

## Synthese und Eigenschaften von substituierten 1-Alkoxy-2-azaallenium-Salzen

Rainer Kupfer und Ernst-Ulrich Würthwein\*

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

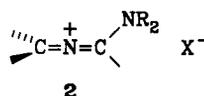
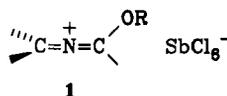
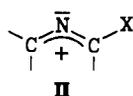
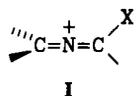
Eingegangen am 18. Juli 1985

Durch Umsetzung der *N*-Methylencarbonsäureamide **3** mit den Trialkyloxonium-Salzen **4** wurden 12 bislang nicht beschriebene substituierte 1-Alkoxy-2-azaallenium-Salze **1** hergestellt. Bei der Alkylierung der *N*-Benzylidencarbonsäureamide **3m, n** tritt eine formale Disproportionierung zu höher und niedriger oxidierten 2-Azaallenium-Salzen (**13, 14** bei **3n**) als Hauptreaktion ein, deren Mechanismus untersucht wurde. Die durch Alkylierung nur schlecht zugänglichen Salze **1n, r** können besser durch eine Acylspaltung von *N*-(Alkoxy-methyl)imid säureestern **8** hergestellt werden. Die Protonierung der Verbindungen **3** erfolgt am Stickstoffatom unter Bildung der *N*-Acyliminium-Salze **19**. Ausführliche spektroskopische Daten (IR, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR, MS) werden mitgeteilt.

### Synthesis and Properties of Substituted 1-Alkoxy-2-azaallenium Salts

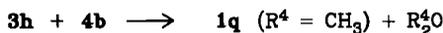
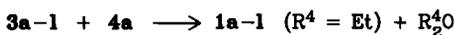
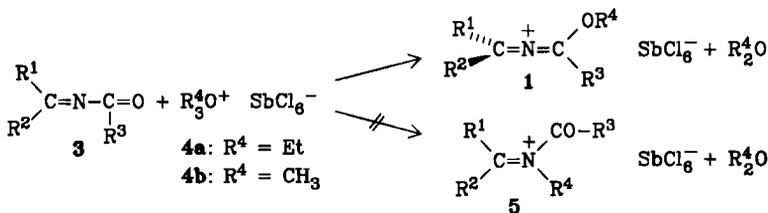
12 novel substituted 1-alkoxy-2-azaallenium salts **1** have been prepared by reaction of the *N*-methyleneamides **3** with trialkyloxonium salts **4**. During the alkylation reaction of the *N*-benzylideneamides **3m, n** a formal disproportionation takes place to yield higher and lower oxidized 2-azaallenium salts (**13, 14** from **3n**) as the major products. The salts **1n, r**, which are therefore not easily accessible by the alkylation route, can be prepared successfully by an acylation cleavage reaction of the *N*-(alkoxymethyl)imidates **8**. The protonation of the substances **3** takes place exclusively at the nitrogen atom to give the *N*-acyliminium salts **19**. Detailed spectroscopic data (IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR, MS) are included.

Verbindungen mit zweifach koordinierten Stickstoffatomen zeigen interessante stereochemische und dynamische Eigenschaften, die auf der Möglichkeit des Stickstoffatoms beruhen, energetisch günstig sowohl sp<sup>2</sup>- wie auch sp-Hybridisierung anzunehmen. In jüngster Zeit hat sich das System 2-Azaallenium-Ion/2-Azaallyl-Kation als besonders geeignet für das Studium der komplizierten Stereochemie am Stickstoffatom erwiesen<sup>1–3)</sup>. Die Bindungsverhältnisse um das Stickstoffatom sprechen außerordentlich empfindlich auf elektronische und sterische Substituenteneinflüsse an<sup>4–8)</sup>. So liegen nach den Ergebnissen von Kristallstrukturanalysen und quantenmechanischen Berechnungen diese Ionen ohne starke Elektronendonorsubstituenten (X = H, Alkyl, Aryl) vorzugsweise in der linearen, allenartigen 2-Azaallenium-Struktur I vor<sup>1,4,9)</sup>, doch begünstigen Elektronendonorsubstituenten (X = OR<sup>5,6)</sup>, X = NR<sub>2</sub><sup>7,8)</sup> die planare 2-Azaallyl-Form II deutlich.



Kürzlich haben wir über die Kristallstruktur eines aromatisch substituierten 1-Alkoxy-2-azaallenium-Salzes (**1a**) und über quantenmechanische Modellrechnungen zu diesem System berichtet<sup>6</sup>). Jetzt teilen wir die Synthesen und spektroskopischen Eigenschaften von vierzehn unterschiedlich substituierten 1-Alkoxy-2-azaallenium-Salzen **1** mit und diskutieren deren chemisches und stereochemisches Verhalten. Über Synthese und Struktur von 1-Amino-2-azaallenium-Salzen **2** haben Jochims et al.<sup>7,8</sup>) berichtet.

Die wichtigste und allgemeinste Synthesemethode<sup>5</sup>) für die Salze **1** beruht auf der Alkylierung von *N*-Methylencarbonsäureamiden **3**<sup>10</sup>) mit Trialkyloxonium-Salzen **4**.



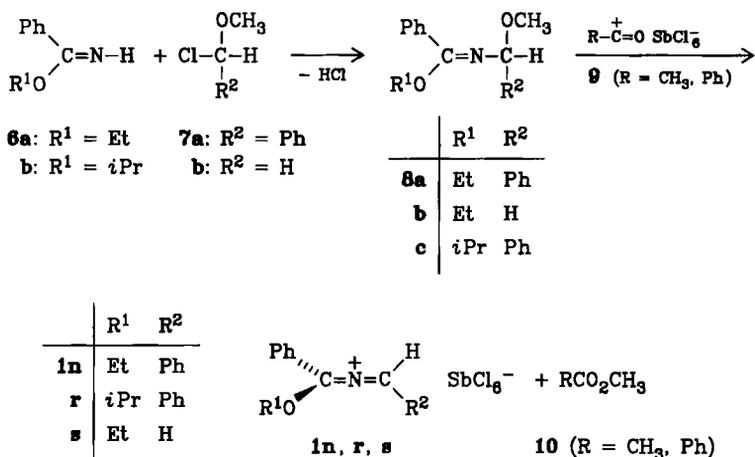
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausb. 1 (%)		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausb. 1 (%)
<b>3a, 1a</b>	Ph	Ph	<i>p</i> -Tol	85 <sup>6)</sup>	<b>3i, 1i</b>	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	Ph	78
<b>3b, 1b</b>	Ph	Ph	Ph	66	<b>3k, 1k</b>	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	83
<b>3c, 1c</b>	Ph	Ph	<i>t</i> Bu	74	<b>3l, 1l</b>	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	CH <sub>3</sub>	76
<b>3d, 1d</b>	Ph	Ph	Et	a)	<b>3m, 1m</b>	Ph	H	<i>p</i> -Tol	b)
<b>3e, 1e</b>	Ph	Ph	CH <sub>3</sub>	78	<b>3n, 1n</b>	Ph	H	Ph	b)
<b>3f, 1f</b>	Ph	<i>t</i> Bu	Ph	73	<b>3o</b>	Ph	Ph	Vinyl	c)
<b>3g, 1g</b>	Ph	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	50	<b>3p</b>	Ph	H	<i>t</i> Bu	d)
<b>3h, 1h</b>	Ph	<i>t</i> Bu	<i>i</i> Pr	78	<b>3h, 1q</b>	Ph	<i>t</i> Bu	<i>i</i> Pr	59

a) Produkt konnte nicht kristallin erhalten werden. — b) Komplexes Produktgemisch, s. unten. — c) Kein Produkt **1o** nachweisbar; Polymerisation. — d) Ungeklärter Reaktionsablauf.

Durch Umsetzung in 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel bei Raumtemperatur können die Salze **1a–1** und **q** glatt in Ausbeuten von 50–85% erhalten werden, wenn auch die Kristallisation der Produkte gelegentlich problematisch ist (s. exp. Teil). In allen Fällen beobachten wir ausschließlich die regiospezifische Alkylierung am Sauerstoffatom der Carbonylgruppe; die ebenfalls denkbare, nach quantenmechanischen Berechnungen<sup>6</sup>) günstige *N*-Alkylierung unter Bildung der *N*-Acyliminium-Salze **5** konnte in keinem Fall nachgewiesen werden, wie sich auch keine Hinweise auf eine Alkylwanderung fanden. Die Anwendbarkeit der Synthesemethode wird im wesentlichen nur durch die Verfügbarkeit der *N*-Methylencarbonsäureamide **3** beschränkt: Verbindungen mit dem Strukturfragment HCR<sub>2</sub>–CR=N–CR=O sind deshalb ungeeignet, weil sie der *N*-Acylimin-Enamid-Tautomerie<sup>11</sup>) unterliegen. Die hohe Reaktivität der *N*-Methylencarbonsäureamide **3** macht die Anwesenheit von zwei stabilisierenden Gruppen (Phenyl oder *t*-Butyl) notwendig (**3a–1**);

die Alkylierung der hochreaktiven Verbindungen **3m** und **n** führt überraschend zu einer Produktverteilung, die auf eine formale Disproportionierung (oder Metathese) schließen läßt. Die Salze **1m** und **n** lassen sich daher durch Alkylierung nicht rein darstellen (s. unten). Das Acrylsäurederivat **3o** reagiert offenbar bevorzugt an der Vinylgruppe zu polymeren Produkten, und die Verbindung **3p** ergibt auf Grund ihrer hohen Reaktivität ein bislang unauflösbares Produktgemisch.

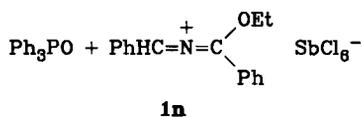
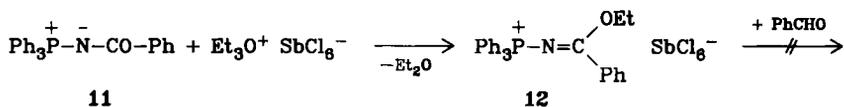
Für die Darstellung der von Benzaldimin abgeleiteten Salze **1n** und **r** haben wir einen neuen Syntheseweg entwickelt, der die Nachteile der Alkylierungsmethode vermeidet. Ausgehend von Imidsäureestern **6** und substituierten (Chlor-methyl)-methyl-ethern **7** werden die *N*-(Methoxymethyl)imidsäureester **8** hergestellt (analog zu Lit.<sup>12</sup>), die mit Hilfe von in situ erzeugtem Acylium-Salz **9** in einem zweiten Reaktionsschritt in die Salze **1n** und **r** und die entsprechenden Ester **10** gespalten werden. Diese „Acylspaltungen“ verlaufen analog zu den von *Meerwein* et al.<sup>13</sup> untersuchten Etherspaltungen, zu der Iminium-Salz-Synthese nach *Böhme* und *Hartke*<sup>14</sup> und zur 2-Azaallenium-Synthese<sup>2</sup>.



Das auf diese Weise erhältliche Isopropoxyderivat **1r** ist auf Grund der diastereotopen Isopropyl-Methylgruppen besonders gut für den <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Nachweis der Allen-Chiralität geeignet; allerdings ist es in Lösung extrem empfindlich und zersetzt sich schon bei Raumtemperatur. Die Spektren dieser Verbindung lassen sich einwandfrei zuordnen, doch gelang die analysenreine Darstellung nicht. Die Zerfallsprodukte sprechen auch hier für einen „Disproportionierungsmechanismus“ (s. unten). Die hohe Empfindlichkeit von **1r** begründen wir mit seiner alkylierenden Wirkung, wobei wohl das Isopropylkation abgespalten wird.

Die Verbindung **1s** ist auch nach dieser Methode nicht zugänglich, wie überhaupt 2-Azaallenium-Salze mit der R<sub>2</sub>C=N<sup>+</sup>=CH<sub>2</sub>-Gruppierung zu reaktiv sind, um eine Isolierung zuzulassen. Beim Versuch der Darstellung von **1s** aus **8b** erhält man ausschließlich schwarze, teerige Produkte (vgl. Lit.<sup>15</sup>).

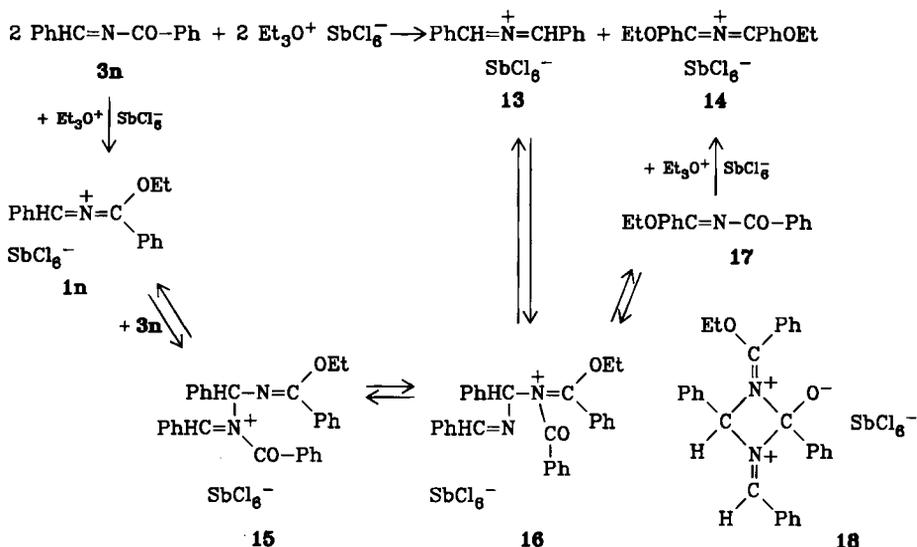
Ein dritter Syntheseweg, die Salze **1** über eine Wittig-analoge Umsetzung des *N*-Phosphonioimins **12** (vgl. Lit.<sup>28)</sup>, das, wie wir fanden, durch Oxoniumsalz-Alkylierung aus **11**<sup>16</sup> darstellbar ist, durch Umsetzung mit Benzaldehyd zu gewinnen, schlug fehl. Das gut kristallisierende, recht beständige Salz **12** erweist sich als ausgesprochen reaktionsträge, obwohl quantenmechanische Berechnungen trotz des kationischen Charakters hohe Nucleophilie am Stickstoffatom erwarten ließen<sup>17)</sup>.



Untersuchungen von *Jochims* et al. haben gezeigt, daß die Salze **1** nicht durch Umsetzung von 1-Oxa-3-azabutatrienium-Salzen mit Carbonsäureestern zugänglich sind<sup>9)</sup>.

### Zur Alkylierung der *N*-Benzylidencarbonsäureamide **3m** und **3n**

Im Unterschied zu den substituierten *N*-Methylencarbonsäureamiden **3a**–**1** nimmt die Alkylierungsreaktion einen anderen, komplizierten Verlauf, wenn man die Verbindungen **3m** und **n** mit Oxoniumsalzen umsetzt. So können nach 24 Stunden Rühren von z. B. **3n** mit Oxoniumsalz in 1,2-Dichlorethan die Edukte



nicht mehr nachgewiesen werden; ein farbloser, schwerlöslicher Niederschlag (ca. 30%) konnte an Hand authentischen Vergleichsmaterials<sup>2)</sup> als 1,3-Diphenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (**13**) identifiziert werden. Die überstehende Lösung enthält zwei Produkte, die spektroskopisch im Vergleich mit unabhängig synthetisierter Substanz als 1,3-Diethoxy-1,3-diphenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (**14**) (ca. 30%)<sup>18)</sup> und das als Produkt erwartete 1-Ethoxy-2-azaallenium-Salz **1n** (ca. 40%) identifiziert werden können. Wie in den anderen Alkylierungsversuchen konnte kein *N*-Angriffsprodukt nachgewiesen werden. Formal können die Verbindungen **13** und **14** als Metatheseprodukte von **3n** angesehen werden. Der Mechanismuvorschlag (Formelschema) steht in Einklang mit den experimentellen Beobachtungen.

Im ersten Reaktionsschritt nehmen wir wie üblich eine Alkylierung von **3n** am Sauerstoffatom zu **1n** an. Auf Grund der hohen Elektrophilie des Salzes **1n** kann ein zweites Molekül **3n** unter Bildung von **15** gebunden werden. Eine Acylgruppenwanderung führt zu **16**, dessen Fragmentierung das isolierte Salz **13** und die Neutralverbindung **17** ergibt, die von dem zweiten mol Oxoniumsalz zum Produkt **14** alkyliert wird. Eine ähnliche Fragmentierungsreaktion haben wir bei der Acylspaltung von Hydrobenzamidin<sup>2)</sup> beobachtet. Als Zwischenstufe für die Acylgruppenwanderung von **15** nach **16** kommt nach quantenmechanischen Berechnungen ein recht energiearmes Vierring-Kation der Struktur **18** in Frage.

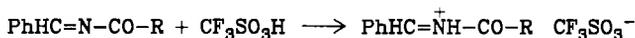
Einige zusätzliche Experimente stützen den formulierten Reaktionsweg: Bei der Umsetzung von 2 mol **3n** mit einem mol Oxoniumsalz erhält man ebenfalls das schwerlösliche Salz **13**, im Überstand jedoch neben den Produkten **1n** und **14** auch die Verbindung **17**, die wir unabhängig synthetisiert haben<sup>19)</sup>. Die Reaktion ist also mangels Oxoniumsalz auf der vorletzten Stufe stehengeblieben. Insgesamt handelt es sich wohl um ein System von Gleichgewichten, denn bei der Reaktion von **13** mit **17** werden jetzt in Umkehrung der Reaktionsrichtung das Salz **1n** und das *N*-Methylencarbonsäureamid **3n** nachweisbar. Die Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen ähneln sich meist sehr. Bei der Umsetzung des *N-p*-Toluylderivates **3m** mit Oxoniumsalz findet man ebenfalls das Produkt **13**, zusammen mit einem **14** entsprechenden 1,3-Diethoxy-2-azaallenium-Salz, das zwei *p*-Tolylreste enthält; auch dieses Ergebnis stützt den vorgeschlagenen Mechanismus.

Die Natur des Anions bestimmt das Reaktionsgeschehen nur wenig. Auch Tetrafluoroborate der Salze **1m** und **n** ergeben solche „Disproportionierungsreaktionen“.

### Zur Protonierung der Verbindungen **3n** und **3p**

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Alkylierungsreaktionen der Verbindungen **3**, die ausschließlich am Sauerstoffatom stattfinden, bilden sich bei den Umsetzungen von **3** mit starken Säuren unter Stickstoffprotonierung ausschließlich die *N*-Acyliminium-Salze **19** (vgl. auch Lit.<sup>5)</sup>). Besonders sicher ist der Ort der Protonierung im Fall der Verbindungen **3n** und **p** nachweisbar, bei denen nach Zugabe äquimolarer Mengen Trifluormethansulfonsäure (in CDCl<sub>3</sub> oder flüssigem SO<sub>2</sub>) im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Benzyliden-Proton deutlich tieffeldverschoben

(**19a**:  $\delta = 9.65$ ) als Dublett ( $^3J = 14.4$  Hz zu NH) erscheint. Die Kopplungskonstante spricht für eine *E*-Anordnung von Phenyl- und Acyl-Rest an der C=N-Bindung. Die IR-Spektren der Salze **19a** und **b** sind durch zwei scharfe, intensive Signale bei 1780 und 1585  $\text{cm}^{-1}$  (**19a**) bzw. bei 1755 und 1590  $\text{cm}^{-1}$  (**19b**) charakterisiert (C=O- und C=N-Valenzschwingung) und unterscheiden sich somit grundsätzlich von den Spektren der Verbindungen **1**.



**3p**: R = *t*Bu

**19a**: R = *t*Bu

**n**: R = Ph

**b**: R = Ph

Das Iminiumsalz **19b** war auf indirektem Weg schon von Krow et al.<sup>20</sup> synthetisiert und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht worden. Unsere Daten sind in guter Übereinstimmung mit diesen Meßwerten; im experimentellen Teil teilen wir auch die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten mit.

Im direkten Vergleich der  $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektren kann man erkennen, daß auch die anderen *N*-Methylencarbonsäureamide **3** am Stickstoff protoniert werden, wenn auch der direkte Beweis durch eine meßbare Kopplungskonstante fehlt. In stärker basischen Lösungsmitteln (z. B.  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ) zeigen die Salze **19** die typischen Verbreiterungen der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale stark acider Verbindungen, die durch Austauschphänomene und das Quadrupolmoment des Stickstoffs bedingt sind.

Die Verbindungen **1** versprechen auch nützliche Synthesebausteine zu werden. Versuche in jüngster Zeit haben ergeben, daß sie mit Enaminen als C-N-C-Bausteine zu Aza-Bicyclen u. a. umgesetzt werden können<sup>17</sup>.

### Spektroskopische Eigenschaften der 1-Alkoxy-2-azaallenium-Salze **1**

In Tab. 1 sind die Schmelzpunkte, die IR-Daten der C=N=C-Valenzschwingung und die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungen der Gerüst-C=N=C-Atome zusammengefaßt. Die vollständigen Datensätze, auch der  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren, sind im experimentellen Teil zu finden.

*IR-Spektren*: Alle Salze **1** zeigen breite, intensive, stark strukturierte Absorptionen im Bereich von 1695–1900  $\text{cm}^{-1}$  (Nujol), deren Halbwertsbreite 100  $\text{cm}^{-1}$  oft überschreitet. Wir ordnen dieses Signal der antisymmetrischen C=N=C-Valenzschwingung zu. Wenn *tert*-Butylgruppen vorhanden sind, liegt diese Absorption im kürzerwelligen Teil des Bereiches; die Sperrigkeit des *t*-Butyl-Restes fördert also Formen mit höherer C-N-C-Bindungsordnung, nämlich die 2-Azaallenium-Strukturen **I** mit großen C-N-C-Bindungswinkeln. Die Spektren der Nujolverreibungen sind als Spektren der im Kristallgitter gebundenen Feststoffe **1** zu verstehen. Die IR-Absorptionen korrespondieren also unmittelbar mit den röntgenographisch meßbaren C-N-C-Bindungsparametern. Die Spektren hingegen der Dichlormethan-Lösungen (Tab. 1) repräsentieren die Bindungsverhältnisse der weitgehend freien, von Kristallkräften unbeeinflussten Kationen der Salze **1**. In den meisten Fällen liegen die Maxima der gelösten Verbindungen **1** bei höheren Wellenzahlen als die der Feststoffe. Offensichtlich sind also in Lösung Strukturen mit höheren C=N=C-Bindungsordnungen und größeren C-N-C-Bindungswinkeln bevorzugt. Diese Tendenz, die allenartige Form **I** anzustreben, rechtfertigt also die Bezeichnung der Salze **1** als 1-Ethoxy-

2-azaallenium-Salze. Auf die dynamischen Eigenschaften der Verbindungen **1** und ihre hohe molekulare Beweglichkeit sind wir gesondert eingegangen<sup>6)</sup>.

Tab. 1. Schmelzpunkte, IR-Daten der C=N-Valenzschwingung (Nujol und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und <sup>13</sup>C-NMR-Daten der C=N=C-Gerüstatome der Hexachloroantimonate **1** (br. = breit)

	Schmp. a)	IR (cm <sup>-1</sup> )		<sup>13</sup> C-NMR, δ (ppm)	
		Nujol <sup>b)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Solvens	
<b>1a</b>	158–160	1695 (gefigert)	1705 (m, sehr br.)	CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	169.67 176.22
<b>1b</b>	149–150	1705 (gefigert)	1700–1800 (s, br.)	CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	167.84 176.06
<b>1c</b>	135–137	1760 (gefigert)	1805 (s, br.)	CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	169.57 173.00
<b>1e</b>	123–125	1720 (gefigert)	1650–1900 <sup>c)</sup>	CDCl <sub>3</sub>	168.33 173.30
<b>1f</b>	146	1800 (gefigert)	1830 (s, br.)	CDCl <sub>3</sub>	161.80 185.28
<b>1g</b>	155	1900 (symmetr.)	1860 (s, br.)	CDCl <sub>3</sub>	167.45 179.40
<b>1h</b>	119	1850 (unsymm.)	1860 (s, br.)	CDCl <sub>3</sub>	166.57 180.25
<b>1i</b>	181–182	1845 (symmetr.)	1850 (s, br.)	CDCl <sub>3</sub>	155.20 193.26
<b>1k</b>	197–200	1885 (unsymm.)	1885 (s)	CDCl <sub>3</sub>	163.38 188.25
<b>1l</b>	173–175	1875 (unsymm.)	1880 (s)	CDCl <sub>3</sub> /CD <sub>3</sub> CN	157.68 189.71
<b>1n</b>	139–142	1735 (unsymm.)	1715 (ms, br.)	CD <sub>3</sub> CN	164.78 172.27
<b>1q</b>	129–131	1840 (unsymm.)	1860 (s, br.)	CDCl <sub>3</sub>	167.97 181.22
<b>1r</b>	Zers. ab 100	1670 (m, br., symm.)	1705 (m, br.)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	164.94 172.55

a) Alle Salze **1** schmelzen unter Zersetzung. – b) Alle Banden mit Ausnahme von **1r** als s, br. – c) Zwei breite, gefingerte Banden mit Maxima bei 1680 und 1815 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren findet man die beiden Signale für die C–N–C-Gerüst-Kohlenstoffatome in dem weiten Bereich von 155–193 ppm (Tab. 1). Eine eindeutige Zuordnung dieser Signale zu den Kohlenstoffatomen R<sub>2</sub>C= und RO(R)C= ist nur im Fall von **1n** und **q** auf Grund der dort beobachtbaren CH-Kopplung möglich. Dort gehört das bei höherem Feld absorbierende Signal zum R<sub>2</sub>C=-Atom, das bei tieferem Feld zum RO(R)C=-Atom. In Analogie dazu nehmen wir auch für die übrigen Salze als Zuordnung für das Tieffeldsignal das Alkoxy-substituierte C-Atom an.

Die entscheidende stereochemische Frage nach der jeweiligen Grundzustandsstruktur – 2-Azaallenium-Form **I** oder 2-Azaallyl-Form **II** – läßt sich in solchen Fällen direkt NMR-spektroskopisch untersuchen, wenn durch entsprechende Substitutionsmuster erreicht werden kann, daß sich Form **I** durch Chiralität auf Grund ihres Allen-artigen Baus, Form **II** hingegen durch Achiralität ihres planaren Molekülgerüsts zu erkennen gibt. Chiralität ist natürlich auch mit zahlreichen vertwiteten Konformeren der Salze **I** verbunden; dennoch diskutieren wir vereinfachend für solche Formen Chiralität stellvertretend nur am Valenzisomeren **I**, das nach den quantenmechanischen Berechnungen<sup>6)</sup> dem einzigen globalen Minimum der Energiehyperfläche des Grundkörpers H<sub>2</sub>C= $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}=\text{CH}(\text{OH})$  entspricht.

Für diese Untersuchungen haben wir die Salze **1f–h** und **q** hergestellt, die mit den Substituenten Phenyl und *t*-Butyl am Iminkohlenstoffatom diesen Anforderungen genügen. Die Salze **1h** und **q** enthalten mit der Isopropylgruppe und ihren möglicherweise diastereotopen Methylgruppen eine besonders gut geeignete <sup>13</sup>C-NMR-Sonde für Chiralität.

Tatsächlich beobachtet man für **1h** und **q** bei Raumtemperatur im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei Signale gleicher Intensität für die Isopropylgruppe; da gehinderte Rotation der Isopropylgruppe bei dieser Temperatur nicht zu erwarten ist (vgl. **1r**, s. unten), schließen wir auf Diastereotopie der Methylgruppen und damit Chiralität der Kationen von **1h** und **q**, die wir mit der 2-Azaallenium-Struktur **I** beschreiben. Die Methylgruppensignale von **1h** ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 25.15 MHz) koaleszieren bei  $42^\circ\text{C}$  zu einem einzigen Signal. Aus der Aufspaltung der Signale in Abhängigkeit von der Temperatur schätzen wir eine Automerisierungsbarriere von ca. 16.4 kcal/mol ab, wobei wir als Struktur für den achiralen Übergangszustand die 2-Azaallyl-Form **II** ( $C_s$ -Symmetrie) vorschlagen. Unsere quantenmechanischen Berechnungen haben gezeigt, daß auf dem Weg von Form **I** zu Form **II** keine Energiebarrieren zu erwarten sind<sup>6)</sup>.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Raumtemperatur) der Verbindungen **1f–h** zeigen ebenfalls die Chiralität an den diastereotopen Methylenprotonen der Ethoxygruppen; **1h** und **q** enthalten diastereotope Isopropyl-Protonen.

Sterisch anspruchsvolle Gruppen (*t*-Butyl in **1f–h**) erhöhen die Automerisierungsbarriere stark; **1r** ( $\text{PhHC}=\overset{+}{\text{N}}=\text{C}(\text{OiPr})\text{Ph SbCl}_6^-$ ), das aus topologischen Gründen ähnliche dynamische Effekte im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erwarten ließ, zeigt bis  $-90^\circ\text{C}$  (100 MHz) unveränderte Spektren. Offenbar kann bis zu dieser Temperatur die rasche Äquilibrierung der Formen **I** und **II** nicht ausgefroren werden, möglicherweise auf Grund der geringeren sterischen Belastung von **1r** im Vergleich zu **1h**.

Wir danken Herrn cand. chem. F. Kroninger für seine Mitarbeit und Herrn Dr. St. Berger (Univ. Marburg) für 400-MHz-NMR-Spektren. Diese Arbeiten wurden großzügig vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

## Experimenteller Teil

Geräte: IR: Acculab 8 der Fa. Beckman. —  $^1\text{H}$ -NMR: PMX-60 (60 MHz), JNM-PS-100 (100 MHz), JMM-GX 400 (400 MHz) der Fa. Jeol, TMS intern. —  $^{13}\text{C}$ -NMR: JMN-PS-100 (25.15 MHz), JMM-GX 400 (100.4 MHz) der Fa. Jeol, TMS intern. — MS: MAT CH4, MAT 311A der Fa. Varian. — FD-MS: MAT 212 der Fa. Varian. — Alle Salze wurden unter Stickstoff als Schutzgas hergestellt. — Schmelzpunkte: unkorrigiert.

*1-Ethoxy-3,3-diphenyl-1-p-tolyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1a)* s. Lit.<sup>6)</sup>

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Salze 1b–l*: Zu einer Lösung von 4.38 g (10 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat<sup>21)</sup> in 45 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan gibt man bei Raumtemp. 10 mmol des entsprechenden *N*-Methylencarbonsäureamids **3b–l**. Nach 15–17 h Rühren bei Raumtemp. ist die Reaktion beendet. Kristallisation und Reinigung erfolgen wie angegeben. Die erhaltenen Feststoffe werden abgesaugt, mit  $\text{CCl}_4$  oder Diethylether gewaschen und im Hochvak. getrocknet (Ansätze 7–12 mmol). Schmelzpunkte s. Tab. 1.

*1-Ethoxy-1,3,3-triphenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1b)*: Aus **3b**. Zur Reaktionslösung wird unter Rühren  $\text{CCl}_4$  bis zur beständigen Trübung getropft. Nach gelindem Erwärmen erhält man eine klare Lösung, die stufenweise auf Raumtemp.,  $+5$  und  $-25^\circ\text{C}$

abgekühlt wird. Wiederholung der Prozedur ergibt weiteres Produkt. Farblose Nadeln, Schmp. 149–150°C (Zers.), Ausb. 66%. — IR (Nujol): 1705 (s, sehr breit, stark gefingert, C=N=C), 1595 (s, arom.), 1325 (s), 1305 (ss), 1280 (s), 1185 (s), 1165 (s), 1155 (s) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): δ = 1.68 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.88 (q, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.40–8.30 (m, 15H, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): δ = 14.35 (q, CH<sub>3</sub>), 73.41 (t, CH<sub>2</sub>), 124.50 (s, i-C), 131.05, 131.35, 131.59, 133.75 (d, o/m-C), 132.63 (s, i-C), 137.48, 138.27 (d, p-C), 167.84, 176.06 (s, C=N=CO). — FD-MS (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): m/z = 314 (M<sup>+</sup>, 100%), 315 (59), 316 (50), 317 (14).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>6</sub>NOSb (648.9) Ber. C 40.72 H 3.11 N 2.16 Gef. C 40.74 H 2.84 N 2.00

*1-tert-Butyl-1-ethoxy-3,3-diphenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1c)*: Aus **3c**; Aufarbeitung wie bei **1b**. Aus CHCl<sub>3</sub> große, farblose Kristalle **1c** · 1 CHCl<sub>3</sub>. Nach Trocknen bei 50°C/0.1 Torr farbloses Pulver **1c**, Schmp. 135–137°C (Zers.), Ausb. 74%. — IR (Nujol): 1760 (s, sehr breit, stark gefingert, C=N=C), 1590 (m, arom.), 1325 (s), 1315 (s), 1305 (s), 1290 (ss), 1225 (w), 1205 (w) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.33 (s, 9H, tBu), 1.62 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.60 (q, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.80 (m, 10H, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): δ = 14.08 (q, CH<sub>3</sub>), 27.64 (q, tBu), 42.62 (s, tBu), 72.77 (t, CH<sub>2</sub>), 131.14, 133.26 (d, o/m-C), 131.96 (s, i-C), 137.39 (d, p-C), 169.57, 173.00 (s, C=N=CO). — FD-MS (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): m/z = 294 (M<sup>+</sup>, 100%), 295 (28), 296 (3).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>6</sub>NOSb (628.9) Ber. C 38.20 H 3.85 N 2.23 Gef. C 37.94 H 3.80 N 2.27

*1-Ethoxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1e)*: Aus **3e**. Nach vollständigem Abdampfen des Dichlorethans wird der Rückstand in 20 ml wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und bei Raumtemp. unter Rühren 175 ml wasserfreier Diethylether zugetropft. Der farblose Niederschlag wird in einem Gemisch aus 5 ml Acetonitril/35 ml Dichlormethan aufgenommen; Diethylether wird bis zur Trübung zugetropft und die Lösung bis zur Klärung erwärmt. Abkühlen (wie **1b**) ergibt große, gelbstichige Kristalle **1e** · 0.5 Et<sub>2</sub>O. Pulvern im N<sub>2</sub>-Strom ergibt etherfreies **1e**. Schmp. 123–125°C (Zers.), Ausb. 78%. — IR (Nujol): 1720 (s, breit, stark strukturiert, C=N=C), 1595 (s, arom.), 1580 (sh), 1495 (w), 1315 (ss, breit), 1285 (s), 1270 (sh), 1185 (w), 1175 (w), 1160 (m), 1145 (sh) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.57 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.62 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.57 (q, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.82 (m, 10H, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.83 (q, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.90 (q, CH<sub>3</sub>), 71.65 (t, CH<sub>2</sub>), 130.55 (s, i-C), 130.20, 132.56 (d, o/m-C), 136.96 (d, p-C), 168.33, 173.30 (s, C=N=CO). — FD-MS (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): m/z = 252 (M<sup>+</sup>, 100%), 253 (19), 254 (2).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>6</sub>NOSb (586.8) Ber. C 34.80 H 3.09 N 2.39 Gef. C 34.64 H 3.19 N 2.66

*1-tert-Butyl-3-ethoxy-1,3-diphenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1f)*: Aus **3f**. Nach Abdampfen des Dichlorethans i. Vak. löst man in wasserfreiem Acetonitril. Unter Erwärmen tropft man Diethylether zu, bis eine beständige Trübung auftritt. Abkühlen wie bei **1b** ergibt große, farblose Kristalle. Schmp. 146°C (Zers.), Ausb. 73%. — IR (Nujol): 1785 (s, breit, strukturiert, C=N=C), 1600 (m, arom.), 1330 (ss), 1310 (sh), 1275 (m), 1205 (w), 1185 (m), 1145 (w), 1115 (m), 1075 (w), 1025 (m), 1000 (m) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.66 (s, 9H, tBu), 1.73 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.40–4.90 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, diast.), 7.63–8.02 (m, 10H, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.11 (q, CH<sub>3</sub>), 29.61 (q, tBu), 43.93 (s, tBu), 71.68 (t, CH<sub>2</sub>), 122.46, 130.69 (s, i-C), 128.41, 129.38, 130.20, 130.56 (d, o/m-C), 134.84, 137.42 (d, p-C), 161.80, 185.28 (s, C=N=CO). — FD-MS (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): m/z = 294 (M<sup>+</sup>, 100%).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>6</sub>NOSb (628.9) Ber. C 38.20 H 3.85 N 2.23 Gef. C 38.14 H 3.71 N 2.21

*1,3-Di-tert-butyl-1-ethoxy-3-phenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1g)*: Aus **3g**; Kristallisation wie bei **1f**. Große farblose Kristalle, Schmp. 155°C (Zers.), Ausb. 50%. — IR (Nujol): 1900 (s, breit, strukturiert, C=N=C), 1595 (w, arom.), 1300 (s), 1270 (w), 1225

(m), 1210 (sh), 1175 (w), 1115 (w), 1075 (w), 1025 (m), 1010 (m), 1000 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 1.35$  (s, 9H, *t*Bu), 1.59 (s, 9H, *t*Bu), 1.64 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.36, 4.42 (dq,  $^1J = 17.0$ ,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , diast.), 7.65–7.77 (m, 5H, Ph). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.95$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 27.12 (q, *t*Bu), 29.24 (q, *t*Bu), 40.01 (s, *t*Bu), 42.60 (s, *t*Bu), 74.14 (t,  $\text{CH}_2$ ), 128.10, 130.32 (d, *o/m*-C), 129.87 (s, *i*-C), 134.81 (d, *p*-C), 167.45, 179.40 (s, C=N=CO). — FD-MS ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $m/z = 274$  ( $\text{M}^+$ , 100%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Cl}_6\text{NOSb}$  (608.9) Ber. C 35.51 H 4.63 N 2.30 Gef. C 35.58 H 4.41 N 2.19

*1-tert-Butyl-3-ethoxy-3-isopropyl-1-phenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat* (**1h**): Aus **3h**; Kristallisation wie bei **1f**. Große farblose Kristalle, Schmp.  $119^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 78%. — IR (Nujol): 1850 (s, br., strukturiert, C= $\overset{+}{\text{N}}$ =C), 1585 (m, arom.), 1330 (m), 1300 (m), 1255 (ss), 1245 (m), 1175 (s), 1160 (sh), 1105 (w), 1090 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 1.33$ , 1.36 (2d,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H, *i*Pr, diast.), 1.58 (s, 9H, *t*Bu), 161 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.22 (sept.,  $^3J = 6.9$  Hz, 1H, *i*Pr), 4.30–4.41 (2dq,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , diast.), 7.68–7.76 (m, 5H, Ph). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.92$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 18.75, 19.11 (q, *i*Pr, diast.), 29.21 (q, *t*Bu), 35.10 (d, *i*Pr), 42.65 (s, *t*Bu), 71.01 (t,  $\text{CH}_2$ ), 128.22, 130.20 (d, *o/m*-C), 130.11 (s, *i*-C), 134.72 (d, *p*-C), 166.57, 180.25 (s, C=N=CO). — FD-MS ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $m/z = 260$  ( $\text{M}^+$ , 100%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{Cl}_6\text{NOSb}$  (594.9) Ber. C 34.32 H 4.41 N 2.35 Gef. C 34.20 H 4.34 N 2.25

*1,1-Di-tert-butyl-3-ethoxy-3-phenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat* (**1i**): Aus **3i**. Einengen auf die Hälfte des Volumens i. Vak. und Zutropfen von Diethylether führt zur Kristallisation. Nach 12 h wird auf  $5^\circ\text{C}$ , dann auf  $-20^\circ\text{C}$  abgekühlt und abgesaugt. Farblose Kristalle, Schmp.  $181-182^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 78%. — IR (Nujol): 1845 (s, breit, strukturiert, C= $\overset{+}{\text{N}}$ =C), 1600 (w, arom.), 1425 (m), 1405 (w), 1390 (m), 1325 (ss), 1315 (m), 1305 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.58$  (s, 18H, *t*Bu), 1.65 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.37 (q,  $^3J = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.83 (m, 5H, Ph). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.01$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 29.46 (q, *t*Bu), 45.50 (s, *t*Bu), 70.29 (t,  $\text{CH}_2$ ), 122.10 (*i*-C), 128.29, 130.38 (d, *o/m*-C), 136.51 (d, *p*-C), 155.20, 193.62 (s, C=N=CO). — FD-MS ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $m/z = 274$  ( $\text{M}^+$ , 100%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Cl}_6\text{NOSb}$  (608.9) Ber. C 35.51 H 4.63 N 2.30 Gef. C 35.61 H 4.57 N 2.39

*1,1,3-Tri-tert-butyl-3-ethoxy-2-azaallenium-hexachloroantimonat* (**1k**): Aus **3k**; Kristallisation wie bei **1i**. Farblose Kristalle **1k** · 0.5  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , Schmp.  $197-200^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 83%. — IR (Nujol): 1885 (s, breit, strukturiert, C= $\overset{+}{\text{N}}$ =C), 1425 (m), 1400 (w), 1390 (s), 1300 (s), 1235 (m), 1225 (m), 1180 (m), 1155 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3$ , 5:1):  $\delta = 1.38$  (s, 9H, *t*Bu), 1.48 (s, 18H, *t*Bu), 1.55 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.77 (s, 2H,  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 4.07 (q,  $^3J = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.01$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 27.06, 29.39 (q, *t*Bu), 39.07, 44.02 (s, *t*Bu), 69.95 (t,  $\text{CH}_2$ ), 163.38, 188.25 (s, C=N=CO). — FD-MS ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $m/z = 254$  ( $\text{M}^+$ , 100%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Cl}_6\text{NOSb} \cdot 0.5 \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (629.3) Ber. C 31.99 H 5.37 N 2.19

Gef. C 32.05 H 5.41 N 2.28

*1,1-Di-tert-butyl-3-ethoxy-3-methyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat* (**1l**): Aus **3l**; Kristallisation wie bei **1k**. Wiederholung der Fällung liefert weiteres Produkt. Farblose Kristalle, Schmp.  $173-175^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 76%. — IR (Nujol): 1875 (s, breit, gefingert, C= $\overset{+}{\text{N}}$ =C), 1405 (m), 1310 (ss), 1245 (w), 1145 (w), 1110 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$  1:1):  $\delta = 1.43$  (s, 18H, *t*Bu), 1.52 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.58 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.12 (q,  $^3J = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 13.89$  (q,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 21.27 (q,  $\text{CH}_3$ ), 28.91 (q, *t*Bu), 44.59 (s, *t*Bu), 70.41 (t,  $\text{CH}_2$ ), 157.75, 189.59 (s, C=N=CO). — FD-MS ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $m/z = 212$  ( $\text{M}^+$ , 100%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{Cl}_6\text{NOSb}$  (546.9) Ber. C 28.55 H 4.79 N 2.56 Gef. C 28.70 H 4.79 N 2.67

*1-tert-Butyl-3-methoxy-3-isopropyl-1-phenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1q)*: Aus **3h**. Zu 2.7 g (6.8 mmol) Trimethyloxonium-hexachloroantimonat<sup>22</sup>) in 20 ml wasserfreiem Nitromethan gibt man 1.6 g (6.8 mmol) **1h** und läßt 15 h bei Raumtemp. rühren. Das Lösungsmittel wird i. Vak. zur Hälfte abgedampft und Diethylether bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Erwärmen bis zur vollständigen Lösung und stufenweises Abkühlen (unter Zusatz von Impfkristallen) ergibt farblose Kristalle, Schmp. 129–131 °C (Zers.), Ausb. 59%. — IR (Nujol): 1840 (s, breit, strukturiert, C=N<sup>+</sup>=C), 1595 (m, arom.), 1335 (m), 1265 (ss, breit), 1195 (m), 1175 (m, breit), 1100 (w) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.32 (d, verbreitert, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6H, *i*Pr), 1.60 (s, 9H, *t*Bu), 3.28 (sept, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 1H, *i*Pr), 4.17 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.73 (m, 5H, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.66, 19.05 (q, *i*Pr, diast.), 28.97 (q, *t*Bu), 35.37 (d, *i*Pr), 43.17 (s, *t*Bu), 61.00 (CH<sub>3</sub>), 129.50, 130.38 (d, *o*/*m*-C), 131.35 (s, *i*-C), 135.05 (d, *p*-C), 167.97, 181.22 (s, C=N/CO).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>6</sub>NOSb (580.85) Ber. C 33.09 H 4.16 N 2.41 Gef. C 32.30 H 4.20 N 2.48

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der N-Methylencarbonsäureamide 3a–c*: Zu 18.1 g (0.100 mol) Diphenylmethylenamin<sup>23</sup>) und 11.1 g (0.100 mol, 15.3 ml) Triethylamin in 70 ml wasserfreiem Toluol tropft man unter Rühren bei Raumtemp. 0.100 mol des entsprechenden Carbonsäurechlorids, gelöst in 50 ml Toluol. Nach Rühren bei Raumtemp. (Reaktionszeit s. u.) wird der Niederschlag abgesaugt und mit Toluol bis zur Farblosigkeit nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit; das Rohprodukt wird destilliert oder umkristallisiert.

*N-(Diphenylmethylen)-4-methylbenzamid (3a)*: Reaktionszeit 3 h. Der Ammoniumchlorid-Niederschlag wird dreimal mit je 100 ml Toluol unter kräftigem Rühren extrahiert. Nach Eindampfen und Umkristallisieren aus Nitromethan erhält man farblose große Kristalle in 64proz. Ausb., Schmp. 154 °C (156–157 °C, Nitromethan<sup>24</sup>).

*N-(Diphenylmethylen)benzamid (3b)*: Reaktionszeit 3 h; große farblose Kristalle aus Nitromethan mit 74% Ausb., Schmp. 122 °C (121–122 °C, Nitromethan<sup>24</sup>), 117–118 °C, Ligroin<sup>25</sup>).

*N-(Diphenylmethylen)-2,2-dimethylpropionamid (3c)*: Reaktionszeit 20 h; nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan und Aufarbeiten der Mutterlauge große gelbstichige Kristalle, Ausb. 71%, Schmp. 74 °C (67–68 °C, *n*-Hexan<sup>24</sup>).

*N-(Diphenylmethylen)propionamid (3d)*: Aus Diphenylmethylenamin und Propionsäureanhydrid nach<sup>25</sup>). Ausb. 70%, farblose Plättchen, Schmp. 74–75 °C (*n*-Hexan) (78–79.5 °C, Cyclohexan<sup>25</sup>). — IR (Nujol): 1685 (ss, breit, strukturiert, C=O), 1605 (s, breit, strukturiert, C=N), 1595 (m, arom.), 1570 (m) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.95 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.20 (q, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.25–7.90 (m, 10H, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.39 (q, CH<sub>3</sub>), 31.10 (t, CH<sub>2</sub>), 128.26 (d, *o*-C), 128.99 (d, *m*-C), 130.84 (d, *p*-C), 136.42 (s, *i*-C), 164.20 (s, C=N), 188.14 (s, C=O). — MS (70 eV): *m/z* = 237 (M<sup>+</sup>, 8%), 208 (M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 100).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO (237.3) Ber. C 80.99 H 6.37 N 5.90 Gef. C 80.53 H 6.30 N 5.69

*N-(Diphenylmethylen)acetamid (3e)*: s.<sup>10</sup>

*N-(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyliden)benzamid (3f)*: s. Lit.<sup>24</sup>

*N-(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyliden)pivalinamid (3g)*: s. Lit.<sup>24</sup>

*N-(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyliden)isobutyramid (3h)*: s. Lit.<sup>24</sup>

*N-(1-tert-Butyl-2,2-dimethylpropyliden)benzamid (3i)*: Darstellung analog zu **3a–c** aus Di-*tert*-butylmethylenamin<sup>26</sup>). Ansatzgröße: 25 mmol; Reaktionszeit 14 h. Kurzwegdestilla-

tion bei 130–140°C (Badtem.)/0.01 Torr und Umkristallisation aus *n*-Pentan ergibt farblose Nadeln. Ausb. 67%, Schmp. 72–73°C. – IR (Nujol): 1690 (s, C=O), 1625 (s, C=N), 1580 (m, arom.), 1485 (m), 1390 (m), 1355 (w), 1310 (m), 1305 (w), 1265 (m, breit), 1245 (sh) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.35 (s, 18H, *t*Bu), 7.30–7.60 (m, 3H, *m*-, *p*-H), 7.75–8.00 (m, 2H, *o*-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 30.12 (q, CH<sub>3</sub>), 43.87 (s, *t*Bu), 128.14, 128.26 (d, *o*/*m*-C), 131.78 (d, *p*-C), 134.33 (s, *i*-C), 171.67, 179.37 (s, C=N/C=O). – MS (70 eV, 30°C): *m/z* = 245 (M<sup>+</sup>, 64%), 188 (M<sup>+</sup> – *t*Bu, 88), 105 (PhCO<sup>+</sup>, 100).

C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>NO (245.4) Ber. C 78.32 H 9.45 N 5.71 Gef. C 77.77 H 9.47 N 5.67

*N*-(1-*tert*-Butyl-2,2-dimethylpropyliden)pivalinamid (**3k**): Darstellung analog zu **3a–c**. Reaktionszeit 14 h. Das Rohprodukt wird in 40 ml *n*-Pentan gelöst und die Lösung auf –20°C abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff wird abgetrennt und fraktioniert destilliert (10-cm-Vigreux). Ausb. 69%, Sdp. 57–58°C/0.1 Torr. – IR (Film): 2990 (s), 2960 (m), 2900 (m), 2880 (m), 1700 (sh), 1690 (s, C=O), 1640 (ss, C=N), 1475 (m), 1455 (m), 1390 (m), 1360 (m), 1265 (m), 1225 (m) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.20 (s, 9H, *t*Bu), 1.35 (s, 18H, *t*Bu). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.94 (q, *t*Bu), 30.06 (q, *t*Bu), 40.07 (s, *t*Bu), 42.98 (s, *t*Bu), 175.22, 183.56 (s, C=N/C=O). – MS (70 eV, 150°C): *m/z* = 226 (M<sup>+</sup> + 1, 23%), 225 (M<sup>+</sup>, 24), 210 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 26), 182 (M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 100), 168 (M<sup>+</sup> – *t*Bu, 66).

C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>NO (225.4) Ber. C 74.61 H 12.08 N 6.22 Gef. C 74.29 H 11.96 N 6.25

*N*-(1-*tert*-Butyl-2,2-dimethylpropyliden)acetamid (**3l**): Darstellung analog zu **3a–c**. Reaktionszeit 14 h. Als Lösungsmittel wird *n*-Hexan an Stelle von Toluol verwendet. Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen ergibt eine farblose Flüssigkeit. Ausb. 61%, Sdp. 44–45°C/0.1 Torr. **3l** muß bei –20°C unter Stickstoff aufbewahrt werden. – IR (Film): 2990 (s), 2950 (m), 2900 (m), 1700 (s), 1685 (s, C=O), 1650 (s, C=N), 1480 (m), 1465 (w), 1455 (w), 1390 (m), 1365 (m), 1350 (m), 1250 (s), 1195 (m) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.30 (s, 18H, *t*Bu), 2.06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.45 (q, CH<sub>3</sub>), 29.97 (q, *t*Bu), 43.20 (s, *t*Bu), 174.36, 175.42 (s, C=N/C=O). – MS (70 eV, 150°C): *m/z* = 183 (M<sup>+</sup>, 15%), 168 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 11), 140 (M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 100).

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NO (183.3) Ber. C 72.08 H 11.55 N 7.64 Gef. C 71.36 H 11.38 N 7.24

4-Methyl-*N*-(phenylmethyl)benzamid (**3m**): s. Lit.<sup>24</sup>.

*N*-(Phenylmethyl)benzamid (**3n**): s. Lit.<sup>24</sup>.

*N*-(Diphenylmethyl)acrylamid (**3o**): s. Lit.<sup>24</sup>.

*N*-(Phenylmethyl)pivalinsäureamid (**3p**): s. Lit.<sup>24</sup>.

Darstellung der *N*-(Methoxymethyl)benzimidssäureester **8a–c**

*N*-(Methoxyphenylmethyl)benzimidssäure-ethylester (**8a**): Zu 7.5 g (50 mmol) Benzimidssäure-ethylester (**6a**)<sup>19</sup> und 5.6 g (55 mmol) Triethylamin in 50 ml wasserfreiem Hexan tropft man 7.8 g (50 mmol) (Chlorphenylmethyl)-methyl-ether (**7a**)<sup>27</sup>, gelöst in 50 ml Hexan. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Hexan gewaschen. Die Filtrate werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und im Hochvak. Kurzweg-destilliert. Farbloses Öl (Badtemp. 125–130°C/0.07 Torr), das zu farblosen Nadeln erstarrt, Schmp. 46–47°C. Ausb. 10.2 g (76%). **8a** konnte in gleicher Ausb. und Reinheit auch aus 9.3 g (50 mmol) Benzimidssäure-ethylester-hydrochlorid<sup>19</sup> und 11.1 g (110 mmol) Triethylamin bei gleicher Versuchsführung erhalten werden. – IR (KBr): 3060 (w), 3030 (w), 2980 (m), 2930 (m), 2890 (m), 2850 (w), 2810 (w), 1645 (s, C=N), 1595 (m), 1575 (w), 1490 (m), 1465 (w), 1455 (w), 1450 (m), 1440 (m), 1385 (w), 1355 (m), 1265 (s, breit) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.38 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.24 (s, 3H, CH<sub>3</sub>),

4.47 (q,  $^3J = 7.0$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.53 (s, 1H, CH), 7.05–7.60 (m, 10H, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 14.35$  (q, CH<sub>3</sub>), 53.60 (q, OCH<sub>3</sub>), 61.91 (t, OCH<sub>2</sub>), 91.46 (d, CH), 127.07, 127.74, 128.20 (d, *o/m*-C), 129.71 (d, *p*-C), 132.20, 141.30 (s, *i*-C), 162.71 (s, C=N). – MS (70 eV, 20°C):  $m/z = 269$  (M<sup>+</sup>, 100%), 238 (M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>, 36), 121 (M<sup>+</sup> – Ph(EtO)CN, 78).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (269.3) Ber. C 75.81 H 7.11 N 5.20 Gef. C 75.73 H 7.13 N 5.31

*N*-(Methoxymethyl)benzimid säure-ethylester (**8b**): Darstellung analog zu **8a** aus **6a** und Chlormethyl-methyl-ether (**7b**). Reaktionszeit 13 h bei 70°C, Ansatz 0.040 mol. Farbloses Öl nach Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen, Sdp. 57–59°C/0.05 Torr. Ausb. 4.85 g (62%). – IR (Film): 3030 (vw), 2950 (w), 2900 (w), 2870 (w), 2850 (w), 2800 (w), 1660 (s, C=N), 1595 (w, arom.), 1575 (w), 1440 (w), 1265 (s, breit) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.32$  (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.35 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.28 (q,  $^3J = 7.0$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.68 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.35 (m, 5H, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.98$  (q, CH<sub>3</sub>), 55.18 (q, OCH<sub>3</sub>), 61.34 (t, OCH<sub>2</sub>), 82.66 (t, OCH<sub>2</sub>N), 127.50, 127.95 (d, *o/m*-C), 129.56 (d, *p*-C), 131.71 (s, *i*-C), 160.77 (s, C=N). – MS (70 eV, 150°C):  $m/z = 193$  (M<sup>+</sup>, 31%), 192 (M<sup>+</sup> – 1, 99), 188 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 8), 164 (M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 100), 162 (M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>, 33).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (193.25) Ber. C 68.37 H 7.82 N 7.25 Gef. C 68.11 H 7.67 N 6.89

*N*-(Methoxyphenylmethyl)benzimid säure-isopropylester (**8c**): Darstellung analog zu **8a** aus **8.2** g (50 mmol) Benzimid säure-isopropylester (**6b**)<sup>19</sup> und Chlorether **7a**. Kurzwegdestillation liefert ein farbloses Öl; Sdp. 120–125°C/0.05 Torr (Badtemp.), Ausb. 12.5 g (88%). – IR (Film): 3050 (w), 3010 (w), 2970 (m), 2920 (m), 2890 (w), 2810 (w), 1650 (s), 1645 (s, C=N), 1595 (m, arom.), 1575 (w), 1485 (m), 1465 (m), 1445 (m), 1440 (m), 1375 (w), 1365 (m), 1265 (s) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.33$ , 1.38 (d,  $^3J = 6.0$  Hz, 6H, *i*Pr (diast.)), 3.10 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.1–5.6 (m, 2H, CHO und *i*Pr), 7.0–7.5 (m, 10H, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 21.75$  (q, *i*Pr), 53.42 (q, OCH<sub>3</sub>), 67.86 (d, *i*Pr), 91.34 (d, OCHN), 126.89, 127.56, 128.02 (d, *o/m*-C), 129.44 (d, *p*-C), 132.31, 141.27 (s, *i*-C), 161.96 (s, C=N). – MS (70 eV, 120°C):  $m/z = 283$  (M<sup>+</sup>, ca. 0.1%), 121 (M<sup>+</sup> – Ph(*i*PrO)CN, 100).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (283.4) Ber. C 76.30 H 7.47 N 4.94 Gef. C 76.57 H 7.88 N 4.95

#### Darstellung der Salze **1n** und **1r** aus den Verbindungen **8**

*1*-Ethoxy-1,3-diphenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (**1n**): Zu 3.00 g (10 mmol) Antimonpentachlorid in 30 ml wasserfreiem Dichlormethan tropft man bei –78°C 0.79 g (10 mmol) Acetylchlorid in 10 ml Dichlormethan und läßt 10 min röhren. Zu der weißen Suspension tropft man 2.70 g (10 mmol) **8a**, gelöst in 25 ml Dichlormethan. Die gelbe Lösung wird 30 min bei –78°C und 30 min bei Raumtemp. geröhrt. Nach Abdampfen aller flüchtigen Bestandteile (Hochvak.) kristallisiert man den Rückstand aus Chloroform um. Nach stufenweisem Abkühlen auf Raumtemp., +5, –20°C erhält man große, hellgelbe Kristalle, die mit 2 × 5 ml kaltem Chloroform gewaschen werden. Schmp. 139–142°C (Zers.), Ausb. 3.75 g (66%). – IR (Nujol): 1735 (s, breit, gefingert, C=N=C), 1595 (ss, arom.), 1585 (m), 1510 (w), 1485 (w), 1410 (w), 1335 (m), 1325 (m), 1315 (s) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 1.62$  (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.69 (q,  $^3J = 7.0$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.45–8.35 (m, 10H, Ph), 9.18 (s, 1H, CH). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 13.98$  (q, CH<sub>3</sub>), 73.29 (t, CH<sub>2</sub>), 125.19, 130.53 (s, *i*-C), 130.77, 130.93, 131.59, 134.05 (d, *o/m*-C), 138.39, 138.87 (d, *p*-C), 164.78 (d, HC=N), 172.27 (s, OC=N). – FD-MS (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):  $m/z = 238$  (M<sup>+</sup>, 100%).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>6</sub>NOSb (572.8) Ber. C 33.55 H 2.82 N 2.45 Gef. C 33.68 H 2.86 N 2.53

*1*-Isopropoxy-1,3-diphenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (**1r**): Darstellung analog zu **1n**, jedoch Verwendung von 1.40 g (10 mmol) Benzoylchlorid anstelle von Acetylchlorid. Nach 1 h Röhren bei –78°C, dann 10 min bei Raumtemp., Abdampfen (Hochvak.) aller

flüchtigen Anteile, Waschen des pulvrigen, braunen Rückstandes mit  $3 \times 20$  ml *n*-Hexan, Lösen in 20 ml Dichlormethan und Ausfällen durch tropfenweise Zugabe von 60 ml Tetrachlormethan erhält man einen feinen, gelbbraunen Niederschlag, der mit  $3 \times 10$  ml Tetrachlormethan nachgewaschen wird. Nach Trocknen im Hochvak. 5.0 g (85%), Zers. ab  $90^\circ\text{C}$ . In Lösung zersetzt sich die Substanz rasch. Die Mikrokristalle enthalten ca. 0.25 mol-%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . — IR (Nujol): 1670 (s, breit, strukturiert,  $\text{C}=\text{N}=\text{C}$ ), 1585 (s), 1570 (s), 1545 (w), 1520 (w), 1505 (m), 1315 (s), 1300 (s), 1275 (s), 1230 (w), 1210 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 1.68$  (d,  $^3J = 6.0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 5.40 (sept.,  $^3J = 6.0$  Hz, 1H, CH), 7.5–8.5 (m, 10H, Ph), 9.27 (s, 1H, CH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 21.84$  (q, *i*Pr), 83.91 (d, *i*Pr), 124.01, 129.47 (s, *i*-C), 130.50, 130.55, 130.74, 131.41, 133.72 (d, *o/m*-C), 138.69, 139.12 (d, *p*-C), 164.96 (d,  $\text{HC}=\text{N}$ ), 172.55 (s,  $\text{OC}=\text{N}$ ). — FD-MS ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $m/z = 251$  ( $\text{M}^+ - 1$ , 100%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Cl}_6\text{NOSb}$  (586.8) Ber. C 34.80 H 3.09 N 2.39 Gef. C 32.12 H 2.83 N 2.32

### Protonierung der Verbindungen 3 zu den Salzen 19

(Phenylmethyl) pivaloylammonium-trifluormethylsulfonat (**19a**): Die Lösung von 0.414 g (2.19 mmol) **3p** in 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$  wird mit 0.195 g (2.19 mmol) Trifluormethansulfonsäure versetzt. Die Lösung wird direkt vermessen. — IR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1780 (m,  $\text{C}=\text{O}$ ), 1585 (s,  $\text{C}=\text{N}$ , arom.)  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.48$  (s, 9H, *t*Bu), 7.55–8.15 (m, 3H, *m/p*-H), 8.60–8.85 (m, 2H, *o*-H), 9.65 (d, breit,  $^3J = 14.4$  Hz, 1H, CH), ca. 13.5 (breit, 1H, NH).

Benzoyl(phenylmethyl) ammonium-trifluorsulfonat (**19b**): 0.77 ml (1.31 g, 8.70 mmol) Trifluormethansulfonsäure werden bei  $0^\circ\text{C}$  in 10 ml trockenem Tetrachlormethan durch rasches Rühren emulgiert. Dazu tropft man 1.82 g (8.70 mmol) **3n**, gelöst in 10 ml Tetrachlormethan. Nach Erwärmen auf Raumtemp. saugt man das weiße, extrem feuchtigkeitsempfindliche Salz ab und trocknet kurz im Hochvakuum. Ausb. 2.5 g (80%), Schmp.  $108 - 113^\circ\text{C}$ . — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 3070 (w, breit, NH), 1755 (m,  $\text{C}=\text{O}$ ), 1590 (s,  $\text{C}=\text{N}$ , arom.), 1460 (w), 1360 (m), 1300 (m), 1235 (s), 1220 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{SO}_2$ ,  $-32^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.4 - 9.0$  (m, 10H, Ph), 9.74 (d,  $^3J = 15.6$  Hz, 1H, CH), 13.6 (breit, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{SO}_2$ ,  $-32^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 125.71$ , 128.14 (s, *i*-C), 130.32, 131.53, 131.66, 138.63 (d, *o/m*-C), 137.69, 144.70 (d, *p*-C), 164.20 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 176.33 (d,  $\text{C}=\text{N}$ ), 91.67, 113.85, 136.23 ( $\text{CF}_3$ ).

[(Ethoxyphenylmethyl)amino]triphenylphosphonium-hexachloroantimonat (**12**): Zu 4.20 g (9.6 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat, gelöst in 30 ml wasserfreiem Dichlormethan, gibt man bei Raumtemp. unter Rühren 3.65 g (9.6 mmol) (Benzoylimino)triphenylphosphoran (**11**)<sup>16</sup> und läßt 14 h Rühren. Nach Einengen i. Vak. auf die Hälfte des Volumens tropft man wasserfreien Diethylether bis zur beständigen Trübung zu, erwärmt bis zum vollständigen Lösen und kühlt stufenweise ab (Raumtemp.,  $5^\circ\text{C}$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ). Man erhält große, farblose, luftstabile Kristalle, Schmp.  $184 - 186^\circ\text{C}$ . Erstfällung: 5.2 g; Nachfällung nach 70 ml Diethylether-Zusatz: 1.5 g. Ausb. 6.7 g (89%). — IR (Nujol): 1600 (s), 1575 (s), 1565 (m), 1505 (w), 1435 (s), 1390 (m), 1350 (s), 1310 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.57$  (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.87 (q,  $^3J = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.18, 7.60, 7.72 (m, 20H, Ph). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $75^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 14.41$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 69.04 (t,  $\text{CH}_2$ ), 123.72 (d,  $^1J = 104.5$  Hz, *i*-C (P)), 129.44, 128.14 (d, *o/m*-C), 130.90 (dd,  $^2J_{\text{CP}} = 13.7$  Hz, *m*-C (P)), 133.44 (d, *p*-C), 134.20 (dd,  $^3J_{\text{CP}} = 10.7$  Hz, *o*-C (P)), 135.75 (dd,  $^4J_{\text{CP}} = 3.1$  Hz, *p*-C (P)) (*ipso* und  $\text{C}=\text{N}$  nicht bestimmbar). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.52$  (Ref.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). — FD-MS ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $m/z = 410$  ( $\text{M}^+$ , 100%).

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{Cl}_6\text{NOPsB}$  (744.9) Ber. C 43.53 H 3.38 N 1.88 Gef. C 43.44 H 3.37 N 1.65

- <sup>1)</sup> E.-U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **49**, 2971 (1984).
- <sup>2)</sup> E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* **93**, 110 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 99 (1981).
- <sup>3)</sup> M. Al-Talib und J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **117**, 3222 (1984).
- <sup>4)</sup> M. Al-Talib, I. Jibril, E.-U. Würthwein, J. C. Jochims und G. Huttner, *Chem. Ber.* **117**, 3365 (1984).
- <sup>5)</sup> E.-U. Würthwein, R. Kupfer und C. Kaliba, *Angew. Chem.* **95**, 247 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 252 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 264.
- <sup>6)</sup> R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Nagel und R. Allmann, *Chem. Ber.* **118**, 643 (1985).
- <sup>7)</sup> J. C. Jochims, R. Abu-El-Halawa, I. Jibril und G. Huttner, *Chem. Ber.* **117**, 1900 (1984).
- <sup>8)</sup> M. Al-Talib, I. Jibril, G. Huttner und J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **118**, 1876 (1985).
- <sup>9)</sup> E.-U. Würthwein, R. Kupfer, P. H. M. Budzelaar, C. Strobel und H. P. Beck, *Angew. Chem.* **97**, 327 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 340 (1985).
- <sup>10)</sup> R. Allmann, R. Kupfer, M. Nagel und E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **117**, 1597 (1984).
- <sup>11)</sup> S. Jendrzewski und W. Steglich, *Chem. Ber.* **114**, 1337 (1981).
- <sup>12)</sup> H. Böhme und A. Ingendoh, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 381.
- <sup>13)</sup> H. Meerwein und H. Maier-Hüser, *J. Prakt. Chem.* **134**, 51 (1932).
- <sup>14)</sup> H. Böhme und K. Harke, *Chem. Ber.* **93**, 1305 (1960).
- <sup>15)</sup> H. Böhme, G. Braun und A. Ingendoh, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 717.
- <sup>16)</sup> H. R. Kricheldorf, *Synthesis* **1972**, 695.
- <sup>17)</sup> E.-U. Würthwein, R. Kupfer und U. Weber, unveröffentlichte Berechnungen und Experimente.
- <sup>18)</sup> E.-U. Würthwein, R. Kupfer, R. Allmann und M. Nagel, *Chem. Ber.* **118**, 3632 (1985).
- <sup>19)</sup> R. Kupfer, M. Nagel, E.-U. Würthwein und R. Allmann, *Chem. Ber.* **118**, 3089 (1985).
- <sup>20)</sup> G. R. Krow, C. Pyun, C. Leitz und J. Marakowski, *J. Org. Chem.* **39**, 2449 (1974).
- <sup>21)</sup> H. Meerwein in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. VI/3, S. 342, Thieme, Stuttgart 1965.
- <sup>22)</sup> H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold und E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.* **154**, 83 (1939).
- <sup>23)</sup> P. L. Pickard und T. L. Tolbert, *Org. Synth.* **44**, 51 (1964).
- <sup>24)</sup> R. Kupfer, S. Meier und E.-U. Würthwein, *Synthesis* **1984**, 688.
- <sup>25)</sup> J. E. Banfield, G. M. Brown, F. H. Dawey, W. Davies und T. H. Ramsay, *Aust. J. Sci. Res., Ser. A* **1**, 330 (1948).
- <sup>26)</sup> B. Samuel, R. Snaitth, C. Summerford und K. Wade, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2019.
- <sup>27)</sup> F. Straus und H. Heinze, *Liebigs Ann. Chem.* **493**, 191 (1932).
- <sup>28)</sup> A. Schmidpeter und W. Zeiß, *Chem. Ber.* **104**, 1199 (1971).

[167/85]