

Synthesen von (Alkyldenamino)sulfoniumsalzen, Thiooxim-S-alkylethern und (Alkyldenamino)thiocyanaten

Reinhard Reck und Johannes C. Jochims*

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

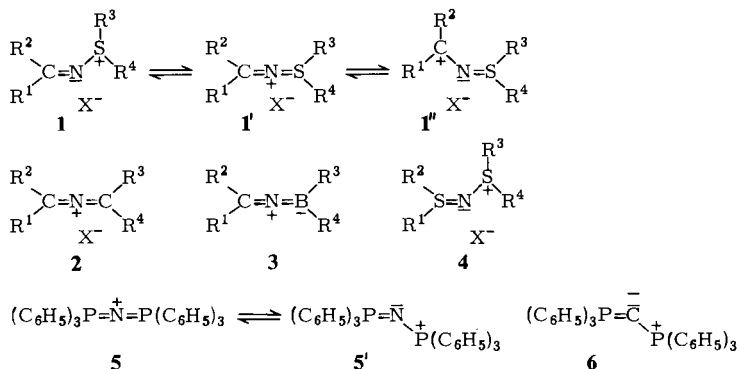
Eingegangen am 4. September 1981

Stabile (Alkyldenamino)sulfoniumsalze (**1a–u**) erhält man durch Umsetzen von α -Halogenisocyanaten (**12**) mit Sulfoxiden (**13**), durch Reaktion von *N*-Chlorimininen (**14**) mit Sulfiden (**15**) oder durch Alkylierung von *N*-Alkyldenesulfenamiden (**16**) mit Trimethyloxonium-hexachloroantimonat (**17**). Thermisch zerfallen die Halogenide **1** leicht in die Thiooxim-S-ether (**16a–h**). Die *N*-Chlorimine **14a,b** reagieren mit Kaliumrhodanid zu den (Alkyldenamino)thiocyanaten **21a,b**. Die Verbindungen **1** haben nach den ^{13}C -NMR-Spektren ein gewinkeltes C=N–S-Gerüst, liegen also als Sulfoniumsalze (**1**) und nicht als allenartige Sulfiminiumsalze (**1'**) vor.

Preparations of (Alkyldenamino)sulfonium Salts, Thiooxime S-Alkyl Ethers, and of (Alkyldenamino) Thiocyanates

Stable (alkyldeneamino)sulfonium salts (**1a–u**) are obtained from α -halogen isocyanates (**12**) by reaction with sulfoxides (**13**), from the reaction of *N*-chloroimines (**14**) with sulfides (**15**), or by alkylation of *N*-alkyldenesulfenamides (**16**) with trimethyloxonium hexachloroantimonate (**17**). On heating, the halogenides **1** decompose easily to the thiooxime S-ethers (**16a–h**). Treatment of the *N*-chloroimines **14a,b** with potassium thiocyanate yields the (alkyldeneamino)thiocyanates **21a,b**. According to the ^{13}C NMR spectra compounds **1** have a bent C=N–S moiety indicating that these molecules are sulfonium salts (**1**) and not allene-analogous sulfiminium salts (**1'**).

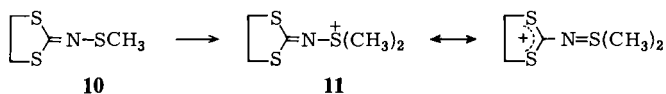
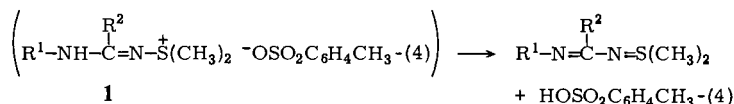
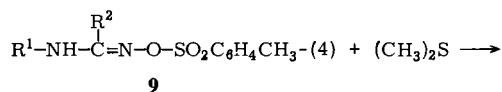
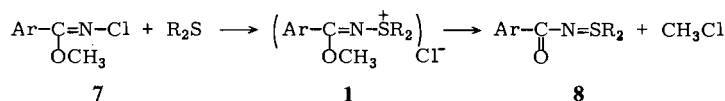
Verbindungen der Art **1** können als (Alkyldenamino)sulfoniumsalze (**1**), als allenartige Sulfiminiumsalze (**1'**) oder als Sulfimine (**1''**) vorliegen. Die Formen **1** und **1''** sollten gewinkelte C–N–S-Fragmente haben, **1'** sollte dagegen linear sein.



Verwandt mit **1** sind die 2-Azaallene **2**, die wahrscheinlich ein lineares, allenartiges Molekülgerüst haben¹⁻⁵). Auch die Borverbindungen **3**, von denen Röntgenstrukturanalysen vorliegen^{6,7}), besitzen ein allenartiges lineares C-N-B-Gerüst. Nicht allenartig, sondern als gewinkelte Sulfoniumsulfimide liegen dagegen Verbindungen der Art **4** vor^{8,9}). Das ebenfalls formal allenartige Kation **5** hat nach verschiedenen Röntgenstrukturanalysen ein gewinkeltes P-N-P-Gerüst **5'**¹⁰⁻¹⁵). Bemerkenswerterweise wurde jedoch in einem Fall¹⁶) ein lineares P-N-P-Gerüst **5** beobachtet. Der Energieunterschied der beiden Stereoisomeren **5** und **5'** kann also nicht groß sein. Das Diphosphaallen **6** ist gewinkelt gebaut¹⁷).

Wir beschreiben in dieser Arbeit drei Synthesen der bisher fast unbekanntenen Verbindungen **1**¹⁸) und in einer folgenden Arbeit die Röntgenstrukturanalyse eines Moleküls **1**.

*Papa*¹⁹) setzte *N*-Chlorimidate **7** mit Sulfiden zu *N*-Acylsulfiminen **8** um und postulierte als Zwischenstufe Sulfoniumsalze **1**. Auch bei der Reaktion von *N*-Tosyloxyamidinen **9** mit Dimethylsulfid werden Verbindungen **1** als Zwischenprodukte formuliert²⁰). Das (Methylthioimino)-dithiolan **10** läßt sich mit Dimethylsulfat zum resonanzstabilisierten Sulfoniumsalz **11** umsetzen²¹).



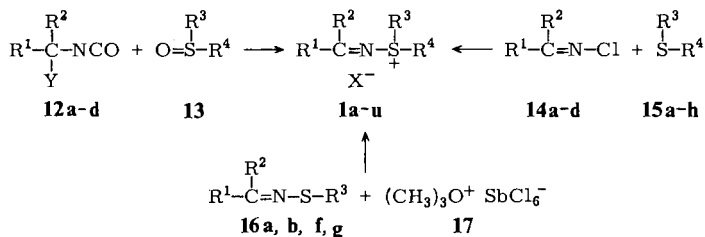
Wir erhielten eine Reihe von stabilen Verbindungen **1** durch Umsetzen von α -Halogenisocyanaten **12** mit Sulfoxiden **13**, durch Reaktion von *N*-Chloriminen **14** mit Sulfiden **15** und schließlich durch Alkylierung von Thiooximethern **16**.

Die Reaktion von α -Halogenisocyanaten **12**^{22,23}) hat die geringste Anwendungsbreite. Das α -Bromisocyanat **12a**²³) reagiert bei -20°C mit Dimethylsulfoxid (**13**, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$) zu einem Produkt $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{NS}$, dem wir die Konstitution **1a** zuordnen. Ein Produkt **1b** (82%) mit fast übereinstimmenden ^1H -, ^{13}C - und IR-Spektren erhält man nämlich durch Umsetzung des α -Chlorisocyanats **12b**²⁴) mit Dimethylsulfoxid in Gegenwart von Antimonpentachlorid. In noch höheren Ausbeuten (92%) entsteht **1b** durch Reaktion des *N*-Chlorimins **14a** mit Dimethylsulfid (**15a**) und Antimonpentachlorid.

Die relativ niedrige Ausbeute (51%) und die ungewöhnliche Stöchiometrie von **1a** rühren wohl daher, daß das entstehende Bromid teilweise vom Dimethylsulfoxid zu Brom oxidiert wird.

Während das α -Bromisocyanat **12a** mit anderen Sulfoxiden zu Substanzgemischen reagiert, konnte das α -Chlorisocyanat **12b** mit Dibenzylsulfoxid (**13**, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) bzw. mit Di-*p*-tolylsulfoxid (**13**, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) und Antimon-

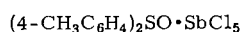
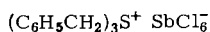
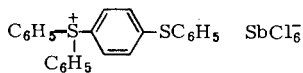
pentachlorid zu **1c** (35%) bzw. **1d** (10%) umgesetzt werden. In besseren Ausbeuten (82 bzw. 51%) erhält man diese Verbindungen durch Reaktion des *N*-Chlorimins **14a** mit Dibenzylsulfid (**15b**) bzw. Di-*p*-tolylsulfid (**15c**). Mit Di-*p*-tolylsulfoxid reagiert **12b** erst in siedendem Dichlormethan. Bei tieferen Temperaturen erhält man vor allem ein Addukt **18** von Antimonpentachlorid an das Sulfoxid.



| 1 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | X | 12 | R ¹ | R ² | Y |
|----------|------------------------------------|----------------|---|--|--------------------------------|-----------|---|---|------------------------------------|
| a | tBu | Ph | CH ₃ | CH ₃ | Br·1/2Br ₂ | a | tBu | Ph | Br |
| b | tBu | Ph | CH ₃ | CH ₃ | SbCl ₆ ⁻ | b | tBu | Ph | Cl |
| c | tBu | Ph | PhCH ₂ | PhCH ₂ | SbCl ₆ ⁻ | c | Ph | Ph | Cl |
| d | tBu | Ph | 4-CH ₃ C ₆ H ₄ | 4-CH ₃ C ₆ H ₄ | SbCl ₆ ⁻ | d | tBu | tBu | Cl |
| e | Ph | Ph | CH ₃ | CH ₃ | Cl | | | | |
| f | Ph | Ph | CH ₃ | CH ₃ | SbCl ₆ ⁻ | | | | |
| g | Ph | Ph | 4-CH ₃ C ₆ H ₄ | 4-CH ₃ C ₆ H ₄ | SbCl ₆ ⁻ | 14 | R ¹ | R ² | |
| h | Ph | Ph | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | SbCl ₆ ⁻ | a | tBu | Ph | |
| i | Ph | Ph | -(CH ₂) ₄ - | | SbCl ₆ ⁻ | b | Ph | Ph | |
| j | Ph | Ph | Ph | CH ₃ | SbCl ₆ ⁻ | c | tBu | tBu | |
| k | Ph | Ph | Ph | Ph | SbCl ₆ ⁻ | d | | | -(CH ₂) ₅ - |
| l | Ph | Ph | PhCH ₂ | PhCH ₂ | SbCl ₆ ⁻ | | | | |
| m | tBu | Ph | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | SbCl ₆ ⁻ | 15 | R ³ | R ⁴ | |
| n | tBu | Ph | -(CH ₂) ₄ - | | SbCl ₆ ⁻ | a | CH ₃ | CH ₃ | |
| o | tBu | Ph | Ph | Ph | SbCl ₆ ⁻ | b | PhCH ₂ | PhCH ₂ | |
| p | -(CH ₂) ₅ - | | CH ₃ | CH ₃ | SbCl ₆ ⁻ | c | 4-CH ₃ C ₆ H ₄ | 4-CH ₃ C ₆ H ₄ | |
| q | -(CH ₂) ₅ - | | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | SbCl ₆ ⁻ | d | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | |
| r | -(CH ₂) ₅ - | | Ph | CH ₃ | SbCl ₆ ⁻ | e | | | -(CH ₂) ₄ - |
| s | Ph | Ph | CH ₃ | C ₂ H ₅ | SbCl ₆ ⁻ | f | Ph | CH ₃ | |
| t | tBu | Ph | CH ₃ | C ₂ H ₅ | SbCl ₆ ⁻ | g | Ph | Ph | |
| u | tBu | Ph | CH ₃ | [CH ₂] ₃ CH ₂ Cl | SbCl ₆ ⁻ | h | tBu | tBu | |

| 16 | R ¹ | R ² | R ³ |
|-----------|----------------|----------------|-------------------------------|
| a | Ph | Ph | CH ₃ |
| b | Ph | Ph | C ₂ H ₅ |

| 16 | R ¹ | R ² | R ³ |
|-----------|----------------|----------------|--|
| f | tBu | Ph | C ₂ H ₅ |
| g | tBu | Ph | [CH ₂] ₃ CH ₂ Cl |

**18****19****20**

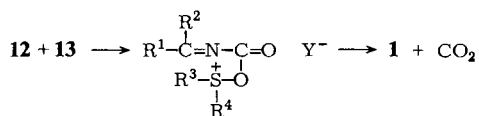
Das α -Chlorisocyanat **12c**²⁴⁾ reagiert mit Dimethylsulfoxid zu einem Substanzgemisch, in dem **1e** NMR-spektroskopisch nachweisbar ist. Mit 90% Ausbeute erhält man **1e** durch Umsetzen von Benzophenon-*N*-chlorimin (**14b**) mit Dimethylsulfid (**15a**).

Die Umsetzungen der α -Halogenisocyanate **12** mit Sulfoxiden **13** bzw. der *N*-Chlorimine **14** mit Sulfiden **15** verlaufen also auch bei Abwesenheit von Antimonpentachlorid. Die Hexachloroantimonate **1** kristallisieren jedoch gut und sind daher leichter zu isolieren.

Läßt man die Reaktion von **12c** mit Dimethylsulfoxid unter Zusatz von Antimonpentachlorid ablaufen, so erhält man das Hexachloroantimonat **1f** in 96proz. Ausbeute. Die gleiche Verbindung isoliert man auch nach Umsetzen von Benzophenon-*N*-chlorimin (**14b**) mit Dimethylsulfid (**15a**) und Antimonpentachlorid (80%) und nach Methylierung von Benzophenonthiooxim-*S*-methylether (**16a**) mit Trimethyloxoniumhexachloroantimonat (**17**) (92%). Mit Di-*p*-tolylsulfoxid reagiert **12c** in Gegenwart von Antimonpentachlorid zum Salz **1g** (41%), welches in besserer Ausbeute (69%) aus **14b** und Di-*p*-tolylsulfid (**15c**) entsteht.

Rein aliphatisch substituierte α -Halogenisocyanate **12** reagieren heftig mit Sulfoxiden, jedoch konnten keine definierten Verbindungen isoliert werden. Aus dem Reaktionsgemisch von **12c** mit Dibenzylsulfoxid (**13**, $R^3 = R^4 = \text{PhCH}_2$) und Antimonpentachlorid wurde Tribenzylsulfoniumhexachloroantimonat **19** isoliert. Die sterisch geschützte Di-*tert*-butyl-Verbindung **12d**²⁵⁾ ließ sich aus siedendem Dimethylsulfoxid unverändert zurückgewinnen.

Reaktionen von Isocyanaten mit Sulfoxiden sind bekannt^{26,27)}. Allerdings soll sich ganz trockenes Dimethylsulfoxid nicht mit Isocyanaten umsetzen²⁸⁾. α -Halogenisocyanate reagieren nach unserer Meinung nach Art einer S_N2' -Reaktion mit anschließender Pummerer-Umlagerung¹⁸⁾ und Decarboxylierung:



Die Umsetzung von *N*-Chloriminen **14** mit Sulfiden **15** dürfte ein S_N2 -Prozeß am Stickstoff sein¹⁸⁾.

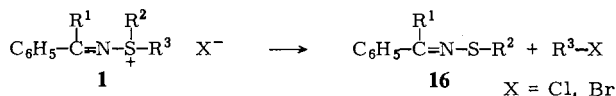
Durch Reaktion von Benzophenon-*N*-chlorimin (**14b**) mit den Sulfiden **15d–g, b** und Antimonpentachlorid bei -78°C in Dichlormethan wurden ferner die Salze **1h–l** in Ausbeuten zwischen 52 und 89% erhalten. Etwas träger reagiert das sterisch geschütztere Pivalophenon-*N*-chlorimin (**14a**) mit den Sulfiden **15d, e, g** zu **1m–o** (41–90%).

Bei der Reaktion von **14a** mit Diphenylsulfid (**15g**) entsteht als Nebenprodukt das Sulfoniumsalz **20**, welches sich auch aus Diphenylsulfid und Antimonpentachlorid alleine bildet. Diese über ein Radikalkation verlaufende Reaktion ist bekannt²⁹⁾. Bei der Umsetzung von Benzophenon-*N*-chlorimin (**14b**) mit Diphenylsulfid wurde die Bildung von **20** nicht beobachtet. Erst bei dem sterisch gehinderteren Pivalophenon-*N*-chlorimin (**14a**) gewinnt also die Konkurrenzreaktion zu **20** an Bedeutung.

Das durch zwei *tert*-Butylgruppen sterisch sehr gehinderte *N*-Chlorimin **14c** konnte mit Dimethylsulfid und Antimonpentachlorid nicht mehr zu einer Verbindung **1** umgesetzt werden. Ebenso reagieren **14a** und **b** mit Di-*tert*-butylsulfid (**15h**) mit oder ohne Antimonpentachlorid nicht zu **1**.

Zu den thermisch labilen, am C-Ende rein aliphatisch substituierten Iminen **1p-r** gelangt man durch Umsetzen von Cyclohexanon-*N*-chlorimin (**14d**) mit den Sulfiden **15a,d,f** und Antimonpentachlorid (47–71%).

Läßt man die *N*-Chlorimine **14a** und **b** mit den Sulfiden **15a,d-f** bzw. die Isocyanate **12a** oder **c** mit Dimethylsulfoxid ohne Antimonpentachlorid bei höheren Temperaturen, z. B. in siedendem Acetonitril, reagieren, so erhält man die Thiooximether **16a-h** (18–95%).



| | R ¹ | R ² | | R ¹ | R ² |
|-----------|-------------------------------|--|----------|-----------------------------------|--|
| 16 | | | | | |
| a | C ₆ H ₅ | CH ₃ | e | (CH ₃) ₃ C | CH ₃ |
| b | C ₆ H ₅ | C ₂ H ₅ | f | (CH ₃) ₃ C | C ₂ H ₅ |
| c | C ₆ H ₅ | [CH ₂] ₃ CH ₂ Cl | g | (CH ₃) ₃ C | [CH ₂] ₃ CH ₂ Cl |
| d | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | h | (CH ₃) ₃ C | C ₆ H ₅ |

Das Halogenid-Ion der intermediär gebildeten Salze **1** substituiert also am zum Schwefel benachbarten C-Atom. Man kann die Chloride **1** auch direkt einsetzen. Rührt man **1e** z. B. 4 Tage in CH₂Cl₂ bei 22°C, so isoliert man **16a** mit 95% Ausbeute.

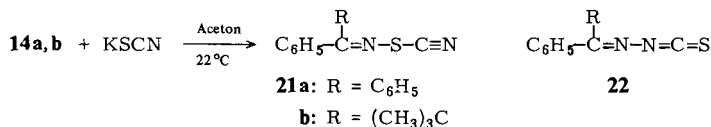
Es ist von Azasulfoniumsalzen bekannt¹⁸⁾, daß sie mit Nucleophilen unter Substitution am Schwefel oder am zum Schwefel benachbarten Kohlenstoff reagieren können. Bevorzugt unter nucleophiler Substitution am Kohlenstoff reagieren Halogenid-Ionen.

Thiooxim-alkylether scheinen kaum bekannt zu sein^{21,30-32)}.

Cyclohexanon-*N*-chlorimin (**14d**) reagiert unter gleichen Umständen mit aliphatischen Sulfiden nur unter Zersetzung. Da z. B. Acetonthiooxim-*S*-arylether stabil sind³³⁾, dürfte diese Zersetzung auf der thermischen Labilität der am C-Ende nur aliphatisch substituierten Chloride **1** und nicht der entstehenden Thiooxime **16** beruhen.

Die Thiooxim-*S*-alkylether **16** lassen sich mit Trimethyloxonium-hexachloroantimonat (**17**) fast quantitativ zu den Hexachloroantimonaten **1** methylieren²¹⁾, wie die Beispiele **1s-u** zeigen.

Einige Versuche, Thiooxim-*S*-alkylether **16** durch Umsetzen von *N*-Chloriminen **14** mit Mercaptanen und Triethylamin direkt darzustellen, ergaben Zersetzungsprodukte oder keine Umsetzungen. Erfolgreich war jedoch die Reaktion von **14a** und **b** mit Kaliumrhodanid in Aceton. Man erhält fast quantitativ die relativ stabilen *N*-Thiocyanatoimine **21a,b**.



Organische *N*-Thiocyanatoimine sind unseres Wissens nicht bekannt. Es gibt jedoch einige anorganische Vertreter³⁴⁾. Das Rhodanamin, H₂NCSN, reagiert mit Carbonylverbindungen nicht zu **21**, sondern zu Aminothiazolen³⁵⁾. Die Rhodanide **21** zersetzen sich bei Versuchen der thermi-

schen Umlagerung in die isomeren Isothiocyanatoimine **22**. Die Diphenylverbindung **22** ($R = C_6H_5$) ist als thermisch labiles Öl bekannt³⁶.

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Diphenylverbindungen **1e**–**l** zeigen acht Resonanzen für die C-Atome der geminalen Phenylkerne. Die Phenylgruppen sind folglich chemisch inäquivalent, wie man es für (Diphenylmethylenamino)sulfoniumsalze **1**, nicht aber für allenartige Sulfiminiumsalze **1'** oder rasch um die C–N-Bindung rotierende Carbeniumsalze **1''** erwarten würde. Die Verbindungen **1** sind also als Imine mit gewinkeltem $C=N-S$ -Gerüst zu betrachten. Die Tetraphenylverbindung **1k** zeigt bis $90^\circ C$ – oberhalb dieser Temperatur zersetzen sich die Lösungen – keine Linienverbreiterungen. Die Barriere der thermischen geometrischen Isomerisierung um die $C=N$ -Doppelbindung ist demnach höher als 80 kJmol^{-1} ($\Delta G_{362}^\ddagger > 80 \text{ kJmol}^{-1}$). Um mindestens diesen Betrag ist die Iminform **1** stabiler als das Allen **1'**.

Die geminalen Substituenten am Schwefel der Verbindungen **1a**–**d**, **m**–**r** sind nach den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bis $-90^\circ C$ äquivalent. Daraus kann man schließen, daß stets nur ein geometrisches Isomeres vorliegt, vermutlich die *Z*-Form, und daß die Rotation um die N–S-Bindung auch bei $-90^\circ C$ noch rasch ist oder daß die *S*-Substituenten symmetrisch bezüglich einer Spiegelebene des Moleküls angeordnet sind. Auch von den Salzen **1t**, **u** wurde ausschließlich ein geometrisches Isomeres erhalten. Inäquivalente geminale Phenylgruppen zeigen bei $30^\circ C$ die Thiooxime **16a**–**d** und das Rhodanid **21a**. In den Fällen **16e**–**h** und **21b** findet man wieder ausschließlich ein Stereoisomeres, wahrscheinlich die *Z*-Form.

Frau R. Naserke (Mikroanalysen), Frau W. Jäger, Herrn S. Herzberger und Herrn E. Krienitz danken wir für technische Hilfe, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1H -NMR-Spektren: Jeol-JNM-100-Spektrometer. – ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WH-80 und WM-250-Spektrometer. Bei allen NMR-Spektren diente Tetramethylsilan als interner Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer IR 299, stets KBr-Preßlinge. – Das verwendete Benzin hatte einen Siedebereich von 50 – $70^\circ C$. – Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

(2,2-Dimethyl-1-phenylpropylydenamino)dimethylsulfonium-bromid (**1a**): Zu 2.68 g (10 mmol) **12a**²³) in 20 ml absol. Ether tropft man bei $-20^\circ C$ unter Rühren eine Lösung von 1.17 g (15 mmol) absol. Dimethylsulfoxid in 15 ml absol. Ether. Man rührt 64 h bei $-20^\circ C$ und filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß. Ausb. 1.69 g (44%), aus den eingeengten Mutterlaugen weitere 0.25 g (7%), nur unterhalb $-20^\circ C$ längere Zeit haltbares gelbes Pulver vom Schmp. 90 – $91^\circ C$ (Zers.). – 1H -NMR ($CDCl_3$, 255 K): CH_3 $\delta = 1.29, 3.27$. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 260 K): $(CH_3)_3$ $\delta = 27.6, (CH_3)_2$ 33.1, C 44.3, C=N 204.1. – IR: C=N 1575 cm^{-1} . – MS: Molmasse – CH_3Br – $1/2 Br_2$ $m/e = 207$.

$[C_{13}H_{20}NS]Br \cdot 1/2 Br_2$ (382.2) Ber. C 40.85 H 5.27 N 3.66 Gef. C 40.63 H 5.25 N 3.80

(2,2-Dimethyl-1-phenylpropylydenamino)dimethylsulfonium-hexachloroantimonat (**1b**)

a) Zu 4.47 g (20 mmol) **12b**²⁴) in 25 ml absol. Dichlormethan tropft man bei $-78^\circ C$ unter Rühren eine Lösung von 5.98 g (20 mmol) Antimonpentachlorid in 10 ml absol. Dichlormethan und anschließend eine Lösung von 1.56 g (20 mmol) absol. Dimethylsulfoxid in 10 ml absol. Dichlormethan. Man rührt 30 min bei $-78^\circ C$ und tropft dann bei $-78^\circ C$ 45 ml absol. Ether +

25 ml absol. Pentan hinzu. Es fallen 6.53 g (59%) und aus den eingeengten Mutterlaugen weitere 2.52 g (23%) gelbes Pulver aus, die in 20 ml absol. Ether 15 min gerührt werden. Ausb. 7.92 g (71%) gelbliches Pulver vom Schmp. 139–140°C. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $(\text{CH}_3)_3$ δ = 1.32, $(\text{CH}_3)_2$ 3.25. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 263 K): $(\text{CH}_3)_3$ δ = 27.7, $(\text{CH}_3)_2$ 32.0, C 44.5, C=N 205.1. – IR: C=N 1575 cm^{-1} .

$[\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NS}]\text{SbCl}_6$ (556.8) Ber. C 28.04 H 3.62 N 2.52 Gef. C 27.95 H 3.58 N 2.44

b) Zu 1.96 g (10 mmol) **14a** in 5 ml absol. Dichlormethan tropft man bei -78°C unter Rühren eine Lösung von 0.62 g (10 mmol) Dimethylsulfid in 5 ml absol. Dichlormethan und anschließend eine Lösung von 2.99 g (10 mmol) SbCl_5 in 5 ml absol. Dichlormethan. Man rührt 10 min bei -78°C und tropft dann 40 ml absol. Pentan hinzu. Es wird filtriert und der Rückstand zweimal mit je 5 ml absol. Pentan und zweimal mit je 5 ml absol. Ether gewaschen. Ausb. 5.10 g (92%) gelbliche Kristalle, nach Umfällen aus 2.5 ml Aceton/50 ml Ether Schmp. 139–140°C.

Dibenzyl(2,2-dimethyl-1-phenylpropylidenamino)sulfonium-hexachloroantimonat (1c)

a) Zu 1.96 g (10 mmol) **14a** in 10 ml absol. Dichlormethan gibt man eine Lösung von 2.14 g (10 mmol) Dibenzylsulfid (**15b**) in 10 ml absol. Dichlormethan und anschließend bei -78°C eine Lösung von 2.99 g (10 mmol) SbCl_5 in 10 ml absol. Dichlormethan. Es wird 10 min bei -78°C gerührt, auf 22°C erwärmt und i. Vak. bei 20°C Badtemp. eingedampft. Der Rückstand wird in 8 ml absol. Dichlormethan aufgenommen. Nach Zugabe von Ether bis zur beginnenden Trübung kristallisieren bei -20°C 5.20 g und aus den eingeengten Mutterlaugen weitere 0.60 g (insgesamt 82%) hellgelbe Kuben vom Schmp. 143°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): CH_3 δ = 1.17, CH_2 5.11 (AB-q, J = 13 Hz), 1 arom. H 5.55 (m). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 263 K): CH_3 δ = 27.4, CH_2 52.3, C 44.9, C=N 208.7. – IR: C=N 1580 cm^{-1} .

$[\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{NS}]\text{SbCl}_6$ (709.0) Ber. C 42.35 H 3.98 N 1.98 Gef. C 42.23 H 3.91 N 1.94

b) Zu 2.24 g (10 mmol) **12b** in 25 ml absol. Dichlormethan tropft man bei -78°C unter Rühren eine Lösung von 2.99 g (10 mmol) SbCl_5 in 10 ml absol. Dichlormethan und anschließend eine Lösung von 2.30 g (10 mmol) Dibenzylsulfoxid in 20 ml absol. Dichlormethan. Man erwärmt auf 22°C und verdampft das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird auf eine Kieselgelsäule (10 cm \times 2 cm) aufgetragen. Man wäscht zunächst mit 100 ml Ether und eluiert dann mit 50 ml absol. Dichlormethan. Der Rückstand des eingedampften Eluats wird aus 3 ml Aceton/15 ml Ether bei -20°C umkristallisiert. Ausb. 2.48 g (35%) gelbliche Kristalle, Schmp. 147°C (Zers.).

(2,2-Dimethyl-1-phenylpropylidenamino)bis(4-methylphenyl)sulfonium-hexachloroantimonat (1d)

a) Zu 1.96 g (10 mmol) **14a** in 10 ml absol. Dichlormethan tropft man bei -78°C eine Lösung von 2.14 g (10 mmol) Di-*p*-tolylsulfid (**15c**) in 10 ml absol. Dichlormethan und anschließend eine Lösung von 2.99 g (10 mmol) SbCl_5 in 5 ml absol. Dichlormethan. Man rührt 10 min bei -78°C . Die anfangs tiefblaue Lösung wird gelbrot. Es wird bei 22°C Badtemp. i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Dichlormethan/Ether bei -20°C umkristallisiert. Nach einer weiteren Umkristallisation erhält man 3.63 g (51%) gelbe Kristalle vom Schmp. 171°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $(\text{CH}_3)_3$ δ = 1.41, CH_3 2.45. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 273 K): $(\text{CH}_3)_3$ δ = 27.9, CH_3 22.0, C 45.8, C=N 206.4, arom. C 125.6, 127.0, 129.2, 129.8, 131.5, 132.4, 135.7, 147.2.

$[\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{NS}]\text{SbCl}_6$ (709.0) Ber. C 42.35 H 3.98 N 1.98 Gef. C 42.37 H 3.99 N 1.94

b) Eine aus 0.75 g (3.35 mmol) **12b**, 1.00 g (3.35 mmol) Antimonpentachlorid und 0.77 g (3.35 mmol) Di-*p*-tolylsulfoxid in 30 ml absol. Dichlormethan analog **1b** bereitete Lösung wird 30 min bei 22°C und dann 30 min unter Rückflußkochen gerührt. Man engt auf 5 ml ein. Nach Zugabe von absol. Ether bis zur beginnenden Trübung kristallisieren bei -20°C 0.24 g (10%) gelbe Kristalle vom Schmp. 170°C (Zers.).

(*Diphenylmethylenamino*)dimethylsulfonium-chlorid (**1e**): Zu 2.60 g (12 mmol) **14b** in 10 ml absol. Dichlormethan tropft man bei 22 °C unter Rühren eine Lösung von 0.75 g (12 mmol) **15a** in 7 ml absol. Dichlormethan. Man rührt 10 min, kühlt auf -78 °C, fällt langsam durch Zugabe von 30 ml absol. Pentan, filtriert bei -20 °C unter Feuchtigkeitsausschluß und wäscht den Rückstand mit 5 ml absol. Ether. Ausb. 3.01 g (90%) gelbliches, bei 22 °C stabiles Pulver vom Schmp. 128–129 °C. - ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 3.54. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 250 K): CH₃ δ = 33.9, C=N 187.6. - MS: M⁺ - CH₃Cl *m/e* = 227.

[C₁₅H₁₆NS]Cl (277.8) Ber. C 64.85 H 5.81 N 5.04 Gef. C 64.77 H 5.77 N 5.00

(*Diphenylmethylenamino*)dimethylsulfonium-hexachloroantimonat (**1f**)

a) Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von 4.88 g (20 mmol) **12c** in 25 ml absol. Dichlormethan tropft man bei -78 °C unter Rühren eine vorgekühlte Lösung von 5.98 g (20 mmol) dest. Antimonpentachlorid in 10 ml absol. Dichlormethan. Es fällt ein gelber Niederschlag aus. Man tropft sofort eine Lösung von 1.57 g (20 mmol) absol. Dimethylsulfoxid in 10 ml absol. Dichlormethan hinzu. Zur hellgelben klaren Lösung tropft man innerhalb 30 min bei -78 °C 50 ml absol. Ether. Es scheidet sich ein gelbes Öl ab. Man erwärmt langsam unter Rühren auf -40 °C. Dabei entwickelt sich CO₂. Das Öl löst sich und ein gelblicher Niederschlag fällt aus. Man rührt 30 min bei -40 °C, saugt unter Feuchtigkeitsausschluß ab und wäscht den Rückstand zweimal mit je 5 ml absol. Ether. Ausb. 11.11 g (96%) gelbliches Pulver, welches zweimal in je 15 ml absol. Ether + 15 ml absol. Methanol 2 min gerührt und dann abgesaugt wird. Man löst das Rohprodukt in wenig Aceton und versetzt mit absol. Ether bis zur beginnenden Trübung. Bei -20 °C kristallisieren 6.46 g (56%) gelbliches Pulver vom Schmp. 139–140 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 3.42. - ¹³C-NMR ([D₆]Aceton, 273 K): CH₃ δ = 33.0, C=N 189.9.

[C₁₅H₁₆NS]SbCl₆ (576.8) Ber. C 31.23 H 2.80 N 2.43 Gef. C 31.28 H 2.79 N 2.42

b) Analog **1d a**) aus 2.16 g (10 mmol) **14b**, 0.62 g (10 mmol) **15a** und 2.99 g (10 mmol) SbCl₅ in 17 ml absol. Dichlormethan. Man rührt 15 min bei -78 °C, tropft 50 ml absol. Ether hinzu und filtriert. Ausb. 5.31 g (92%) gelbliches Pulver, welches in 5 ml Aceton gelöst und mit 50 ml absol. Ether wieder ausgefällt wird: 4.63 g gelbliches Pulver vom Schmp. 139–140 °C (Zers.).

c) Zu 2.27 g (10 mmol) **16a** in 25 ml absol. Dichlormethan gibt man bei -20 °C unter Rühren 4.00 g (10 mmol) **17**. Man erwärmt auf 0 °C, wobei **17** in Lösung geht und **1f** auszufallen beginnt. Man rührt 30 min bei 0 °C, filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß (3.30 g) und fällt aus den Mutterlaugen bei -78 °C mit 50 ml absol. Ether weitere 2.01 g. Ausb. 5.31 g (92%) gelbliches Pulver, welches 10 min in 10 ml absol. Methanol gerührt und dann abfiltriert wird. Man erhält 4.61 g (80%) gelbliches Pulver vom Schmp. 139–140 °C (Zers.).

(*Diphenylmethylenamino*)bis(4-methylphenyl)sulfonium-hexachloroantimonat (**1g**)

a) Analog **1d a**) aus 2.16 g (10 mmol) **14b** und 2.16 g (10 mmol) **15c** und 2.99 g (10 mmol) Antimonpentachlorid. Das auf 22 °C erwärmte Reaktionsgemisch wird mit 30 ml absol. Dichlormethan verdünnt. Man filtriert und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Ausb. 5.00 g (69%) orangefarbene Kuben vom Schmp. 148–150 °C, die sich aus Dichlormethan/Ether umkristallisieren lassen. - ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 2.45. - ¹³C-NMR ([D₆]Aceton, 263 K): CH₃ δ = 21.6, C=N 190.4, arom. C 128.6, 129.4, 129.9, 130.1, 130.3, 132.1, 132.5, 133.1, 136.1, 136.3, 136.9, 146.9.

[C₂₇H₂₄NS]SbCl₆ (729.0) Ber. C 44.48 H 3.32 N 1.92 Gef. C 44.42 H 3.19 N 1.91

b) Analog **1f a**) aus 1.76 g (7.2 mmol) **12c**, 2.16 g (7.2 mmol) Antimonpentachlorid und 1.68 g (7.2 mmol) Di-*p*-tolylsulfoxid in 25 ml Dichlormethan. Die -78 °C kalte Lösung färbt sich zunächst grün und dann rot. Man rührt 30 min bei 22 °C und engt i. Vak. auf 10 ml ein. Bei -20 °C kristallisieren 1.62 g (31%) und aus der Mutterlauge nach Zugabe von Ether weitere 1.00 g (19%)

gelbbraune Kristalle, die aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert werden. Ausb. 2.16 g (41%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 150–151 °C.

(*Diphenylmethylenamino*)diethylsulfonium-hexachloroantimonat (**1h**): Analog **1d a**) aus 2.16 g (10 mmol) **14b**, 0.90 g (10 mmol) **15d** und 2.99 g (10 mmol) Antimonpentachlorid. Das bei –78 °C mit 60 ml absol. Ether gefällte Produkt wird abfiltriert. Ausb. 5.14 g (85%) gelbliches Pulver, nach Umfällen aus 10 ml Aceton/60 ml Ether und Einengen der Mutterlauge 4.16 g (68%) vom Schmp. 121–122 °C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 1.54 (t, J = 7 Hz), CH₂ 3.76 (q, J = 7 Hz). – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton, 263 K): CH₃ δ = 8.3, CH₂ 41.3, C=N 192.5. – IR: C=N 1550 cm⁻¹.

[C₁₇H₂₀NS]SbCl₆ (604.9) Ber. C 33.75 H 3.33 N 2.32 Gef. C 33.55 H 3.11 N 2.32

1-(*Diphenylmethylenamino*)tetrahydrothiophenium-hexachloroantimonat (**1i**): Analog **1d a**) aus 2.16 g (10 mmol) **14b**, 0.89 g (10 mmol) **15e** und 2.99 g (10 mmol) Antimonpentachlorid. Man rührt 30 min bei –78 °C, anschließend 30 min bei 22 °C und engt i. Vak. bei 20 °C Badtemp. auf 10 ml ein. Die Lösung wird über eine Säule (7 cm × 6 cm) mit getrocknetem (24 h bei 60 °C/0.1 Torr) Kieselgel unter Argon mit absol. Dichlormethan/absol. Ether (10:1) als Laufmittel filtriert. Ausb. 4.53 g (75%) gelbliches Pulver vom Schmp. 112–113 °C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₂ δ = 3.92 (m), 2.61 (m). – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton, 263 K, externer Lock): CH₂ δ = 29.5, 52.9, C=N 188.9, 8 arom. C. – IR: C=N 1545 cm⁻¹.

[C₁₇H₁₈NS]SbCl₆ (602.9) Ber. C 33.87 H 3.01 N 2.32 Gef. C 33.90 H 2.99 N 2.26

(*Diphenylmethylenamino*)methylphenylsulfonium-hexachloroantimonat (**1j**): Analog **1d a**) aus 2.16 g (10 mmol) **14b**, 1.24 g (10 mmol) **15f** und 2.99 g (10 mmol) Antimonpentachlorid. Das zweimal mit je 10 ml absol. Ether gewaschene Rohprodukt (5.96 g, 89%) wird aus 10 ml Aceton/60 ml Ether umgefällt. Ausb. 3.90 g (61%) gelbliches Pulver vom Schmp. 126–127 °C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 3.75. – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 35.6, C=N 190.0. – IR: C=N 1545 cm⁻¹.

[C₂₀H₁₈NS]SbCl₆ (638.9) Ber. C 37.60 H 2.84 N 2.19 Gef. C 37.61 H 2.83 N 2.01

(*Diphenylmethylenamino*)diphenylsulfonium-hexachloroantimonat (**1k**): Analog **1d a**) aus 2.16 g (10 mmol) **14b**, 1.86 g (10 mmol) **15g** und 2.99 g (10 mmol) Antimonpentachlorid. Man rührt 30 min bei –78 °C, erwärmt auf 22 °C, filtriert, engt das Filtrat auf 10 ml ein und versetzt bis zur beginnenden Trübung mit absol. Ether. Bei –20 °C kristallisieren 4.09 g (52%) gelbe Kuben vom Schmp. 149 °C (Zers.). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 263 K): C=N δ = 190.9, arom. C 127.8, 129.3, 129.7, 130.2, 130.8, 131.8, 132.0, 133.1, 135.2, 135.5, 135.7, 136.5. – IR: C=N 1540 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{max} 279 nm (lg ε = 4.48).

[C₂₅H₂₀NS]SbCl₆ · CH₂Cl₂ (785.9) Ber. C 39.73 H 2.82 N 1.78
Gef. C 39.78 H 2.82 N 1.72

Dibenzyl(*diphenylmethylenamino*)sulfonium-hexachloroantimonat (**1l**): Analog **1d a**) aus 2.16 g (10 mmol) **14b**, 2.14 g (10 mmol) **15b** und 2.99 g (10 mmol) Antimonpentachlorid. Die auf 22 °C erwärmte Reaktionslösung wird bei 20 °C auf 15 ml eingeeengt. Nach Zugabe von absol. Ether bis zur beginnenden Trübung kristallisieren bei –20 °C 4.86 g (67%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 107–108 °C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 263 K): CH₂ δ = 53.1, C=N 193.5.

[C₂₇H₂₄NS]SbCl₆ (729.0) Ber. C 44.48 H 3.32 N 1.92 Gef. C 44.37 H 3.31 N 1.88

(2,2-Dimethyl-1-phenylpropylidenamino)diethylsulfonium-hexachloroantimonat (**1m**): Analog **1d a**) aus 1.96 g (10 mmol) **14a**, 0.99 g (11 mmol) **15d** und 2.99 g (10 mmol) Antimonpentachlorid. Man rührt bei –78 °C, bis die Lösung hellgelb geworden ist, erwärmt auf 22 °C, tropft 50 ml absol. Ether hinzu und filtriert. Ausb. 5.29 g (90%) hellgelbes Pulver, aus Dichlormethan/

Ether umkristallisiert Schmp. 137–138 °C. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $(\text{CH}_3)_3$ δ = 1.38, CH_3 1.49 (t, J = 7 Hz), CH_2 3.66 (q, J = 7 Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, 263 K): $(\text{CH}_3)_3$ δ = 27.9, CH_3 8.2, CH_2 40.5, C 45.1, C=N 208.3. – IR: C=N 1580 cm^{-1} .

$[\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{NS}]\text{SbCl}_6$ (584.9) Ber. C 30.80 H 4.14 N 2.39 Gef. C 30.76 H 4.10 N 2.33

1-(2,2-Dimethyl-1-phenylpropylidenamino)tetrahydrothiophenium-hexachloroantimonat (1n): Analog **1d a** aus 1.96 g (10 mmol) **14a**, 0.89 g (10 mmol) **15e** und 2.99 g (10 mmol) Antimonpentachlorid in insgesamt 13 ml absol. Dichlormethan. Man rührt 20 min, bis die Lösung hellgelb geworden ist, erwärmt auf 22 °C, tropft 30 ml absol. Ether hinzu, filtriert und kristallisiert das farblose Pulver aus Dichlormethan/Ether um. Ausb. 4.48 g (77%) farblose Kristalle vom Schmp. 115 °C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $(\text{CH}_3)_3$ δ = 1.32, CH_2 2.34 (m), 3.76 (m). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, 263 K): CH_3 δ = 27.7, CH_2 29.3, 52.0, C 44.4, C=N 203.3. – IR: C=N 1570 cm^{-1} .

$[\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NS}]\text{SbCl}_6$ (582.9) Ber. C 30.91 H 3.80 N 2.40 Gef. C 30.72 H 3.71 N 2.35

(2,2-Dimethyl-1-phenylpropylidenamino)diphenylsulfonium-hexachloroantimonat (1o) und Diphenyl[4-(phenylthio)phenyl]sulfonium-hexachloroantimonat (20): Analog **1n** aus 1.96 g (10 mmol) **14a**, 1.86 g (10 mmol) **15g** und 2.99 g (10 mmol) Antimonpentachlorid. Die anfangs schwarze Lösung verfärbt sich bei –78 °C zunächst grün und dann rot. Man rührt 30 min bei 22 °C, tropft 80 ml Ether hinzu und filtriert. Der Rückstand besteht nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus etwa gleichen Mengen **1o** und **20**. Aus 20 ml absol. Acetonitril kristallisieren bei –20 °C 1.60 g (45%) orangefarbenes **20** vom Schmp. 183 °C (Lit.²⁹ 178–181.5 °C). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 263 K): Aromat. C δ = 118.1, 124.0, 128.6, 128.9, 130.6, 130.8, 131.5, 132.1, 135.2, 135.6, 150.6.

$[\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{S}_2]\text{SbCl}_6$ (706.0) Ber. C 40.83 H 2.71 Cl 30.13 Gef. C 40.80 H 2.71 Cl 29.96

Die Mutterlaugen der Kristallisation von **20** werden i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 5 ml Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von Ether bis zur beginnenden Trübung kristallisieren bei –20 °C 2.96 g (41%) gelbes **1o** vom Schmp. 161 °C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): CH_3 δ = 1.44. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 263 K): CH_3 δ = 27.9, C 46.0, C=N 207.3.

$[\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{NS}]\text{SbCl}_6 \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (723.4) Ber. C 39.01 H 3.48 N 1.94
Gef. C 39.15 H 3.52 N 1.91

(Cyclohexylidenamino)dimethylsulfonium-hexachloroantimonat (1p): Analog **1d a** aus 1.32 g (10 mmol) **14d**³⁷, 0.62 g (10 mmol) **15a** und 2.99 g (10 mmol) Antimonpentachlorid in insgesamt 35 ml absol. Dichlormethan. Nach 12 h bei 22 °C wird mit 10 ml absol. Ether verdünnt und filtriert. Bei –20 °C kristallisieren aus dem Filtrat 2.05 g (42%) und aus der eingeengten Mutterlauge weitere 1.23 g (25%) farblose Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether den Schmp. 94 °C (Zers., Gelbfärbung ab 30 °C) zeigen und sich bei 22 °C, langsamer bei –20 °C, innerhalb einiger Tage zersetzen. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): CH_3 δ = 3.30, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$ 2.68 (m), 2.96 (m). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, 253 K): CH_3 δ = 32.3, CH_2 25.0, 27.8, 28.1, 37.3, 40.7, C=N 202.1. – IR: C=N 1590 cm^{-1} .

$[\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NS}]\text{SbCl}_6$ (492.8) Ber. C 19.50 H 3.27 N 2.84 Gef. C 18.96 H 3.12 N 2.70

(Cyclohexylidenamino)diethylsulfonium-hexachloroantimonat (1q): Analog **1p** aus 1.32 g (10 mmol) **14d**, 0.90 g (10 mmol) **15d** und 2.99 g (10 mmol) Antimonpentachlorid. Nach 12 h bei 22 °C wird die Reaktionslösung auf 20 ml eingeengt und mit 25 ml absol. Ether versetzt. Bei –20 °C fallen 2.43 g (47%) farbloses, bei 22 °C nur einige h haltbares Pulver aus, welches sich beim Umkristallisieren zersetzt. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): CH_3 δ = 1.62 (t, J = 7 Hz),

$\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$ 2.77 (m), 3.00 (m). – ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton, 253 K): CH_3 δ = 8.1, CH_2 25.0, 28.2, 28.4, 37.7, 40.8, 41.0, $\text{C}=\text{N}$ 205.0. – IR: $\text{C}=\text{N}$ 1600 cm^{-1} .

$[\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NS}]\text{SbCl}_6$ (520.8) Ber. C 23.06 H 3.87 N 2.69 Gef. C 21.68 H 3.66 N 2.60

(Cyclohexylidenamino)methylphenylsulfonium-hexachloroantimonat (**1r**): Analog **1p** aus 1.32 g (10 mmol) **14d**, 1.24 g (10 mmol) **15f** und 2.99 g (10 mmol) Antimonpentachlorid. Nach Zugabe von 50 ml absol. Ether kristallisieren aus der Reaktionslösung bei -20°C 3.92 g (71%) hellgelbe, bei 22°C mehrere Tage haltbare Nadeln, nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether Schmp. 125°C (Zers., Bräunung ab 100°C). – ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): CH_3 δ = 3.62, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$ 2.72 (m), 3.00 (m). – ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton, 253 K): CH_3 δ = 34.4, CH_2 24.8, 27.7, 28.2, 37.8, 40.8, $\text{C}=\text{N}$ 202.7. – IR: 1590 cm^{-1} .

$[\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NS}]\text{SbCl}_6$ (554.8) Ber. C 28.14 H 3.27 N 2.52 Gef. C 28.42 H 3.26 N 2.69

(Diphenylmethylenamino)ethylmethylsulfonium-hexachloroantimonat (**1s**): Zu 1.07 g (4.42 mmol) **16b** in 25 ml absol. Dichlormethan gibt man bei 0°C unter Rühren 1.75 g (4.42 mmol) **17** in drei Portionen. Man rührt 3 h bei 22°C , engt auf 10 ml ein, versetzt bei -30°C mit 25 ml absol. Ether, rührt 5 min und filtriert. Ausb. 2.45 g (94%) farbloses Pulver, nach Umkristallisieren aus Aceton/Ether Schmp. $128-129^\circ\text{C}$. – ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): CH_3 δ = 1.58 (t, J = 7 Hz), 3.34, CH_2 3.78 (q, J = 7 Hz). – ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton, 263 K): CH_3 δ = 7.9, 29.8, CH_2 43.5, $\text{C}=\text{N}$ 190.7.

$[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NS}]\text{SbCl}_6$ (590.9) Ber. C 32.53 H 3.07 N 2.37 Gef. C 32.78 H 2.97 N 2.36

(2,2-Dimethyl-1-phenylpropylidenamino)ethylmethylsulfonium-hexachloroantimonat (**1t**): Zu 0.80 g (3.62 mmol) **16f** in 20 ml absol. Dichlormethan gibt man bei 22°C 1.43 g (3.62 mmol) **17** in zwei Portionen. Man rührt 15 min bei 22°C , kühlt auf -78°C , versetzt mit 50 ml absol. Ether, filtriert rasch und wäscht zweimal mit je 10 ml absol. Ether. Ausb. 1.89 g (92%) farbloses Pulver vom Schmp. $138-139^\circ\text{C}$ (Zers.). – ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): CH_3 δ = 1.36, 1.55 (t, J = 7 Hz), 3.23, CH_2 3.68 (q, J = 7 Hz). – ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): CH_3 δ = 7.8, 28.1, 43.0, CH_2 29.6, $\text{C}=\text{N}$ 206.8.

$[\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NS}]\text{SbCl}_6$ (570.9) Ber. C 29.45 H 3.88 N 2.45 Gef. C 29.61 H 3.87 N 2.45

(4-Chlorbutyl)(2,2-dimethyl-1-phenylpropylidenamino)methylsulfonium-hexachloroantimonat (**1u**): Zu 1.93 g (6.8 mmol) **16g** in 20 ml absol. Dichlormethan gibt man bei 22°C 2.70 g (6.8 mmol) **17** in fünf Portionen. Man rührt 30 min bei 22°C , versetzt mit 15 ml absol. Ether, filtriert und gibt zum Filtrat absol. Ether bis zur beginnenden Trübung. Bei -20°C kristallisieren 3.46 g (80%) farblose Kristalle, die mit Ether gewaschen werden, Schmp. $106-107^\circ\text{C}$. – ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): CH_3 δ = 1.36, 3.27, CH_2 2.05 (m), 3.74 (m). – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): CH_3 δ = 28.2, 44.2, CH_2 21.0, 31.0, 31.1, 48.0, C 45.4, $\text{C}=\text{N}$ 208.5. – IR: $\text{C}=\text{N}$ 1570 cm^{-1} .

$[\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{ClNS}]\text{SbCl}_6$ (633.4) Ber. C 30.34 H 3.98 N 2.21 Gef. C 30.21 H 3.92 N 2.17

N-Chlor-2,2-dimethyl-1-phenyl-1-propanimin (**14a**): Man tropft unter Rühren bei 0°C zu 16.2 g (100 mmol) 2,2-Dimethyl-1-phenyl-1-propanimin³⁸⁾ in 25 ml absol. Dichlormethan eine Lösung von 10.9 g (100 mmol) *tert*-Butylhypochlorit in 10 ml absol. Dichlormethan. Man rührt 30 min bei 22°C , dampft i. Vak. bei 0°C ein und nimmt den Rückstand in 40 ml absol. Pentan auf. Bei -20°C kristallisieren 17.3 g (88%) farblose Nadeln vom Schmp. $54-55^\circ\text{C}$ (Lit.³⁹⁾ $58-59^\circ\text{C}$). – ^1H -NMR (CCl_4): CH_3 δ = 1.22. – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 263 K): CH_3 δ = 28.1, C 42.8, $\text{C}=\text{N}$ 189.4, arom. C 126.1, 128.2, 128.6, 137.0.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ClN}$ (195.7) Ber. C 67.51 H 7.21 N 7.16 Gef. C 67.64 H 7.28 N 7.15

N-Chlor-1,1-diphenylmethanimin (**14b**): Analog **14a** aus 18.1 g (100 mmol) Benzophenonimin und 10.9 g (100 mmol) *tert*-Butylhypochlorit. Aus 50 ml absol. Pentan kristallisieren bei -20°C

21.1 g (98%) farblose Prismen vom Schmp. 35–36°C (Lit.⁴⁰) 38°C). – ¹³C-NMR (CDCl₃): C=N δ = 178.7.

N-Chlor-2,2,4,4-tetramethyl-3-pentanimin (**14c**): Analog **14a** aus 14.1 g (100 mmol) 2,2,4,4-Tetramethyl-3-pentanimin⁴¹) und 10.9 g *tert*-Butylhypochlorit. Aus 15 ml Pentan kristallisieren bei –20°C 13.1 g (75%) farblose Nadeln, die sich bei 22°C verflüssigen, Sdp. 37–38°C/1 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): CH₃ δ = 1.29, 1.51. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 263 K): CH₃ δ = 28.9, 29.8, C 42.1, 46.3, C=N 189.5.

C₉H₁₈ClN (175.7) Ber. C 61.52 H 10.33 N 7.97 Gef. C 61.28 H 10.19 N 7.98

N-(Diphenylmethyl)methansulfenamid (**16a**)

a) Zu 4.88 g (20 mmol) **12c** in 50 ml absol. Dichlormethan tropft man bei –78°C eine Lösung von 1.56 g (20 mmol) absol. Dimethylsulfoxid in 10 ml absol. Dichlormethan. Man kocht 6 h unter Rückfluß, verdampft das Solvens i. Vak., löst den Rückstand in 50 ml absol. Ether, filtriert und engt das Filtrat auf 5 ml ein. Bei –20°C kristallisieren 3.47 g und aus der eingeengten Mutterlauge weitere 0.57 g (89%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 63–64°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 2.76. – ¹³C-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 23.6, C=N 163.2.

C₁₄H₁₃NS (227.3) Ber. C 73.97 H 5.76 N 6.16 Gef. C 74.22 H 5.79 N 5.92

b) Zu 2.16 g (10 mmol) **14b** in 15 ml absol. Acetonitril tropft man bei 22°C eine Lösung von 0.62 g (10 mmol) **15a** in 5 ml absol. Acetonitril. Es wird 1 h unter Rückfluß gekocht, i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 30 ml Ether aufgenommen, die Lösung filtriert und das Filtrat auf 5 ml eingeengt. Bei –20°C kristallisieren 1.50 g (66%) hellgelbe Prismen vom Schmp. 63–64°C.

c) Eine Lösung von 0.50 g (1.8 mmol) **1e** in 25 ml absol. Dichlormethan wird 4 d bei 22°C gerührt. Man dampft i. Vak. ein, löst den Rückstand in Ether, filtriert und dampft i. Vak. ein. Ausb. 0.39 g (95%) gelbes Pulver vom Schmp. 63–64°C.

N-(Diphenylmethyl)ethansulfenamid (**16b**): Eine Lösung von 2.16 g (10 mmol) **14b** und 0.90 g (10 mmol) **15d** in 15 ml absol. Acetonitril wird 90 min unter Rückfluß gekocht und i. Vak. eingedampft. Man nimmt den Rückstand in 40 ml Ether auf, filtriert und engt das Filtrat auf 5 ml ein. Bei –20°C kristallisieren 2.30 g (95%) gelbe Kristalle, nach Umkristallisieren aus Pentan Schmp. 34–35°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 1.43 (t, *J* = 7 Hz), CH₂ 3.09 (q, *J* = 7 Hz). – ¹³C-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 14.1, CH₂ 33.4, C=N 163.2, arom. C 127.6, 127.7, 128.2, 128.8, 129.0, 129.2, 138.3, 139.4.

C₁₅H₁₅NS (241.3) Ber. C 74.65 H 6.26 N 5.80 Gef. C 74.85 H 6.39 N 5.78

4-Chlor-*N*-(diphenylmethyl)butansulfenamid (**16c**): Analog **16a** b) aus 4.32 g (20 mmol) **14b** und 1.79 g (20 mmol) **15e** in 15 ml Acetonitril. Man rührt 30 min bei 22°C und kocht dann 2 h unter Rückfluß. Nach Zugabe von 10 ml Ether kristallisieren bei –20°C 4.90 g (81%) gelbe Prismen vom Schmp. 44–45°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₂ δ = 1.95 (m, 4H), 3.08 (m, 2H), 3.54 (m, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 263 K): CH₂ δ = 26.3, 31.0, 38.2, 44.8, C=N 163.4.

C₁₇H₁₈ClNS (303.8) Ber. C 67.20 H 5.97 N 4.61

Gef. C 66.93 H 6.00 N 4.57 Molmasse 303, 305 (MS)

N-(Diphenylmethyl)benzolsulfenamid (**16d**): Analog **16c** aus 4.32 g (20 mmol) **14b** und 2.48 g (20 mmol) **15f**. Man kocht 2 h unter Rückfluß und dampft i. Vak. ein. Aus Pentan kristallisieren 4.52 g (78%) gelbliche Kristalle, nach Umkristallisieren Schmp. 69–70°C (Lit.⁴²) 73°C). – ¹³C-NMR (CDCl₃): C=N δ = 164.2.

C₁₉H₁₅NS (289.4) Ber. C 78.85 H 5.22 N 4.84

Gef. C 78.70 H 5.25 N 4.87 Molmasse 289 (MS)

N-(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyliden)methansulfenamid (**16e**)

a) Analog **16c** aus 1.96 g (10 mmol) **14a** und 0.62 g (10 mmol) **15a**. Man löst das Rohprodukt in 20 ml Ether, filtriert und engt das Filtrat auf 5 ml ein. Bei -20°C kristallisieren 1.65 g (80%) farblose Nadeln vom Schmp. $49-50^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 $\delta = 1.16, 2.60$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 263 K): CH_3 $\delta = 22.7, (\text{CH}_2)_3$ 28.2, C 41.3, C=N 175.5.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NS}$ (207.3) Ber. C 69.51 H 8.26 N 6.76

Gef. C 69.59 H 8.36 N 6.77 Molmasse 207 (MS)

b) Zu 5.36 g (20 mmol) **12a** in 25 ml Acetonitril tropft man bei 22°C 1.95 g (25 mmol) frisch über CaH_2 destilliertes Dimethylsulfoxid. Nachdem die exotherme Reaktion abgeklungen ist, erhitzt man zum Sieden. Nach insgesamt 60 min wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand bei $60^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr sublimiert. Ausb. 0.73 g (18%) gelbliche Kristalle, die in allen spektroskopischen Daten mit der nach a) dargestellten Verbindung identisch sind.

N-(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyliden)ethansulfenamid (**16f**): Analog **16c** aus 1.96 g (10 mmol) **14a** und 0.90 g (10 mmol) **15d**. Man löst das Rohprodukt in 50 ml Ether, filtriert und engt auf 10 ml ein. Bei -20°C kristallisieren 1.62 g (73%) (nach Einengen der Mutterlauge) farblose Nadeln vom Schmp. $39-40^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 $\delta = 1.16, 1.33$ (t, $J = 7$ Hz), CH_2 2.92 (q, $J = 7$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 $\delta = 14.0, (\text{CH}_2)_3$ 28.6, CH_2 32.7, C 41.5, C=N 174.8.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NS}$ (221.4) Ber. C 70.53 H 8.65 N 6.33 Gef. C 70.50 H 8.80 N 6.30

4-Chlor-*N*-(2,2-dimethyl-1-phenylpropyliden)butansulfenamid (**16g**): Analog **16c** aus 1.96 g (10 mmol) **14a** und 0.89 g (10 mmol) **15e**. Die Reaktionslösung wird 90 min unter Rückfluß gekocht. Bei -20°C kristallisieren 2.63 g (93%) farblose Nadeln, nach Umkristallisieren aus 10 ml Ether Schmp. $77-78^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 $\delta = 1.16, \text{CH}_2$ 1.90 (m, 4H), 2.95 (m, 2H), 3.55 (m, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 $\delta = 28.5, \text{CH}_2$ 26.6, 31.4, 37.8, 44.6, C 41.6, C=N 175.4.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ClNS}$ (283.9) Ber. C 63.47 H 7.81 N 4.93

Gef. C 63.49 H 7.97 N 4.86 Molmasse 283, 285 (MS)

N-(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyliden)benzolsulfenamid (**16h**): Analog **16c** aus 1.96 g (10 mmol) **14a** und 1.24 g (10 mmol) **15f**. Die Reaktionslösung wird 90 min unter Rückfluß gekocht und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand kristallisiert aus 9 ml Ether bei -20°C . Ausb. 1.40 g (52%) farblose Stäbchen vom Schmp. $81-82^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_2 $\delta = 1.26$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 $\delta = 28.5, \text{C}$ 42.1, C=N 176.5. – IR: C=N 1580 cm^{-1} .

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NS}$ (269.4) Ber. C 75.79 H 7.11 N 5.20

Gef. C 75.65 H 7.26 N 5.07 Molmasse 269 (MS)

Antimonpentachlorid-Bis(4-methylphenyl)sulfoxid(1/1) (**18**): Analog **1d** b) aus 2.24 g (10 mmol) **12b**, 2.30 g (10 mmol) Di-*p*-tolylsulfoxid und 2.99 g (10 mmol) Antimonpentachlorid. Das Reaktionsgemisch wird nach Erwärmen auf 22°C sofort auf 10 ml eingeeengt, auf -40°C gekühlt und tropfenweise unter Rühren mit 100 ml absol. Ether versetzt. Man filtriert und kristallisiert den gelben Rückstand aus Chloroform/Ether um. Ausb. 3.18 g (60%) gelbe Nadeln vom Schmp. $158-160^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): CH_3 $\delta = 2.46$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 263 K): CH_3 $\delta = 21.8$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{OS} \cdot \text{SbCl}_5$ (529.3) Ber. C 31.77 H 2.67 Gef. C 32.06 H 2.72

Tribenzylsulfonium-hexachloroantimonat (**19**): Analog **1c** b) aus 2.24 g (10 mmol) **12c**, 2.30 g (10 mmol) Dibenzylsulfoxid und 2.99 g (10 mmol) Antimonpentachlorid. Das Rohprodukt wird über Kieselgel (10 cm \times 1.5 cm) mit Ether und anschließend mit Dichlormethan filtriert. Der Rückstand der eingedampften Dichlormethanfraktion kristallisiert bei -20°C aus 10 ml Chloro-

form nach Zugabe von 25 ml Ether. Ausb. 2.40 g (75%) gelbe Nadeln vom Schmp. 138 °C (Zers.).
 – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₂ δ = 4.93. – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): CH₂ δ = 46.2.

[C₂₁H₂₁S]SbCl₆ (639.9) Ber. C 39.41 H 3.31 Gef. C 39.33 H 3.28

1,1-Diphenyl-N-thiocyanatomethanimin (21a): Zu 1.08 g (5.0 mmol) **14b** in 8 ml absol. Aceton tropft man bei –30 °C unter Rühren eine Lösung von 0.49 g (5.0 mmol) Kaliumrhodanid in 10 ml absol. Aceton. Man rührt 45 min bei 22 °C, filtriert, wäscht den Rückstand mit Aceton und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Ausb. 1.11 g (93%) fast farbloses Pulver, aus Acetonitril Schmp. 85–86 °C. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 253 K): C=N δ = 172.7, C≡N 113.6, arom. C 126.8, 128.4, 128.5, 129.6, 130.9, 131.6, 134.8, 136.8. – IR: C≡N 2160, C=N 1560 cm⁻¹.

C₁₄H₁₀N₂S (238.3) Ber. C 70.56 H 4.23 N 11.75

Gef. C 70.29 H 4.20 N 11.63 Molmasse 238 (MS)

2,2-Dimethyl-1-phenyl-N-thiocyanato-1-propanimin (21b): Analog **21a** aus 3.91 g (20 mmol) **14a** und 1.94 g (20 mmol) Kaliumrhodanid. Aus Acetonitril kristallisieren 4.10 g (94%) farblose, sich innerhalb einiger h gelb färbende Kristalle vom Schmp. 90–91 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 1.18. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 253 K): CH₃ δ = 27.7, C 43.1, C≡N 114.0, C=N 185.8. – IR: C≡N 2160, C=N 1750 cm⁻¹.

C₁₂H₁₄N₂S (218.3) Ber. C 66.01 H 6.46 N 12.83

Gef. C 66.03 H 6.50 N 13.07 Molmasse 218 (MS)

- 1) B. Samuel und K. Wade, J. Chem. Soc. A **1969**, 1742.
- 2) A. Schmidt, Chem. Ber. **105**, 3050 (1972).
- 3) D. H. R. Barton, R. D. Bracho, A. A. L. Gunatilaka und D. A. Widdowson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1975**, 579.
- 4) M. T. Reetz, W. Stephan und W. F. Maier, Synth. Commun. **10**, 867 (1980).
- 5) E.-U. Würthwein, Angew. Chem. **93**, 110 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 99 (1981).
- 6) G. J. Bullen und K. Wade, J. Chem. Soc. D **1971**, 1122.
- 7) G. J. Bullen, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 858.
- 8) Y. Nishikawa, Y. Matsuura, M. Kakudo, T. Akasaka, N. Furukawa und S. Oae, Chem. Lett. **1978**, 447.
- 9) A. M. Griffin und G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect. B **31**, 893 (1975).
- 10) J. K. Ruff, R. P. White und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2159 (1971).
- 11) L. B. Handy, J. K. Ruff und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7312 (1970).
- 12) L. B. Handy, J. K. Ruff und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7327 (1970).
- 13) M. B. Smith und R. Bau, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2388 (1973).
- 14) S. A. Goldfield und K. N. Raymond, Inorg. Chem. **13**, 770 (1974).
- 15) H. B. Chin, M. B. Smith, R. D. Wilson und R. Bau, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5285 (1974).
- 16) R. D. Wilson und R. Bau, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7601 (1974).
- 17) A. T. Vincent und P. J. Wheatley, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 617.
- 18) S. Oae, T. Numata und T. Yoshimura, Heterosulphonium Salts, in The Chemistry of the Sulphonium Group, Herausgeber S. Patai, J. Wiley, New York 1981.
- 19) A. J. Papa, J. Org. Chem. **35**, 2837 (1970).
- 20) A. Le Berre, C. Renault und P. Giraudeau, Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 3245.
- 21) Y. Ueno und M. Okawara, Bull. Chem. Soc. Jpn. **47**, 1033 (1974).
- 22) V. I. Gorbatenko und L. I. Samarai, Synthesis **1980**, 85.
- 23) R. Reck und J. C. Jochims, Chem. Ber. **115**, 860 (1982).
- 24) L. I. Samarai, O. V. Vishnevskii und G. I. Derkach, Chem. Ber. **102**, 2972 (1969).
- 25) L. I. Samarai, V. I. Gorbatenko, O. V. Vishnevskii und A. A. Kisilenko, Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSR, Ser. B **34**, 644 (1972) [Chem. Abstr. **77**, 139522 (1972)].
- 26) R. Appel und H. Rittersbacher, Chem. Ber. **97**, 852 (1964).
- 27) R. Neidlein und W. Haussmann, Angew. Chem. **77**, 733 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 708 (1965).
- 28) D. Barnard, M. J. R. Loadman und B. Pepper, Tetrahedron Lett. **1972**, 2843.
- 29) T. Oishi, M. Mori und Y. Ban, Chem. Pharm. Bull. **19**, 1863 (1971).
- 30) D. Vorländer und E. Mittag, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 413 (1917).

Chem. Ber. **115** (1982)

- ³¹) *J. A. Baltrop* und *K. J. Morgan*, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3072.
³²) *D. H. R. Barton*, *P. D. Magnus* und *S. I. Pennanen*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 1007.
³³) *Th. Zincke* und *F. Farr*, *Liebigs Ann. Chem.* **391**, 57 (1912).
³⁴) *R. Appel* und *G. Vollmer*, *Chem. Ber.* **103**, 2555 (1970).
³⁵) *E. Schmitz* und *H. Striegler*, *J. Prakt. Chem.* **312**, 359 (1970).
³⁶) *C. Berg*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 122.
³⁷) *G. H. Alt* und *W. S. Knowles*, *Org. Synth., Coll. Vol. V*, 208 (1973).
³⁸) Dargestellt nach *P. L. Pickard* und *T. L. Tolbert*, *J. Org. Chem.* **26**, 4886 (1961); vgl. *F. Duboudin*, *E. Frainnet*, *G. Vincon* und *F. Dabescat*, *J. Organomet. Chem.* **82**, 41 (1974).
³⁹) *C. A. Grob*, *H. P. Fischer*, *W. Raudenbusch* und *J. Zergenyi*, *Helv. Chim. Acta* **47**, 1003 (1964).
⁴⁰) *R. N. Loepky* und *M. Rotman*, *J. Org. Chem.* **32**, 4010 (1967).
⁴¹) *J.-P. Mazaleyrat*, *Can. J. Chem.* **56**, 2731 (1978).
⁴²) *D. H. R. Barton*, *I. A. Blair*, *P. D. Magnus* und *R. K. Norris*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 1037.

[323/81]