

Synthesen, Struktur und innermolekulare Beweglichkeit formaler $C = \overset{+}{N} = C = \bar{N} -$ -Heterokumulene

Mohammed Abdur Rahman, Laszlo Zsolnai, Gottfried Huttner
und Johannes C. Jochims *

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

Eingegangen am 25. November 1982

Die durch Alkylierung von Alkyldicyanamiden **1** mit *tert*-Butylchlorid und Antimonpentachlorid erhältlichen Verbindungen sind nach einer Röntgenstrukturanalyse von **2a** keine 1,3-Diazabutatrieniumsalze **2''**, sondern Alkyldicyanamidiumsals **2**. Nach dynamischen ^{13}C -NMR-Messungen zeigt **2b** in Lösung gehinderte Rotation um mindestens eine C-Aryl-Bindung. Aus dem Koaleszenzverhalten der Aryl-C-Resonanzen wird geschlossen, daß die Kumulenform **2b''** um $\Delta G_{186}^{\ddagger} = 36 \pm 1 \text{ kJmol}^{-1}$ instabiler als das gewinkelte Pseudokumulen **2b** ist. Die Barriere der geometrischen Isomerisierung von (Diphenylmethylen)cyanamid (**1b**) beträgt $\Delta G_{348}^{\ddagger} = 69 \pm 1 \text{ kJmol}^{-1}$.

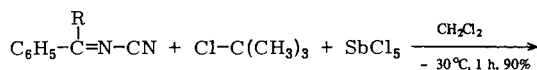
Synthesis, Structure, and Intramolecular Mobility of Formal $C = \overset{+}{N} = C = \bar{N} -$ Heterocumulenes

According to an x-ray analysis of **2a** the compounds obtained by alkylation of alkyldiene cyanamides (**1**) with *tert*-butylchloride and antimony pentachloride are not 1,3-diazabutatrienium salts **2''** but alkyldiene cyanamidium salts **2**. As shown by dynamic ^{13}C NMR spectroscopy in solution rotation around at least one C-aryl bond of **2b** is hindered. From the coalescence of the C-aryl signals it is concluded that the cumulene **2b''** is less stable than the bent pseudocumulene **2b** by $\Delta G_{186}^{\ddagger} = 36 \pm 1 \text{ kJmole}^{-1}$. The barrier to geometrical isomerization of (diphenylmethylene)cyanamide (**1b**) was found to be $\Delta G_{348}^{\ddagger} = 69 \pm 1 \text{ kJmole}^{-1}$.

Auf der Suche nach neuen Klassen von Heterokumulenen alkylierten wir die Alkyldicyanamide **1** mit *tert*-Butylchlorid in Gegenwart von Antimonpentachlorid zu den Hexachloroantimonaten **2**. Diese ersten Vertreter einer unseres Wissens bisher unbekannt Substanzklasse sind sehr hygroskopische, gut kristallisierende, thermisch als Festkörper bei Raumtemperatur stabile, in Lösung jedoch sich rasch zersetzende, farblose Verbindungen, für die mehrere valenztautomere Konstitutionen denkbar sind.

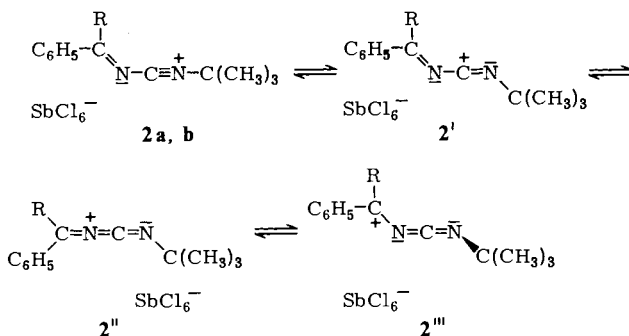
Die Verbindungen könnten als 1,3-Diazabutatrieniumsalze **2''** oder als Pseudokumulene **2**, **2'** oder **2'''** vorliegen. Als Pseudokumulene bezeichnen wir Valenztautomere von Kumulenen¹⁾. Für ein Alkyldicyanamidiumsals **2** würde man ein planares, gewinkeltes, achirales $-C=N-C \equiv \bar{N}-$ -Gerüst mit C_S -Geometrie erwarten. Eine planare, achirale, zweifach gewinkelte $-C = \bar{N} - C = \bar{N} -$ -Einheit hätte die energetisch ungünstige Form **2'**, während das Kumulen **2''** das lineare Molekülgerüst der Butatriene haben sollte. Das α -Carbeniumcarbodiimid **2'''** schließlich müßte allenartig chiral ge-

baut sein und ein $-\overset{+}{C}-N=C=N-$ -Fragment mit C_2 -Symmetrie besitzen. Das Kumulenen **2''** würde sich von den 2-Azaalleniumsalzen ableiten, deren Bau noch nicht endgültig geklärt ist²⁻⁷. Zwischen den Alternativen **2** bis **2'''** konnte mittels Röntgenstrukturanalyse und dynamischen ¹³C-NMR-Messungen entschieden werden.



1a: R = α -Naphthyl

b: R = Phenyl



Kristalldaten und Strukturbestimmung von **2a**

$[C_{22}H_{21}N_2]^+[SbCl_6]^-$, monoklin, Raumgruppe Cc (Nr. 109⁸), $Z = 4$, $a = 1634(3)$, $b = 1252(1)$, $c = 1304(1)$ pm, $\beta = 92.9(1)$, $V = 2666 \cdot 10^6$ pm³, $d_{ber.} = 1.62$ gcm⁻³, $\mu_{Mo-K\alpha} = 16.6$ cm⁻¹, $T = 235$ K.

Die Bestimmung der Zellkonstanten erfolgt auf einem Synthes-P3-Diffraktometer. Mit dem gleichen Gerät wurden die Beugungsdaten gesammelt: ω -Scan, $\Delta\omega = 1.0^\circ$, $2.8 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ$ min⁻¹, $2^\circ \leq 2\theta < 42^\circ$, Graphit-Monochromator, $\lambda_{Mo-K\alpha} = 71.069$ pm.

Die Struktur wurde auf der Basis von 1393 unabhängigen signifikanten ($I \geq 2\sigma$) Reflexen mit direkten Methoden (Shel-XTL⁹) gelöst. Wasserstoffatome wurden auf den berechneten geometrisch idealen Positionen festgehalten. Die Berechnung erfolgte unter Verwendung der Atomformfaktoren neutraler Atome. Die teilweise anisotrope Verfeinerung mit voller Matrix führte zu Übereinstimmungsfaktoren von $R_1 = 0.070$ und $R_2 = 0.074$. Tab. 1 enthält die Strukturparameter von **2a**. Abb. 1 zeigt den Molekülbau des Kations von **2a** und gibt Bindungsabstände wieder. In Tab. 2 sind ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel des Kations aufgeführt.

Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50319, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Diskussion der Struktur

Die Kristalle von **2a** enthalten diskrete $[C_{22}H_{21}N_2]^+$ -Kationen und $[SbCl_6]^-$ -Anionen. Die Verbindung liegt im Festkörper eindeutig als Alkylidencyanamidiumhexachloroantimonat **2a** vor. Die $N-C \equiv N$ -Einheit ist weitgehend linear ($169(3)^\circ$),

der Bindungswinkel C=N-C beträgt 122(2)°. Die C≡N-Dreifachbindung ist mit 110(3) pm besonders kurz, die positive Ladung also in dieser Einheit weitgehend lokalisiert. Für die Nitrilgruppe eines Dialkylcyanamids fand man¹⁰⁾ durch Röntgenstrukturanalyse eine C≡N-Bindungslänge von 121 pm. Etwas kürzer (116 pm) ist die C≡N-Bindung des Trialkylcyanamidiumsalszes **3**¹¹⁾. Die C≡N-Bindungslänge eines Acetonitriliumions beträgt 115 pm¹²⁾. Die C-N-Einfachbindungen in **2a** sind länger (130

Tab. 1. Strukturparameter von **2a**^{a)}

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Sb	1.12410(0)	1.1925(1)	0.53090(0)	C8	0.845(2)	1.048(3)	0.182(2)
C11	1.0902(4)	1.2786(5)	0.6856(5)	C9	0.908(2)	0.992(2)	0.241(2)
C12	1.1584(5)	1.1132(6)	0.3742(5)	C10	0.942(1)	0.741(2)	0.390(2)
C13	0.9839(7)	1.1745(9)	0.488(1)	C11	0.910(1)	0.668(2)	0.318(2)
C14	1.2647(6)	1.2086(7)	0.5747(8)	C12	0.907(2)	0.558(2)	0.343(2)
C15	1.1223(5)	1.0269(6)	0.6159(6)	C13	0.936(2)	0.520(3)	0.436(2)
C16	1.1244(5)	1.3634(6)	0.4535(5)	C14	0.968(1)	0.594(2)	0.513(2)
C1	1.234(2)	0.769(2)	0.451(2)	C15	0.994(2)	0.552(3)	0.612(2)
N1	1.153(1)	0.822(2)	0.429(2)	C16	1.018(2)	0.623(2)	0.685(2)
C2	1.091(2)	0.850(2)	0.405(2)	C17	1.019(2)	0.731(2)	0.669(2)
N2	1.026(1)	0.899(2)	0.370(2)	C18	0.997(2)	0.772(2)	0.574(2)
C3	0.955(1)	0.849(2)	0.358(2)	C19	0.970(1)	0.704(2)	0.490(2)
C4	0.887(1)	0.909(2)	0.302(2)	C20	1.286(2)	0.792(3)	0.365(2)
C5	0.806(2)	0.876(2)	0.310(2)	C21	1.210(2)	0.651(3)	0.461(3)
C6	0.745(2)	0.930(2)	0.253(2)	C22	1.266(2)	0.813(3)	0.552(2)
C7	0.765(2)	1.016(2)	0.192(2)				

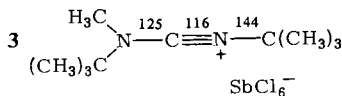
Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sb	0.0561(8)	0.0476(8)	0.0459(8)	0.000(1)	0.0064(6)	0.000(1)
C11	0.085(5)	0.063(4)	0.051(4)	-0.003(3)	0.016(3)	0.008(4)
C12	0.097(5)	0.075(5)	0.049(4)	-0.015(4)	0.010(4)	-0.007(4)
C13	0.066(7)	0.113(8)	0.117(9)	0.004(6)	-0.007(6)	0.000(5)
C14	0.059(6)	0.078(6)	0.079(6)	-0.014(4)	0.005(5)	-0.002(4)
C15	0.098(6)	0.049(4)	0.077(5)	0.009(4)	0.011(4)	0.001(4)
C16	0.114(6)	0.055(4)	0.057(4)	0.010(3)	0.013(4)	0.010(4)

Atom	U	Atom	U	Atom	U	Atom	U
C1	0.067(7)	C5	0.058(7)	C11	0.059(7)	C17	0.073(8)
N1	0.066(6)	C6	0.068(7)	C12	0.065(7)	C18	0.066(7)
C2	0.062(7)	C7	0.062(7)	C13	0.073(8)	C19	0.046(6)
N2	0.065(6)	C8	0.085(9)	C14	0.055(6)	C20	0.077(8)
C3	0.051(6)	C9	0.074(8)	C15	0.071(8)	C21	0.10(1)
C4	0.052(6)	C10	0.047(6)	C16	0.075(8)	C22	0.10(1)

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

Tab. 2. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel [°] in **2a**

C2 - N1 - C1	172(3)	C5 - C4 - C3	120(2)
N1 - C1 - C20	108(2)	C11 - C10 - C3	118(2)
N1 - C1 - C21	102(2)	C3 - N2 - C1 - C20	119(7)
N1 - C1 - C22	106(2)	C4 - C3 - N2 - C2	-171(2)
N2 - C2 - N1	169(3)	C10 - C3 - N2 - C2	+ 6(4)
C3 - N2 - C2	122(2)	C5 - C4 - C3 - N2	-162(2)
C4 - C3 - N2	116(2)	C11 - C10 - C3 - N2	-126(3)
C10 - C3 - N2	124(2)	C4 - C3 - C10 - C11	+ 51(3)
C4 - C3 - C10	120(2)		



bzw. 149 pm) als die in **3** (125 bzw. 144 pm). Typische $C=N$ -Doppelbindungen haben Längen von 127–131 pm¹³⁾. Für einen Benzophenonimin-Nickelkomplex wurden 127–131 pm¹⁴⁾ und für ein zinnsubstituiertes Benzophenonimin 133 pm¹⁵⁾ gefunden. Mit 132(3) pm Länge enthält **2a** somit eine typische $C=N$ -Doppelbindung. Diese liegt nahezu in der Ebene des zum Nitriliumrest *trans* stehenden Phenylringes und ist ekliptisch zu einer Methylgruppe des *tert*-Butylrestes angeordnet¹⁶⁾.

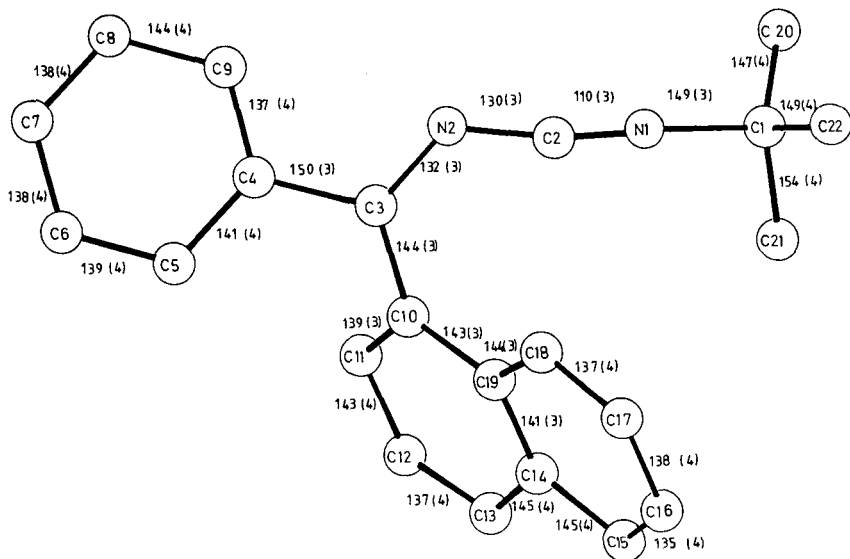


Abb. 1. Atomanordnung und Bindungslängen [pm] im Kation **2a**

¹³C-DNMR-Messungen an **2b**

Die Verbindungen **2** liegen im Kristall als Alkylidencyanamidiumsals vor. Nehmen die Moleküle auch in Lösung diese Form ein? Wie groß ist der Energieunterschied zwischen dem Pseudokumulene **2** und dem Kumulene **2'**? Gewisse Antworten geben dynamische ¹³C-Messungen an **2b**. Bei Raumtemperatur zersetzt sich **2b** rasch in Lösung. Bei 228 K findet man im ¹³C-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂/CH₂CHCl/CHF₂Cl (2:1:1)) vier Resonanzen für die aromatischen C-Atome (*p*-C δ = 138,6, *ipso*-C 135,2, *o*-C 133,5, *m*-C 130,3). Im zeitlichen Mittel sind die beiden Phenylkerne also bei 228 K noch äquivalent. Ein schwaches Signal bei 103,7 ordnen wir dem zwischen den beiden Stickstoffatomen stehenden Kohlenstoff zu und die Resonanz bei δ = 201,6 der $-C=N$ -Gruppe. Bei ähnlich tiefem Feld beobachtet man z. B. das Signal des sp²-hybridisierten C-Atoms von Keteniminiumsalzen $-C=C=N^+ X^-$ ¹⁷⁾. Die *tert*-Butylresonanzen erscheinen bei δ = 29,7 und 64,2. Bei 143 K (Abb. 2) zeigt dieselbe Probe Signale für $C=N$ bei δ = 200,8, für NCN bei 102,8 und für *tert*-Butyl bei 29,3 und 63,6. Im aromatischen Bereich sind die Resonanzen für *p*-C (δ = 139,8, 137,2) und *ipso*-C (δ = 138,2, 133,0) nunmehr in Dubletts und die Resonanzen für die *o*- bzw. *m*-Kohlenstoff-

atome in jeweils drei Linien aufgespalten ($\delta = 135.9$ (1C), 134.1 (1C), 131.8 (2C) bzw. 130.5 (1C), 130.2 (2C), 129.7 (1C)). Nach diesem Aufspaltungsmuster sind bei 143 K alle sechs C-Atome des einen Phenylrestes chemisch inäquivalent, während im anderen Phenylkern die *o*- und *m*-C-Atome paarweise äquivalent geblieben sind. Bei 143 K muß demnach die C=N-Doppelbindung in der Ebene des einen Phenylkerns fixiert sein, dessen *o*- und *m*-C-Atome dadurch unterschiedliche chemische Umgebungen haben, und im zeitlichen Mittel senkrecht zum anderen Benzolring stehen, dessen *o*- und *m*-C-Atome dadurch paarweise äquivalent bleiben. Eine ähnliche Konformation beobachtet man für **2a** im Kristall. Es ist also bei 143 K die Rotation um mindestens eine C-Aryl-Bindung langsam bezüglich der NMR-Zeitskala. Eine zwingende Aussage über die Geometrie des $-\text{C}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}-$ -Fragments erhält man aus diesen Messungen nicht.

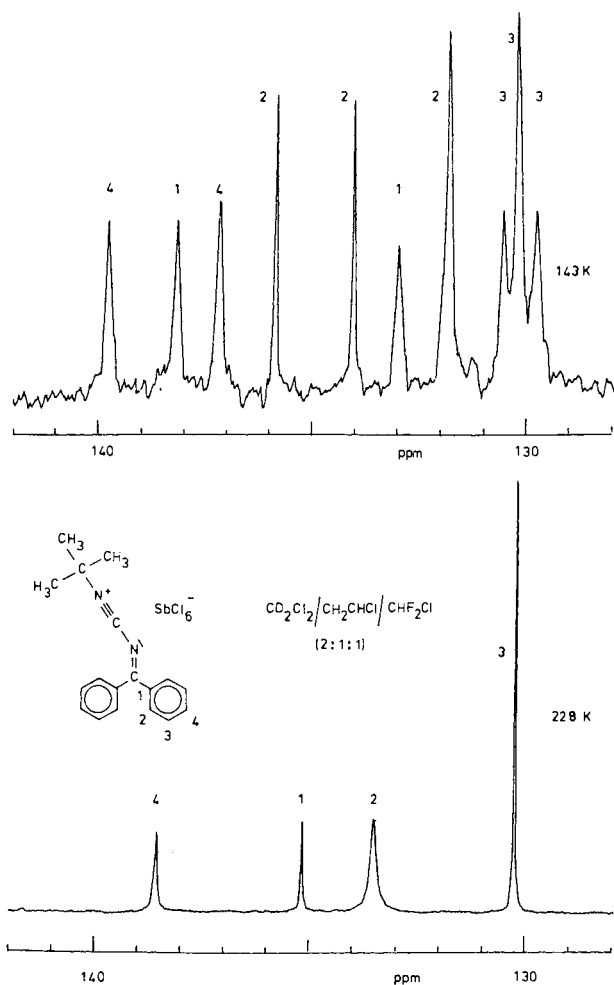
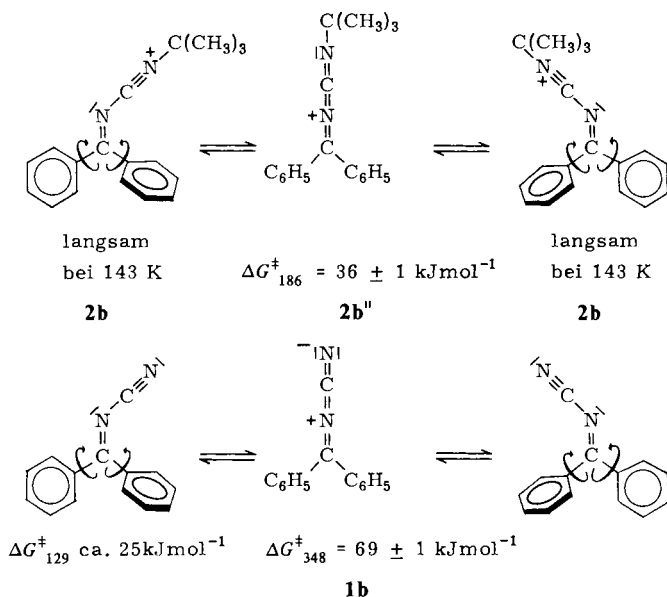


Abb. 2. 250-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren von **2b** bei 228 und 143 K

Es ist aber naheliegend (Abb. 2), daß **2b** auch in Lösung als gewinkeltes Alkylidencyanamidiumsals vorliegt und die Rotation des zur Nitriliumgruppe *cis*-ständigen Phenylringes infolge sterischer Wechselwirkung mit der *tert*-Butylgruppe und die des *trans*-ständigen Phenylringes infolge konjugativer Wechselwirkungen mit der $C = N$ -Doppelbindung verlangsamt ist.

Aus den Koaleszenzen der Signalaare der *ipso*- und *p*-C-Atome ($\Delta\nu = 164$ und 329 Hz, $T_c \approx 188$ und 186 K) berechnet man *Gibbs*sche Aktivierungsenergien von $\Delta G_{186}^\ddagger = 35.0$ bzw. 35.7 ± 1 kJmol⁻¹. Sehr wahrscheinlich ist das die Barriere der geometrischen Isomerisierung um die $C = N$ -Doppelbindung. Es gilt heute als gesichert, daß Imine durch Stickstoffinversion stereomutieren¹⁸⁾. Der Übergangszustand der Topomerisierung des gewinkelten Pseudokumulens **2b** hätte also die Geometrie des Kumulens **2b''**, und dieses wäre um 36 kJmol⁻¹ instabiler als das Pseudokumulens **2b**.

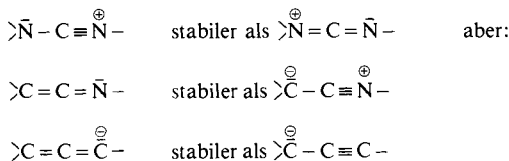


In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß für das Pseudoallen $(C_6H_5)_2C = \overset{+}{N} = P(C_6H_5)_3$, $SbCl_6^-$ ganz ähnliche Rotationsbehinderungen um die C -Phenylachsen ($\Delta G_{238}^\ddagger = 33$ kJmol⁻¹) beobachtet wurden¹⁾. Für Benzophenonimin $(C_6H_5)_2C = NH$ und *N*-Chlorbenzophenonimin $(C_6H_5)_2C = N - Cl$ fanden wir bei 139 K nur jeweils acht scharfe Signale für die aromatischen C -Atome, also keinen Hinweis für eine behinderte Rotation um die C -Arylbindungen. *N*-Cyanbenzophenonimin **1b** zeigt bei 223 K ($CD_2Cl_2/CH_2CHCl/CHF_2Cl$ (4:2:1)) ebenfalls acht Resonanzen für die *cis* und *trans* zur Nitrilgruppe stehenden Phenylkerne (*p*-C $\delta = 135.9, 135.4$, *ipso*-C $134.9, 132.6$, *o,m*-C $131.7, 129.3, 129.10, 129.07$). Bei weiterem Abkühlen wird zuerst das Signal bei $\delta = 131.7$ breit und verschwindet bei 129 K, der experimentellen Meßgrenze, im Rauschen. Bei dieser Temperatur sind auch die Signale der *ipso*- C -Atome stark verbreitert. Wenn damit auch Koaleszenztemperaturen nicht angegeben werden können,

so entnimmt man den Spektren doch, daß die Rotationen um die C-Phenylbindungen auch im *N*-Cyanbenzophenonimin mit einer *Gibbs*schen Aktivierungsbarriere ΔG^\ddagger in der Größenordnung von 25 kJmol^{-1} behindert sind. Während das Nitriliumsalz **2b** oberhalb von 130 K nur einen dynamischen innermolekularen Prozeß zeigt, beobachtet man für das Nitril **1b** bei hohen Temperaturen als zweiten dynamischen Prozeß die Inversion am Iminstickstoff. Die acht Aromatensignale (in D_3CCN) zeigen beim Aufwärmen paarweise Koaleszenz (*p*-C: $\Delta\nu = 15 \text{ Hz}$, $T_c = 315 \text{ K}$, $\Delta G_{315}^\ddagger = 68.2 \text{ kJmol}^{-1}$, *ipso*-C: $\Delta\nu = 155 \text{ Hz}$, $T_c = 348 \text{ K}$, $\Delta G_{348}^\ddagger = 68.8 \text{ kJmol}^{-1}$, *o,m*-C: $\Delta\nu = 157 \text{ Hz}$, $T_c = 348 \text{ K}$, $\Delta G_{348}^\ddagger = 68.7 \text{ kJmol}^{-1}$ bzw. $\Delta\nu = 7 \text{ Hz}$, $T_c = 309 \text{ K}$, $\Delta G_{309}^\ddagger = 68.7 \text{ kJmol}^{-1}$). Die Barriere der Inversion am Iminstickstoff beträgt also $\Delta G^\ddagger = 69 \pm 1 \text{ kJmol}^{-1}$, in guter Übereinstimmung mit Messungen an anderen Alkylidencyanamiden¹⁹⁾. Die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger ist erwartungsgemäß klein.

Nach einer neueren theoretischen Untersuchung¹⁸⁾ über die Stickstoffinversion im *N*-Cyanformimin wird die Höhe der Inversionsbarriere vor allem durch das senkrecht zur C=N- π -Bindung stehende HOMO bestimmt, welches ähnliche Phaseneigenschaften wie HOMO des Allylanions aufweist. Während im linearen Übergangszustand des *N*-Cyanimins **1b** Ladungstrennung auftritt, wird diese im Übergangszustand **2b''** des Alkylidencyanamidiumsals **2b** vermieden. Der lineare Übergangszustand **2b''** ist daher stabiler als der des Nitrils **1b**, die Inversionsbarriere von **2b** dementsprechend niedriger als die von **1b**. Nach diesem Bild sollte eine Stabilisierung der positiven Ladung in **2b''** durch die Phenylkerne zweitrangig sein.

Als Regel dieser und vorangegangener Untersuchungen¹¹⁾ läßt sich festhalten, daß, ähnlich wie Cyanamid stabiler als Carbodiimid ist, Cyanamidiumkationen stabiler als Carbodiimidiumkationen sind. Im Gegensatz dazu ist bei den isoelektronischen Ketenenimin²⁰⁾ und Allenylanionen im allgemeinen die Kumulenform stabiler als die Nitrilium- bzw. Propargylform²¹⁻²⁵⁾.



Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn *S. Herzberger* und Frau *R. Naserke* (Mikroanalysen) danken wir für technische Hilfe.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: WM-250-Spektrometer der Firma Bruker, stets Tetramethylsilan als interner Standard. Die Temperaturen wurden mit einem geeichten Thermoelement auf $\pm 2^\circ\text{C}$ genau gemessen. Die Zuordnung der aromatischen C-Atome erfolgte durch gated decoupling-Experimente und Auswertung der ¹J_{CH}- und ³J_{CH}-Kopplungen. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer IR 299. – Schmelzpunkte: unkorrigiert.

3-tert-Butyl-1-[α -naphthyl(phenyl)methylen]cyanamidium-hexachloroantimonat (2a): Zu 2.99 g (10 mmol) dest. Antimonpentachlorid in 15 ml absol. Dichlormethan tropft man bei -78°C unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 2.56 g (10 mmol) **1a**²⁶⁾ in

10 ml absol. Dichlormethan. Man rührt 15 min, erwärmt auf -30°C , tropft eine Lösung von 0.93 g (10 mmol) *tert*-Butylchlorid in 10 ml absol. Dichlormethan hinzu, rührt 1 h bei -30°C und tropft dann 200 ml absol. Ether hinzu. Man rührt 15 min bei 22°C , filtriert unter Feuchtigkeitsschluss und wäscht den Rückstand mit absol. Pentan. Ausb. 5.83 g (90%) gelbes, feuchtigkeitsempfindliches, in Lösung bei 22°C rasch zersetzliches Pulver vom Schmp. $102-104^{\circ}\text{C}$ (Zers.), welches aus absol. Dichlormethan bei -25°C in groben Prismen kristallisiert. – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): CH_3 $\delta = 1.16$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 273 K): CH_3 $\delta = 29.4$, C 64.2, C=N 202.4, arom. C 141.1, 135.8, 135.3, 134.9, 133.9, 133.4, 130.9, 130.4, 130.2, 130.0, 129.7, 128.4, 125.4, 124.1, $\text{C} \equiv \overset{+}{N}$ nicht erkennbar. – IR (CH_2Cl_2): $\text{C} \equiv \overset{+}{N}$ 2260 cm^{-1} (breit).

$[\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_2]\text{SbCl}_6$ (647.9) Ber. C 40.78 H 3.27 N 4.33 Gef. C 40.57 H 3.16 N 4.26

3-tert-Butyl-1-(diphenylmethyl)cyanamidium-hexachloroantimonat (**2b**): Analog **2a** aus 1.94 g (10 mmol) **1b**²⁶). Die Reaktionslösung wird 1 h bei -40°C gerührt und dann tropfenweise mit 80 ml absol. Pentan versetzt. Der rasch kristallisierende Niederschlag wird abfiltriert und mit absol. Pentan gewaschen. Ausb. 5.38 g (90%) grauweißes, feuchtigkeitsempfindliches Pulver vom Schmp. 113°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 273 K): CH_3 $\delta = 1.64$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 273 K): CH_3 $\delta = 29.8$, C 64.5, $\text{C} \equiv \overset{+}{N}$ 103.0 (sehr schwach), C=N 201.7, *p*-C 138.6, *ipso*-C 135.0, *o*-C 133.2, *m*-C 130.2. – IR (CH_2Cl_2): $\text{C} \equiv \overset{+}{N}$ 2270 cm^{-1} (breit).

$[\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2]\text{SbCl}_6$ (597.8) Ber. C 36.16 H 3.20 N 4.69 Gef. C 35.84 H 3.14 N 4.75

- 1) R. Reck, L. Zsolnai, G. Huttner, S. Herzberger und J. C. Jochims, Chem. Ber. **115**, 2981 (1982).
- 2) B. Samuel und K. Wade, J. Chem. Soc. A **1969**, 1742.
- 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) A. Schmidt, Chem. Ber. **105**, 3050 (1972).
- 5) E.-U. Würthwein, Angew. Chem. **93**, 110 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 99 (1981).
- 6) M. T. Reetz, W. Stephan und W. F. Maier, Synth. Commun. **10**, 867 (1980).
- 7) E.-U. Würthwein, H. Halim, H. Schwarz und N. M. M. Nibbering, Chem. Ber. **115**, 2626 (1982).
- 8) International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham 1969.
- 9) Shel-XTL, Programmsystem von Prof. Dr. W. S. Sheldrick, Göttingen, Revision 1979.
- 10) P. J. Guilhem, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 291 (1972).
- 11) J. Lambrecht, L. Zsolnai, G. Huttner und J. C. Jochims, Chem. Ber. **114**, 3655 (1981).
- 12) A. K. Gjølystdal und C. Rømming, Acta Chem. Scand., Ser. B **31**, 56 (1977).
- 13) C. Sandorfy in The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, S. 2, Herausgeber S. Patai, J. Wiley, London 1970.
- 14) H. Hoberg, V. Götz, C. Krüger und Y.-H. Tsay, J. Organomet. Chem. **169**, 209 (1979).
- 15) W. Alcock und M. Pierce-Butler, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 2469.
- 16) W. J. Hehre, J. A. Pople und A. J. Devaquet, J. Am. Chem. Soc. **98**, 664 (1976).
- 17) J. Lambrecht, L. Zsolnai, G. Huttner und J. C. Jochims, Chem. Ber. **115**, 172 (1982).
- 18) R. D. Bach und G. J. Wolber, J. Org. Chem. **47**, 239 (1982).
- 19) C. G. McCarty und D. M. Wieland, Tetrahedron Lett. **1969**, 1787.
- 20) J. Lambrecht, B. Gambke, J. von Seyerl, G. Huttner, G. Kollmannsberger-von Nell, S. Herzberger und J. C. Jochims, Chem. Ber. **114**, 3751 (1981).
- 21) J. K. Wilmhurst und C. E. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. **102**, 4668 (1980).
- 22) W. J. le Noble, D.-M. Chiou und Y. Okaya, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7743 (1978).
- 23) J. P. C. M. van Dongen, H. W. D. van Dijkman und M. J. A. de Bie, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **93**, 29 (1974).
- 24) J. Klein in The Chemistry for the Carbon Triple Bond, Teil 1, S. 343, Herausgeber S. Patai, J. Wiley, London 1978.
- 25) E. D. Jemmis, J. Chandrasekhar und P. von Ragué Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2848 (1979).
- 26) A. Shafiee, I. Lalezari und M. Yalpani, J. Org. Chem. **37**, 2052 (1972).

[356/82]