

Massenspektrometrische Untersuchung von Stickstoff-Verbindungen, XXXV<sup>1)</sup>

## Phenylsubstituierte 2-Azaallenium-Ionen in der Gasphase

Ernst-Ulrich Würthwein<sup>\*a</sup>, Herman Halim<sup>b</sup>, Helmut Schwarz<sup>\*b</sup> und Nico M. M. Nibbering<sup>c</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg<sup>a</sup>,  
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen,

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin<sup>b</sup>,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, und

Laboratory of Organic Chemistry, University of Amsterdam<sup>c</sup>,  
Nieuwe Achtergracht 129, Amsterdam, The Netherlands

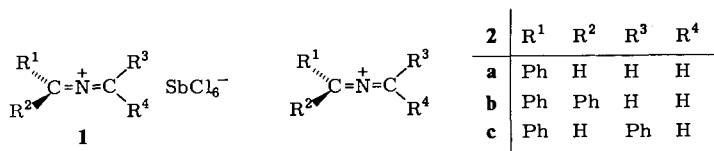
Eingegangen am 7. Dezember 1981

Für die Gasphasenchemie metastabiler phenylsubstituierter 2-Azaallenium-Ionen (**2a, b, c**) sind intramolekulare elektrophile Substitutionen charakteristisch; diese sind energetisch günstiger als diverse Phenyl- und Wasserstoff-Wanderungen, obwohl letztere zu thermochemisch stabileren Zwischenprodukten (Nitrilium-Ionen) führen. Als Folge der elektrophilen Substitution zerfallen **2a** und **2c** unimolekular unter HCN-Eliminierung, während aus **2b** PhCN eliminiert wird. Experimente unter Benutzung [<sup>2</sup>H]- und [<sup>13</sup>C]-markierter Substrate liefern zusammen mit MNDO-Rechnungen ein detailliertes Bild für die Chemie von „isolierten“ **2a, b, c**-Kationen.

**Mass Spectrometric Investigation of Nitrogen Compounds, XXXV<sup>1)</sup>**  
**Phenyl-substituted 2-Azaallenium Ions in the Gas Phase**

The gas phase chemistry of metastable phenyl-substituted 2-azaallenium ions (**2a, b, c**) is characterized by intramolecular electrophilic substitution reactions; these processes are energetically favoured in comparison with various phenyl and hydrogen migrations, in spite of the fact that the latter may give rise to the formation of more stable intermediates (nitrilium ions). As a direct consequence of the electrophilic substitution, **2a, c** decompose via loss of HCN, whereas from **2b** PhCN is eliminated unimolecularly. The combination of experimental investigations, employing [<sup>2</sup>H]- and [<sup>13</sup>C]-labelled precursors, and MNDO calculations allows to give a detailed description of the chemistry of isolated **2a, b, c** cations.

Dimethylenammonium-Salze **1** (R = H, Alkyl, Aryl) sind typische Beispiele für stabilisierte Carbenium-Ionen, wobei die Iminogruppe über den Stickstoff als stabilisierender Elektronendonator wirkt. Bisher gab es nur wenige Hinweise auf Synthese, Konstitution und Reaktivität dieser Salze<sup>2)</sup>, in einigen Fällen wurden Reaktionsmechanismen über solche Zwischenstufen formuliert<sup>3)</sup>. In jüngster Zeit jedoch konnte ein präparativ einfacher, allgemeiner Syntheseweg für diese Salze gefunden werden<sup>2e)</sup>; die eingehendere Untersuchung der Reaktivität (z. B. mit Nucleophilen, mit Enen und Dienen und mit Basen (Bildung der Nitril-Ylide<sup>4)</sup>)) ist daher möglich geworden<sup>5)</sup>. Spektroskopische Studien und theoretische Berechnungen<sup>5)</sup> haben gezeigt, daß als Grundzustandsstruktur der Salze **1** die lineare Cumulenstruktur mit sp-hybridisiertem, formal positiv geladenem Stickstoffatom vorliegt.



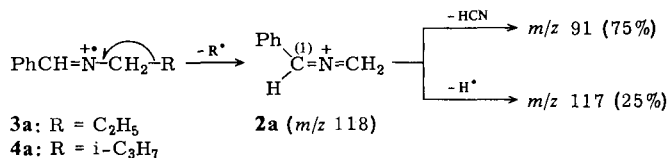
Kationen entsprechender Zusammensetzung wurden in der Vergangenheit öfters bei massenspektroskopischen Untersuchungen postuliert<sup>6</sup>; es fehlen jedoch Studien, die einen detaillierten Einblick in die Genese, die Strukturmöglichkeiten und die unimolekulare Chemie dieser Ionen gestatten und somit Einblick in die inhärenten Eigenschaften der *nackten* Kationen im Vergleich zu deren Chemie in Lösung geben.

Wir berichten hier über unsere Untersuchungen<sup>7</sup> an den phenylsubstituierten Kationen **2a–c**, die durch dissoziative Ionisierung (Elektronenstoßionisation mit 70 eV-Elektronen) diverser Alkylidenamine im Massenspektrometer erzeugt und anhand ihrer MIKE-Spektren<sup>8</sup> charakterisiert werden. In die Arbeit einbezogen werden <sup>2</sup>H- und <sup>13</sup>C-markierte Substrate, und einige der experimentellen Ergebnisse werden mit Resultaten von MNDO-Rechnungen<sup>9</sup> verglichen.

## Ergebnisse und Diskussion

Phenyl-2-azaallenium-Ionen (**2a**) und seine Isotopomeren **2d–g** (s. Tab. 1) lassen sich als intensive Ionen durch  $\alpha$ -Spaltung der ionisierten Benzylidenamine **3**, **4** erzeugen. Die MIKE-Spektren von **2a** enthalten praktisch nur zwei Signale, und zwar für die unimolekulare Abspaltung von H<sup>•</sup> bzw. HCN (Schema 1). In dieser Arbeit berichten wir nur über die Ergebnisse der HCN-Eliminierung; die H<sup>•</sup>-Abspaltung wird zusammen mit den Resultaten einer in Arbeit befindlichen Ionencyclotronresonanz-Untersuchung (ICR) über die Gasphasendeprotonierung von **2a–c** diskutiert.

Schema 1



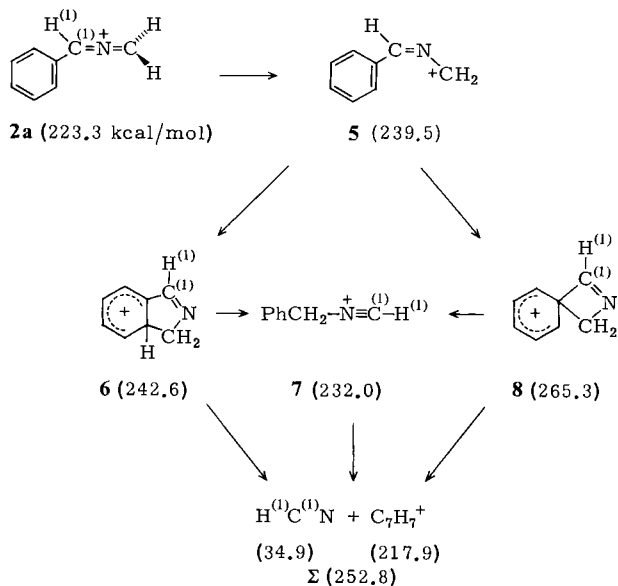
Wie aus den Daten in Tab. 1 hervorgeht, handelt es sich bei der Blausäure-Eliminierung aus **2a** um eine Reaktion, bei der das Neutralteil HCN spezifisch aus dem Kohlenstoffatom C<sup>(1)</sup> und dem daran gebundenen Wasserstoff aufgebaut wird.

Tab. 1. Isotopenverteilung in % bei der Blausäure-Eliminierung aus **2d, e, f, g**

Vorläufer	PhCD=NCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>1+</sup>	PhCH=NCD <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>1+</sup>	[D <sub>3</sub> ]PhCH=NCH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>1+</sup>	Ph <sup>13</sup> CH=NCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>1+</sup>
↓	<b>4b</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>4c</b>
Ion	↓	↓	↓	↓
Neutralteil	PhCD= <sup>+</sup> N=CH <sub>2</sub>	PhCH= <sup>+</sup> N=CD <sub>2</sub>	[D <sub>3</sub> ]PhCH= <sup>+</sup> N=CH <sub>2</sub>	Ph <sup>13</sup> CH= <sup>+</sup> N=CH <sub>2</sub>
	<b>2d</b>	<b>2e</b>	<b>2f</b>	<b>2g</b>
D <sup>12</sup> CN	100	–	–	–
H <sup>12</sup> CN	–	100	100	–
H <sup>13</sup> CN	–	–	–	100

Wie kann diese Reaktion, die eine Kopplung von Umlagerung und Eliminierung darstellt, ablaufen? Entsprechend dem stark elektrophilen Charakter der Dimethylenammonium-Ionen (vgl. auch Methylenammonium-Ionen) kommt als intramolekulare Reaktionsmöglichkeit in der Gasphase vor allem die elektrophile aromatische Addition in der *ortho*-Position des Phenylsubstituenten in Betracht. Dazu ist zunächst die Isomerisierung der linearen Cumulenstruktur **2a** in die planare, gewinkelte 2-Azaallyl-Struktur **5** nötig. Sterisch und auch elektronisch erscheint eine Cyclisierungsreaktion des 1-Phenyl-2-azaallyl-Kations leicht möglich zu sein, wobei das vom Isoindol abgeleitete Benzenium-Ion **6** resultiert. Die Bildung dieser zweiten Schlüsselstruktur wird auch durch die wohlbekannte, schon bei tiefer Temperatur ablaufende Analogreaktion des 1-Phenylallyl-Kations<sup>10)</sup> nahegelegt, das in ein Indanyl-Kation übergeht. Alle experimentell gefundenen Bruchstücke lassen sich nun zwanglos aus der Fragmentierung dieser bicyclischen Zwischenstufe erklären, wobei der Zerfall zu HCN und C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> entweder direkt oder über das Nitrilium-Ion **7** erfolgen kann (s. weiter unten). Insbesondere stehen die Resultate der Markierungsversuche mit Deuterium- bzw. <sup>13</sup>C-markierten Precursormolekülen (Tab. 1) in gutem Einklang mit dem formulierten Zerfallsweg (Schema 2; die in Klammern angegebenen Zahlen entsprechen den Bildungsenthalpien, ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup>, in kcal/mol).

Schema 2



Detaillierte Informationen über den Mechanismus der Isomerisierung und den Zerfall von **2a** liefern MNDO-Rechnungen; die Größe der Systeme gestattete wohl eine vollständige Optimierung der Strukturen der Zwischenprodukte, eine Berechnung der Übergangszustände selbst scheiterte jedoch an der Größe der Moleküle<sup>11)</sup>.

Aus den Resultaten, die in Schema 2 zusammengestellt sind, lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Zur Isomerisierung in die 2-Azaallyl-Kation-Struktur **5** sind 16.2 kcal/mol notwendig; dieser Prozeß läuft ohne Aktivierungsschwelle ab<sup>5)</sup>. **5** stellt kein Minimum auf der Energiehyperfläche dar, sondern ist eher als ein Übergangszustand zu charakterisieren, wie er etwa auch bei der Racemisierung von Dimethylenammonium-Ionen **2** durchlaufen werden könnte. Die bicyclische Benzenium-Struktur **6** ist 19.3 kcal/mol energiereicher als **2a**; für den elektrophilen Angriff ist gewiß mit einer Aktivierungsbarriere zu rechnen, doch dürfte diese, analog zu der bei sehr niedriger Temperatur verlaufenden 1-Phenylallyl-Kation-Cyclisierung<sup>10)</sup>, nur niedrig sein. Die Bildung der Endprodukte HCN + C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, die um 29.5 kcal/mol energiereicher sind als das Dimethylenammonium-Ion, entspricht den häufig bei heterocyclischen Fragmentierungen zu beobachtenden Ringbruchreaktionen; die Aktivierungsbarriere für diesen Prozeß ist schwer abzuschätzen. Viele Analogbeispiele<sup>12)</sup> sprechen jedoch auch hier für diese Zerfallsart.

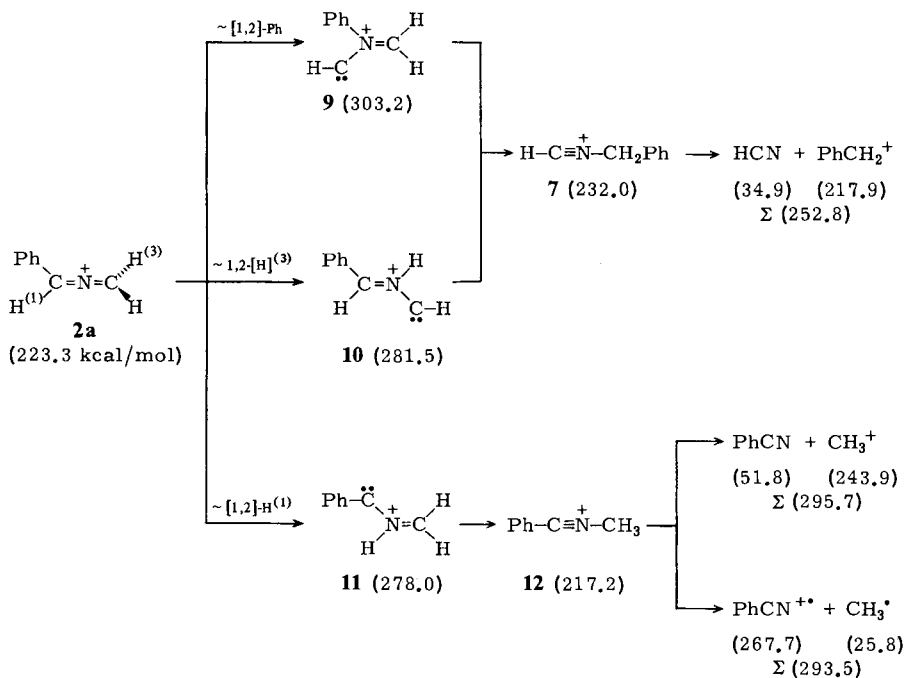
Auch einige alternative Zerfallswege wurden rechnerisch untersucht. Statt eines *ortho*-Phenyl-Angriffs wurde die *ipso*-Addition unter Bildung des Spiro-Kations **8** angenommen; die Bildung dieser Zwischenstufe, die 42.0 kcal/mol energiereicher als das lineare Kation **2a** ist (und 22.7 kcal/mol energiereicher als das *ortho*-Produkt **6**), dürfte an der ungünstigen Thermodynamik, verbunden mit einer vermutlich hohen Barriere zur Bildung des Vierringes, scheitern. Als Zwischenprodukt für einen 1,3-Phenylshift verlangt dieses Spiroprodukt Aufmerksamkeit, erlaubt es doch die von den *Woodward-Hoffmann*-Regeln verlangte Inversion am wandernden Zentrum bei dieser 1,3-sigmatropen Verschiebung. Die Phenylverschiebung über die Spiroverbindung würde im Resultat zu dem Nitrilium-Ion **7** führen, das als weiteres Isomeres zum Cumulen **2a** nur um 8.7 kcal/mol energiereicher als dieses ist. Auch der Zerfall dieses Nitrilium-Ions zu HCN und C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> erklärt die gefundenen markierten Bruchstücke zwanglos; die angeführten MNDO-Ergebnisse, ebenso wie die chemische Erfahrung, lassen jedoch diesen Weg gegenüber dem *ortho*-Angriff unwahrscheinlich erscheinen.

Andere Bildungswege (Schema 3) für das Nitrilium-Ion **7**, das ja thermochemisch als eine attraktive Zwischenstufe angesehen werden kann, sind energetisch noch kostspieliger. So könnte **7** durch einen doppelten 1,2-Phenylshift über das Iminiumcarben **9** gebildet werden, doch liegt die Energie dieses, die Übergangszustandsstruktur annähernden Moleküls, extrem hoch (303.2 kcal/mol). Auch die 1,2-H-Verschiebung des Wasserstoffs in 3-Position über eine ähnliche Iminiumcarben-Stufe **10** erscheint energetisch nicht realisierbar. Hinzu kommt, daß der Reaktionsweg **2a** → **10** → **7** → HCN + C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> nicht mit den Markierungsergebnissen verträglich ist.

Vom Substitutionsmuster noch besser stabilisiert als das bisher besprochene Nitrilium-Ion **7** ist sein Isomeres **12**. Seine Energie wird von MNDO mit 217.2 wiedergegeben, also um 6.1 kcal/mol günstiger als das Cumulen **2a** und um 14.8 kcal/mol günstiger als **7**. Doch auch seine Bildung aus **2a** über eine doppelte 1,2-Wasserstoffverschiebung via **11** ist energetisch wenig begünstigt. Gegen **12** spricht auch, daß weder PhCN<sup>+</sup> noch CH<sub>3</sub><sup>+</sup> experimentell nachweisbar sind<sup>13)</sup>.

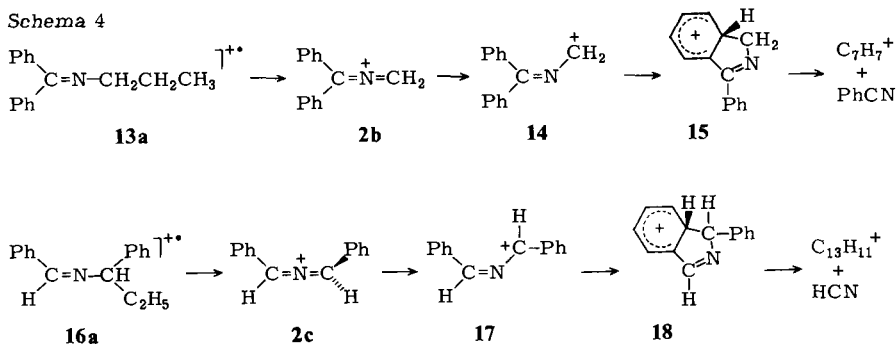
Rechnung und Experiment zeigen also übereinstimmend, daß beim Phenyl-1-azallenium-Ion (**2a**) die intramolekulare elektrophile Substitution zu **6** – oder weniger wahrscheinlich die Ausbildung eines  $\sigma$ -Komplexes **8** – für den Reaktionsablauf maß-

Schema 3



geblich und der eigentlichen Dissoziation vorgelagert ist. Konsekutive [1,2]-Phenylwanderungen bzw. [1,2]-H-Umlagerungen spielen keine Rolle. Wenn dieser Befund – ausgeprägte Neigung zur intramolekularen elektrophilen Substitution – verallgemeinerungsfähig ist, dann erhält man für die unimolekulare Chemie der aus **13a** und **16a** erzeugten disubstituierten Phenyl-2-azaallenium-Ionen **2b** und **2c** folgende Voraussagen (Schema 4): **2b** zerfällt zu  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  ( $m/z$  91) und  $\text{PhCN}$ , während aus **2c** unter  $\text{HCN}$ -Verlust das Ion  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}^+$  ( $m/z$  167) entstehen sollte. Diese Vorhersage wird experimentell vollständig bestätigt (Tab. 2). Neben der intensiven, allerdings strukturunspezifischen  $\text{H}^+$ -Abspaltung zu  $m/z$  193 (bei **2b,c**) und dem Verlust von  $\text{C}_6\text{H}_6$  (bei **2c**) dominiert bei dem 1,1-disubstituierten Ion **2b** das Ion  $m/z$  91 ( $\text{PhCN}$ -Eliminierung), während bei dem 1,3-disubstituierten Isomeren **2c** das via  $\text{HCN}$ -Abspaltung erzeugte Ion bei  $m/z$  167 deutlich überwiegt. Da die Summen der experimentell ermittelten Bildungsenthalpien<sup>14</sup> von  $\text{PhCN}$  und  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  (257 kcal/mol) bzw.  $\text{HCN}$  und  $\text{Ph}_2\text{CH}^+$  (254 kcal/mol) sich nur um 3 kcal/mol unterscheiden und somit beide Reaktionswege vergleichbare Anteile an den Zerfällen von **2b,c** haben sollten, wenn die Dissoziation tatsächlich geschwindigkeitsbestimmend wäre, ist zu folgern, daß letztere mit den Isomerisierungsschritten zusammenhängen muß. Ob hierfür der erste oder der zweite Schritt oder andere, in Schema 4 nicht weiter aufgeführte Wege zu anderen Zwischenstufen, wie Nitrilium-Ionen oder Spirostrukturen, in Frage kommen, muß zur Zeit unbeantwortet bleiben.

Schema 4

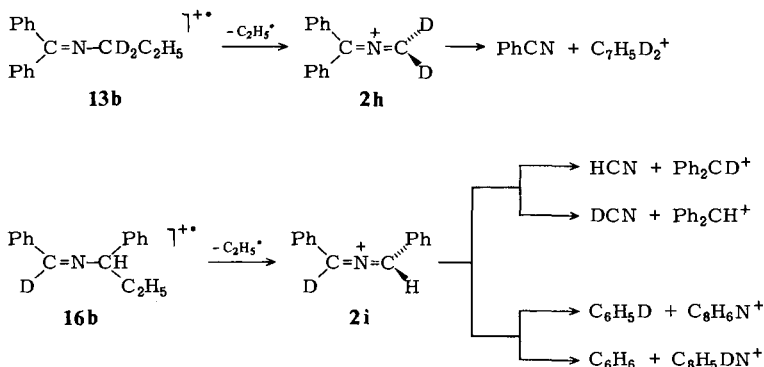
Tab. 2<sup>a</sup>). MIKE-Spektren der Diphenyl-2-azaallenium-Ionen **2b, c** ( $m/z$  194)

Vorläufer ↓ Ion  $m/z$ Neutralität	$\text{Ph} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{NCH}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{Ph} \end{array} \text{ } ^{+}$ <b>13a</b> ↓ $\text{Ph} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{Ph} \end{array} \text{ } ^{+}$ <b>2b</b>	$\text{PhCH}=\text{N}-\text{CH}(\text{Ph})\text{C}_2\text{H}_5 \text{ } ^{+}$ <b>16a</b> ↓ $\text{PhCH}=\text{N}=\text{C}(\text{Ph}) \text{ } ^{+}$ <b>2c</b>
193 (-H <sup>·</sup> )	57	61
192 (-H <sub>2</sub> )	—	4.4
178	0.4	3.2
167 (-HCN)	0.5	17
165 (-HCN, -H <sub>2</sub> )	0.7	—
116 (-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	0.9	14
91 (-PhCN)	40	0.4

a) Intensitäten sind bezogen auf  $\sum_{91} = 100\%$ .

Auch die Untersuchung der aus den D-markierten Benzylidenaminen **13b** und **16b** durch dissoziative Ionisierung erzeugten Dimethylenammonium-Ionen **2h, i** steht in

Schema 5



Einklang mit Schema 4. Aus **2h** wird PhCN eliminiert (quantitative Verschiebung von  $m/z$  91  $\rightarrow$   $m/z$  93), während aus **2i** HCN und DCN im Verhältnis 1.3:1 abgespalten werden. Im Hinblick auf die Eliminierung von Benzol aus dem 1,3-Diphenyl-2-azallenium-Ion (**2c**) wird bei dem monodeutერიerten Kation **2i** ein signifikanter kinetischer Isotopieeffekt beobachtet:  $C_6H_6$  und  $C_6H_5D$  werden im Verhältnis 4.26:1 eliminiert. Wie weit dieser Prozeß einer [1,1]-Eliminierung entspricht, ist noch nicht entscheidbar<sup>15)</sup>.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Projekt Schw 221/6-2) und der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin* danken wir für die Förderung dieser Arbeit und Dr. A. Haag, Erlangen, und Prof. P. v. R. Schleyer, Erlangen, für hilfreiche Diskussionen.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: In  $CCl_4$ , Beckman IR 9. –  $^1H$ -NMR-Spektren: In  $CCl_4$ , Varian-Gerät EM 390, Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard ( $\delta$ -Skala). – MIKE-Spektren<sup>7)</sup>: MAT 311A, Ionisierungsenergie 70 eV, Elektronenemission 0.3 mA, Beschleunigungsspannung 3 kV, indirekte Probenzufuhr. – Elementaranalysen: Hewlett-Packard-C,H,N-Analyzer. – Schmelz- und Siedepunkte (Luftbadtemperatur bei Kugelrohrdestillation) sind unkorrigiert. – Präparative Gaschromatographie zur Reinigung der Imide: Gerät Hewlett-Packard 5250 G; Bedingungen: Säule 6 ft  $\times$  1/4 (Glas); 8% Versamid 900 auf Chromosorb W, AW 60/80; Trägergas He; Injektionstemperatur 215°C; Säulentemperatur 200°C.

Alle *Imide* wurden nach Lit.<sup>6a)</sup> aus äquimolaren Mengen von Aminen und Carbonylverbindungen hergestellt:

*Benzaldehyd-n-propylimid (3a)*<sup>16)</sup>: 20 mmol Benzaldehyd und 20 mmol *n*-Propylamin liefern in 94% Ausb. **3a** als farblose Flüssigkeit; Sdp. 128°C/16 Torr. – IR ( $CCl_4$ ): 1650  $cm^{-1}$  (C=N). –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  = 0.96 (t,  $J$  = 7 Hz; 3H), 1.70 (sext,  $J$  = 7 Hz; 2H), 3.52 (dt,  $J$  = 1.5 + 7 Hz; 2H), 7.25–7.38 (m; 3H), 7.61–7.74 (m; 2H), 8.17 (sbr; 1H). – MS (70 eV):  $m/z$  147 ( $M^+$ , 6%), 119 (15), 118 (66), 91 (100).

*Benzaldehyd-[1,1-D<sub>2</sub>]-n-propylimid (3b)* wird analog zu **3a** aus Benzaldehyd und [1,1-D<sub>2</sub>]-*n*-Propylamin hergestellt. –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  = 0.95 (t,  $J$  = 7 Hz; 3H), 1.69 (qbr,  $J$  = 7 Hz; 2H), 7.24–7.38 (m, 3H), 7.61–7.74 (m; 2H), 8.18 (s; 1H).

*[D<sub>3</sub>]Benzaldehyd-n-propylimid (3c)* wurde aus [D<sub>3</sub>]Benzaldehyd – hergestellt nach Lit.<sup>17)</sup> – und *n*-Propylamin erhalten. –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  = 0.98 (t,  $J$  = 7 Hz; 3H), 1.72 (sext,  $J$  = 7 Hz; 2H), 3.52 (dt,  $J$  = 1.5 + 7 Hz; 2H), 8.16 (sbr; 1H).

*Benzaldehyd-isobutylimid (4a)*<sup>16)</sup> wurde in einem 20-mmol-Ansatz aus Benzaldehyd und Isobutylamin in 91% Ausb. als farblose Flüssigkeit erhalten; Sdp. 140°C/16 Torr. – IR ( $CCl_4$ ): 1650  $cm^{-1}$  (C=N). –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  = 0.97 (d,  $J$  = 7 Hz; 6H), 1.81–2.13 (m; 1H), 3.38 (dd,  $J$  = 1.5 + 7 Hz; 2H), 7.21–7.36 (m; 3H), 7.61–7.74 (m; 2H), 8.15 (sbr; 1H). – MS (70 eV):  $m/z$  161 ( $M^+$ , 7%), 160 (13), 118 (78), 91 (100).

*Benz-[D<sub>3</sub>]aldehyd-isobutylimid (4b)* wurde aus Benz-[D<sub>3</sub>]aldehyd – hergestellt nach Lit.<sup>18)</sup> – und Isobutylamin erhalten. –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  = 0.96 (d,  $J$  = 7 Hz; 6H), 1.82–2.12 (m; 1H), 3.37 (d,  $J$  = 7 Hz; 2H), 7.23–7.35 (m; 3H), 7.60–7.72 (m; 2H).

*Benz-<sup>13</sup>C*aldehyd-isobutylimid (**4c**) wurde aus Benz-<sup>13</sup>C]aldehyd<sup>19)</sup> und Isobutylamin hergestellt. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.96 (d, *J* = 7 Hz; 6H), 1.82–2.12 (m; 1H), 3.28–3.46 (m; 2H), 7.23–7.35 (m; 3H), 7.58–7.76 (m; 2H), 8.14 (dbr, *J* = 154 Hz; 1H).

*Benzophenon-n-propylimid* (**13a**) wurde in einem 50-mmol-Ansatz aus Benzophenon und *n*-Propylamin in 65% Ausb. als farblose Flüssigkeit erhalten; Sdp. 110°C/0.1 Torr. – IR (CCl<sub>4</sub>): 1660 cm<sup>-1</sup> (C=N). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.90 (t, *J* = 7 Hz; 3H), 1.62 (sext, *J* = 7 Hz; 2H), 3.19 (t, *J* = 7 Hz; 2H), 6.97–7.57 (m; 10H). – MS (70 eV): *m/z* = 223 (M<sup>+</sup>, 10%), 194 (100), 146 (24), 91 (98), 77 (11).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N (223.3) Ber. C 86.06 H 7.67 N 6.27 Gef. C 86.79 H 7.55 N 7.95

*Benzophenon-[1,1-D<sub>2</sub>]-n-propylimid* (**13b**) wurde aus Benzophenon und [1,1-D<sub>2</sub>]-*n*-Propylamin erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.88 (t, *J* = 7 Hz; 3H), 1.62 (qbr, *J* = 7 Hz; 2H), 7.0–7.8 (m; 10H).

*Benzaldehyd-1-phenylpropylimid* (**16a**) wurde in einem 10-mmol-Ansatz aus Benzaldehyd und 1-Phenylpropylamin in 81% Ausb. als farblose Flüssigkeit erhalten; Sdp. 165–170°C/20 Torr. – IR (CCl<sub>4</sub>): 1630 cm<sup>-1</sup> (C=N). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.84 (t, *J* = 7 Hz; 3H), 1.87 (quint, *J* = 7 Hz; 2H), 4.07 (tbr, *J* = 7 Hz; 1H), 7.03–7.40 (m; 8H), 7.57–7.80 (m; 2H), 8.23 (sbr; 1H). – MS (70 eV): *m/z* 223 (M<sup>+</sup>, 3%), 194 (100), 167 (12), 116 (13), 91 (72), 77 (8).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N (223.3) Ber. C 86.06 H 7.67 N 6.27 Gef. C 86.52 H 7.54 N 6.16

*Benz-[D]aldehyd-1-phenylpropylimid* (**16b**) wurde aus Benz-[D]aldehyd und 1-Phenylpropylamin hergestellt. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.87 (t, *J* = 7 Hz; 3H), 1.87 (quint, *J* = 7 Hz; 2H), 4.07 (t, *J* = 7 Hz; 1H), 7.07–7.37 (m; 8H), 7.60–7.80 (m; 2H).

- 
- 1) XXXIV. Mitteil.: B. Ciommer, H. Schwarz, A. Maaroufi, M. T. Reetz und K. Levsen, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 771 (1981).
- 2) 2a) B. Samuel und C. Wade, J. Chem. Soc. A **1969**, 1742. – 2b) A. Schmidt, Chem. Ber. **105**, 3050 (1972). – 2c) M. T. Reetz, W. Stephan und W. F. Maier, Synth. Commun. **10**, 867 (1980). – 2d) D. H. R. Barton, R. D. Bracho, A. A. L. Gunatilaka und D. A. Widdowson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1975**, 579. – 2e) E.-U. Würthwein, Angew. Chem. **93**, 110 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 99 (1981).
- 3) 3a) K. Bunge, R. Huisgen und R. Raab, Chem. Ber. **105**, 1296 (1972). – 3b) P. G. Gassman, I. Nishiguchi und H.-A. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1600 (1975), und dort zit. Lit.
- 4) R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm, R. Raab und K. Bunge, Chem. Ber. **105**, 1258 (1972), und folgende Arbeiten.
- 5) E.-U. Würthwein, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6) 6a) M. Fischer und C. Djerassi, Chem. Ber. **99**, 1541 (1966). – 6b) E. Schumacher und R. Taubenest, Helv. Chim. Acta **49**, 1455 (1966). – 6c) R. A. W. Johnstone, B. J. Millard, E. J. Wix und W. Carruthers, J. Chem. Soc. C **1967**, 307. – 6d) J. T. Edward und I. Lantos, Can. J. Chem. **45**, 1925 (1967). – 6e) R. G. Kostyanovsky, V. I. Markov, I. M. Gella, Kh. Kahfizov und V. G. Plekhanov, Org. Mass Spectrom. **6**, 661 (1972). – 6f) V. Hanuš, K. Vereš und J. Cabák, ebenda **10**, 448 (1975). – 6g) R. N. Pratt, D. P. Stokes und G. A. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1975**, 498. – 6h) H. Schwarz und C. Köppel, in S. Patai, The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds, S. 189, Wiley Interscience, New York 1980. – Zu massenspektrometrischen Untersuchungen an den mit **1** isomeren Nitrilium-Ionen (RC≡NR<sup>+</sup>) siehe: 6i) A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke, R. Flammang und P. Meyrant, Org. Mass Spectrom. **15**, 80 (1980). – 6j) A. J. Illies, S. Liu und M. T. Bowers, J. Am. Chem. Soc. **103**, 5674 (1981).
- 7) Teile dieser Arbeit sind Gegenstand der Diplomarbeit von H. Halim, Techn. Univ. Berlin 1980.



- 8) MIKE, Akronym für Mass Analyzed Ion Kinetic Energy. Zur Methode siehe: <sup>8a)</sup> R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli und R. G. Lester, *Metastable Ions*, Elsevier, Amsterdam 1973. – <sup>8b)</sup> J. H. Beynon, R. G. Cooks, J. W. Amy, W. E. Baitinger und T. Y. Ridley, *Anal. Chem.* **45**, 1023A (1973). – <sup>8c)</sup> U. P. Schlunegger, *Angew. Chem.* **87**, 731 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 679 (1975). – <sup>8d)</sup> K. Levens und H. Schwarz, ebenda **88**, 589 (1976), und **15**, 509 (1976). – <sup>8e)</sup> H. Schwarz, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **29**, 687 (1981).
- 9) <sup>9a)</sup> M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4889; 4907 (1977). – <sup>9b)</sup> M. J. S. Dewar, M. L. McKee und H. S. Rzepa, ebenda **100**, 3607 (1978).
- 10) G. A. Olah, G. Asensio und H. Mayr, *J. Org. Chem.* **43**, 1518 (1978).
- 11) Alle Zwischenprodukte wurden rigoros charakterisiert und vollständig geometrie-optimiert. Die kompletten Strukturdaten werden an dieser Stelle aus Platzmangel nicht publiziert. Sie sind von E.-U. W. auf Anfragen erhältlich.
- 12) Q. N. Porter und J. Baldas, *Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds*, Wiley Interscience, New York 1971.
- 13) Berechnungen zur direkten [1,3]-H-Wanderung wurden beim Grundkörper  $\text{CH}_2=\overset{+}{\text{N}}=\text{CH}_2$  durchgeführt. Es konnte kein Reaktionsweg gefunden werden, über den  $\text{CH}_2=\overset{+}{\text{N}}=\text{CH}_2$  in Form einer [1,3]-H-Wanderung zu  $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{CH}$  isomerisiert. Der Rechner optimierte jeweils zum 2-Azaallyl-Kation, das – wie **5** – nicht einem Minimum auf der Energiehyperfläche entspricht, sondern als wohldefinierter Übergangszustand für die Stereomutation des Dimethylenammonium-Ions angesehen werden muß.
- 14) H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner und J. T. Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. **6**, (1977), Suppl. 1; *Nat. Bur. Stand., Washington, D. C.*
- 15) Für Beispiele massenspektrometrischer [1,1]-Eliminierungen siehe: <sup>15a)</sup> D. H. Williams und G. Hvistendahl, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6753, 6755 (1974). – <sup>15b)</sup> H. Schwarz, B. Steiner, G. Zon und Y. H. Chang, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 129 (1978).
- 16) H. Zaunschirm, *Liebigs Ann. Chem.* **245**, 279 (1888).
- 17) W. E. Smith, *J. Org. Chem.* **37**, 3972 (1972).
- 18) D. Seebach, B. W. Erickson und G. Singh, *J. Org. Chem.* **31**, 4303 (1966).
- 19) C. Wesdemiotis, H. Schwarz, K. Levens und F. Borchers, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1889.

[426/81]