 3.85 (q), CH 1.27 (t, J = 3 Hz), OH 3.16 (t, J = 5 Hz).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}$ (234.4) Ber. C 81.99 H 11.18 Gef. C 82.16 H 11.15

2-tert-Butyl-3,3-dimethyl-4-phenylbuttersäure (8): Zu 23.4 g (100 mmol) **7** in 250 ml Aceton werden 70 ml Jones-Reagenz²³⁾ (bereitet aus 18.7 g (160 mmol) Chromtrioxid und 15.5 ml konz. Schwefelsäure und Auffüllen auf 70 ml mit Eiswasser) unter Eiskühlung so getropft, daß die Innentemperatur immer unter 15°C bleibt. Das eben braunorange Reaktionsgemisch wird 24 h bei 22°C gerührt und mit gesättigter NaHSO_3 -Lösung bis zum Farbumschlag nach grün reduziert. Man dekantiert, löst den Bodensatz in Wasser und extrahiert fünfmal mit je 100 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden fünfmal mit je 100 ml 5proz. Natronlauge extrahiert, die vereinigten Extrakte mit konz. Salzsäure stark angesäuert und sechsmal mit je 70 ml Ether extrahiert. Man wäscht die vereinigten Etherextrakte mit 50 ml Wasser, trocknet über Na_2SO_4 und dampft i. Vak. ein. Aus Benzin/Ether (10:1) kristallisieren 15.4 g (62%) farblose Nadeln vom Schmp. 110–111°C. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): CH_3 δ = 0.99, 1.06, 1.18, CH_2 2.38, CH 2.86

(AB-q, $J = 13$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): CO $\delta = 139.6$, $(\text{CH}_3)_3$ 31.4, $(\text{CH}_3)_2$ 27.4, CH_2 48.0, CH 64.9, C 35.2, 38.8.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (248.4) Ber. C 77.38 H 9.74 Gef. C 77.25 H 9.61

tert-Butyl(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)keten (**9**): In eine Suspension von 24.8 g (100 mmol) **8** in 50 ml absol. Benzin tropft man unter Eiskühlung 18.0 g (150 mmol) Thionylchlorid, rührt 24 h bei 22°C und dampft i. Vak. ein. Das rohe Säurechlorid wird in 250 ml absol. Benzin mit 50.5 g (500 mmol) Triethylamin 16 h unter Rückfluß gekocht. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit Ether, dampft das Filtrat i. Vak. ein, löst den Rückstand in 100 ml absol. Benzin, filtriert und dampft erneut i. Vak. ein. Ausb. nach Destillieren 19.5 g (85%) hellgelbes Öl vom Sdp. 60–63°C/10 $^{-1}$ Torr. – IR (Film): CCO 2095 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 $\delta = 1.12, 1.27, \text{CH}_2$ 2.77. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): CO $\delta = 202.7$, $(\text{CH}_3)_3$ 32.6, $(\text{CH}_3)_2$ 29.6, CH_2 49.5, C 51.2, 35.4, 31.4.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$ (230.4) Ber. C 83.43 H 9.63 Gef. C 83.26 H 9.85

2-tert-Butyl-N-isopropyl-3,3-dimethyl-4-phenylbutyramid (**10b**): Eine Lösung von 2.3 g (10 mmol) **9** und 1.2 g (20 mmol) Isopropylamin in 10 ml absol. Benzin wird im Autoklaven 18 h auf 180°C erhitzt. Es wird mit 20 ml Chloroform verdünnt, filtriert und i. Vak. eingedampft. Aus 50 ml Benzin/Ether (10:1) kristallisieren innerhalb einiger Tage 2.1 g (71%) farblose Nadeln vom Schmp. 121–122°C. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): CH_3 $\delta = 0.99$ (d, $J = 7$ Hz), 1.08, 1.14, 1.20, CH_2 2.95 (AB-q, $J = 13$ Hz), CH 2.03, 4.04 (m). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): CO $\delta = 173.6$, $(\text{CH}_3)_3$ 31.7, $(\text{CH}_3)_2$ 27.5, 27.3, 22.9, CH_2 47.3, NCH 40.9, CH 67.0, C 39.1, 35.5.

$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{NO}$ (289.5) Ber. C 78.84 H 10.79 N 4.84 Gef. C 78.60 H 10.91 N 4.87

N-Butyl-2-tert-butyl-3,3-dimethyl-4-phenylbutyramid (**10d**): 2.3 g (10 mmol) **9** und 1.5 g (20 mmol) *n*-Butylamin werden analog **10b** umgesetzt. Nach Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (20 cm \times 3.5 cm) mit Benzin/Ether (3:1) als Laufmittel erhält man als erste Fraktion 2.2 g (73%) farbloses Öl, welches langsam kristallin mit Schmp. 67–68°C erstarrt. – IR (Film): NH 3330, CO 1640 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{NO}$ (303.5) Ber. C 79.15 H 10.76 N 4.62 Gef. C 79.21 H 10.70 N 4.52

2-tert-Butyl-N-[(–)-(1S)-(1 α ,2 β ,5 α)-6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ylmethyl]-3,3-dimethyl-4-phenylbutyramid (**10f**): Analog **10b** aus 2.30 g (10 mmol) **9** und 1.53 g (10 mmol) (–)-*cis*-Myrtanylamin (Aldrich) in 10 ml absol. Benzin. Nach Zugabe von 50 ml Benzin wird filtriert und der Rückstand zweimal mit je 10 ml Benzin gewaschen. Aus 30 ml Benzin/Dichlormethan (3:1) kristallisieren 3.20 g (84%) farblose Plättchen vom Schmp. 123–130°C. – IR (KBr): NH 3315, CO 1635 cm^{-1} .

$\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{NO}$ (383.6) Ber. C 81.40 H 10.77 N 3.65 Gef. C 81.28 H 10.90 N 3.53

2-tert-Butyl-3,3-dimethyl-4-phenyl-N-[(+)-(1S)-(1 α ,2 β ,3 α ,5 α)-2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-ylmethyl]butyramid (**10g**): 2.30 g (10 mmol) **9** und 1.67 g (10 mmol) [(+)-3-Pinanyl-methyl]amin (Aldrich) werden analog **10b** umgesetzt. Aus 100 ml Benzin/Dichlormethan (10:1) kristallisieren 3.20 g (81%) farbloses Pulver vom Schmp. 135–136°C und $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +28.3^\circ$ ($c = 3.8$, CH_2Cl_2). – IR (KBr): NH 3340, CO 1635 cm^{-1} .

$\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{NO}$ (397.6) Ber. C 81.55 H 10.90 N 3.52 Gef. C 81.46 H 11.29 N 3.41

- 1) L. Ghosez und J. Marchand-Brynaert, α -Haloenamines and Keteniminium Salts, in Adv. Org. Chem., Bd. 9 (1), Herausgeber H. Böhme und H.-G. Viehe, J. Wiley, New York 1976.
- 2) H. Weingarten, J. Org. Chem. **35**, 3970 (1970).
- 3) J. Marchand-Brynaert und L. Ghosez, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2871 (1972).
- 4) A. Sidani, J. Marchand-Brynaert und L. Ghosez, Angew. Chem. **86**, 272 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 267 (1974).
- 5) A. Colens, M. Demuylder, B. Techy und L. Ghosez, Nouv. J. Chim. **1**, 369 (1977).
- 6) J. A. Deyrup und G. S. Kuta, J. Org. Chem. **43**, 501 (1978).
- 7) J. Lambrecht, B. Gambke, J. von Seyerl, G. Huttner, G. Kollmannsberger-von Nell, S. Herzberger und J. C. Jochims, Chem. Ber. **114**, 3751 (1981).
- 8) F. A. L. Anet, J. C. Jochims und C. H. Bradley, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2557 (1970).
- 9) J. Lambrecht, L. Zsolnai, G. Huttner und J. C. Jochims, Chem. Ber. **114**, 3655 (1981).
- 10) W. R. Roth, G. Ruf und P. W. Ford, Chem. Ber. **107**, 48 (1974).
- 11) T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly und F. S. Guziec, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1976**, 2079.
- 12) D. G. McCarthy und A. F. Hegarty, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1980**, 579.
- 13) International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham 1969.
- 14) Shel-XTL, Programmsystem von Prof. Dr. W. S. Sheldrick, Göttingen, Revision 1979.
- 15) W. J. Ehre, J. A. Pople und A. J. Devaquet, J. Am. Chem. Soc. **98**, 664 (1976).
- 16) W. Runge, Structural Chemistry, in The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds, S. 45, Herausgeber S. Patai, J. Wiley, New York 1980.
- 17) W. Runge, Org. Magn. Reson. **14**, 25 (1980).
- 18) D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. **708**, 36 (1967).
- 19) A. Krebs und J. Breckwoldt, Tetrahedron Lett. **1969**, 3797.
- 20) H. Meerwein, Oxoniumsalze, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 342, Thieme, Stuttgart 1965.
- 21) R. E. Schuster, J. E. Scott und J. Casanova, Org. Synth. **46**, 75 (1966).
- 22) H. D. Zook, W. E. Smith und J. L. Green, J. Am. Chem. Soc. **79**, 4436 (1957).
- 23) K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones und B. L. C. Weedon, J. Chem. Soc. **1946**, 39.

[162/81]