

Synthesen, Struktur und Eigenschaften von 1,1,3-Trialkoxy-2-azapropenylium-Salzen

Rainer Kupfer^a, Magda Krestel^b, Rudolf Allmann^{*b} und Ernst-Ulrich Würthwein^{*a}

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster^a,
Orléansring 23, D-4400 Münster

Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg^b,
Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 21. März 1988

Die bislang unbekanntenen Titelverbindungen **1** sind durch regio- selektive Alkylierung mit Oxonium-Salzen **9** am Carbonylsauer- stoffatom der *N*-(Dialkoxymethylen)carbonsäureamide **7** oder der isomeren *N*-(Alkoxymethylen)carbamidsäureester **8** in guten Ausbeuten zugänglich. Die Kristallstrukturanalyse des Derivates **1aa** zeigt, daß im festen Zustand eine 2-Aza-allyl-Kation-Struktur (C–N–C-Bindungswinkel: 126.3°) mit *endo*-ständiger Phenyl- gruppe vorliegt. Die Ebenen um die beiden C–N–C-Kohlen- stoffatome sind um ca. 58° gegeneinander verdreht. Alle Ethoxy- gruppen in **1aa** zeigen *s-trans*-Konformation. — Quantenmecha- nische Modellrechnungen (ab initio 3-21G) an den 1,1,3- Trihydroxy-2-azapropenylium-Ionen **10** bestätigen, daß das glo- bale Minimum der Substanzklassen **1** und **10** zu gewinkelten 2- Aza-allyl-Strukturen gehört; allerdings sind, je nach Konforma- tion und Konfiguration, 2-Aza-allenium-Strukturen nur mäßig energiereicher (6–13 kcal/mol). Energieärmer als die Kationen **10** werden die isomeren *N*-protonierten Iminium-Ionen **11** und **12** berechnet. — Spektroskopische Untersuchungen (IR-, dyna- mische ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie) legen nahe, daß die Salze **1** auch in Lösung gewinkelte 2-Aza-allyl-Kation-Strukturen bevorzugen, die jedoch bei Raumtemperatur rasch über allenar- tige Zwischenstufen oder Übergangszustände isomerisieren.

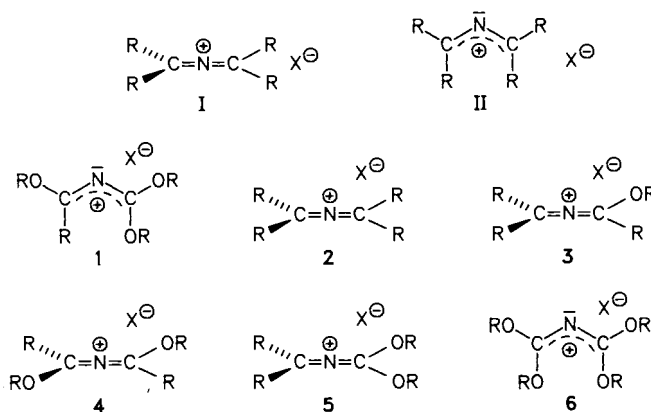
Die Berücksichtigung des Einflusses von Substituenten auf die chemische Reaktivität gehört zu den grundlegenden Überlegungen in der organischen Chemie. Weit weniger geläufig und noch nicht so gut verstanden sind hingegen Substituenteneffekte, die ausge- prägt Strukturveränderungen von Molekülen bewirken¹⁾. Mit den 2-Aza-propenylium-Salzen fanden wir eine offenkettige Substanz- klasse, deren Grundzustandsstruktur in besonders empfindlicher Weise von Art und Anzahl der am Molekülgerüst befindlichen Sub- stituenten abhängig ist.

Innerhalb des Strukturspektrums der 2-Aza-propenylium-Ionen nehmen Verbindungen mit Substituenten, die keinen ausgeprägten mesomeren Effekt ausüben, linear-orthogonale Strukturen vom 2- Aza-allenium-Typ I an²⁾. Die kräftig mesomer wirksamen Amino- substituenten führen hingegen zu den gewinkelt-planaren 2-Aza- allyl-Kationen II³⁾. Im Rahmen einer systematischen Untersuchung haben wir 2-Azapropenylium-Salze mit null bis vier Alkoxygruppen erstmals hergestellt und hinsichtlich ihrer stereochemischen Eigen- schaften untersucht^{4,5)}. Alkoxygruppen als Substituenten mit mo- deratem +M-Effekt zeichnen sich, z.B. im Vergleich mit Amino- gruppen, dadurch aus, daß sich ihr Einfluß ganz besonders fein abgestuft auf Struktur und Reaktivität der C–N–C-Gerüst- Atome auswirkt. Gegenstand dieser Untersuchung sind die neu- artigen 1,1,3-Trialkoxy-2-azapropenylium Salze **1**. In früheren Ar- beiten haben wir über aliphatisch substituierte (**2**)⁶⁾, 1-Alkoxy- (**3**)^{7a)} und 1,3- (**4**)^{7b)} bzw. 1,1-Dialkoxy-2-azapropenylium-Salze (**5**)^{7c)} be-

Syntheses, Structures, and Properties of 1,1,3-Trialkoxy-2-azapropenylium Salts

The novel title compounds **1** were synthesized in good yields by regioselective alkylation at the carbonyl oxygen atom of *N*-(di- alkoxymethylene)amides **7** or of the isomeric *N*-(alkoxymethyl- ene)carbamates **8** using trialkyloxonium ions **9**. — An X-ray ana- lysis of **1aa** shows an 2-aza-allyl type structure (C–N–C bond angle: 126.3°) with an *endo* phenyl group; the angle between the two planes, formed by the neighbouring atoms of the C–N–C carbon atoms, amounts to ca. 58°. All three ethoxy groups in **1aa** have *s-trans* conformations. — Quantum-mechanical model cal- culations (ab initio 3-21G) on 1,1,3-trihydroxy-2-azapropenylium ions **10** confirm the 2-aza-allyl structure as the lowest energy possibility for the compounds **1** and **10** (global minimum); how- ever, depending on conformation and configuration, 2-aza-allenium structures are not much higher in energy (6–13 kcal/mol). The *N*-protonated iminium ions **11** and **12** are predicted to be thermodynamically more favorable than the ions **10**. — Spectro- scopic studies on solutions of **1** (IR, dynamic ¹H- and ¹³C-NMR spectroscopy) suggest bent 2-aza-allyl type structures; at room temperature fast isomerization via 2-aza-allenium type interme- diates or transition states is indicated.

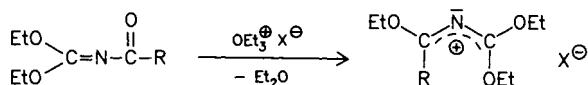
richtet; die Chemie der 1,1,3,3-Tetraalkoxy-2-azapropenylium-Salze **6** wird Gegenstand einer weiteren Studie sein^{7d)}.



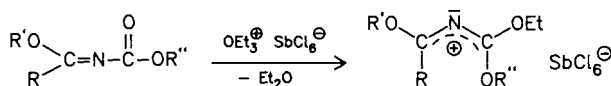
Vom strukturellen Gesichtspunkt abgesehen, verdienen die Ver- bindungen **1** auch synthetisches Interesse. Auf Grund ihrer posi- tiven Ladung zeigen sie ausgeprägtes biselektrophiles Verhalten an den beiden Kohlenstoffatomen, wobei im ersten Reaktionsschritt die zentrale C–N–C-Einheit übertragen wird; die beiden Kohlen- stoffatome tragen die Oxidationszahl einer Carbonsäure bzw. die

der Kohlensäure. Die Salze **1** sind daher als Formylierungs- bzw. Carboxylierungsmittel einzustufen.

Die Darstellung der bisher unbekanntenen Salze **1** orientiert sich an unseren Synthesen der Salze **3–6**⁷⁾. Wiederum erwies sich die Alkylierung geeigneter *N*-Methylencarbonsäureamide mit Hilfe von Trialkyloxonium-Salzen als optimales Verfahren. Entsprechend den molekularen Symmetrien der Verbindungen **1** eignen sich zwei Verbindungsklassen als Ausgangsstoffe für die Synthese, nämlich die *N*-(Dialkoxy-methylen)carbonsäureamide **7** und die *N*-(Alkoxy-methylen)carbamidsäureester **8**, die wir eingehend untersucht haben^{8,9)}. Aus **7** und **8** entstehen die Salze **1** durch Reaktion mit den Triethyloxonium-Salzen **9** bei Raumtemperatur in Dichlormethan oder 1,2-Dichlormethan als Lösungsmittel im Verlauf von 17–20 h in Ausbeuten von 70–96%; die Salze **1aa** und **ba** konnten aus beiden Vorstufen in vergleichbaren Ausbeuten dargestellt werden. Bemerkenswert ist die geringe Tendenz der Salze zur Kristallisation, die viel Geduld und Erfahrung erfordert. Wenn die Kristallisation gelingt, handelt es sich um farblose Feststoffe mit scharfen Schmelzpunkten, die unter Stickstoff als Schutzgas unzerstört haltbar sind; lediglich das Isopropylderivat **1ea** zersetzt sich in wenigen Wochen unter Schwarzfärbung (Wasserstoff-Tautomerie zum Iminium-Salz und anschließende Polymerisation?). Erfolglos blieben unsere Bemühungen, Phenoxy-substituierte Salze **1** herzustellen und zu isolieren; wir nehmen jedoch an, daß die Alkylierungsreaktion wie bei den anderen Beispielen stattfindet, daß aber die Produkte zu intra- und möglicherweise auch intermolekularen elektrophilen Reaktionen neigen, da nun neben dem elektrophilen C–N–C-Gerüst mit dem nucleophilen Phenoxyrest ein geeigneter Reaktionspartner für Folgereaktionen zur Verfügung steht. Analoge Reaktionen konnten wir bei der Substanzklasse **5** nachweisen^{7c)}.



7	R	9	X [⊖]	1	R	X [⊖]
a	Ph	a	SbCl ₆ [⊖]	aa	Ph	SbCl ₆ [⊖]
b	Me	b	BF ₄ [⊖]	ab	Ph	BF ₄ [⊖]
e	iPr			ba	Me	SbCl ₆ [⊖]
				ea	iPr	SbCl ₆ [⊖]



8	R	R'	R''	9a	1	R	R'	R''
a	Ph	Et	Et		aa	Ph	Et	Et
b	Me	Et	Et		ba	Me	Et	Et
c	Ph	iPr	Me		ca	Ph	iPr	Me
d	tBu	Et	Et		da	tBu	Et	Et
f	iPr	Me	Et		fa	iPr	Me	Et

Außer der formulierten Alkylierung am Sauerstoffatom der Edukte **7** und **8** hätte auch eine Alkylierung am Stick-

stoffatom unter Bildung von Iminium-Salzen erwartet werden können; die ¹³C-chemischen Verschiebungen der Alkoxygruppen zeigen eindeutig, daß solche Reaktionen in keinem Fall eingetreten sind. Die Beobachtung, daß aus **7a** bzw. **b** und **8a** bzw. **b** identische Salze **1aa** bzw. **ba** entstanden sind, ist ein unabhängiger Beweis für die *O*-Alkylierung; bei *N*-Alkylierung hätten verschiedene Iminium-Salze entstehen müssen. Fujisawa und Mukaiyama¹⁰⁾ versuchten, solche Iminium-Salze auf unabhängigem Weg darzustellen; sie erwiesen sich als nicht beständig, sondern sie lagerten zu Folgeprodukten um.

Kristallstrukturanalyse von **1aa**

Auf Grund der Ähnlichkeit seines Substitutionsmusters mit dem der von uns früher beschriebenen Alkoxy-substituierten 2-Azapropenylium-Salze⁷⁾ wurde das gut kristallisierte Derivat **1aa** röntgenkristallographisch untersucht. In Abb. 1 sind Kristall-Konfiguration und -Konformation des Kations von **1aa** graphisch wiedergegeben; Tab. 1 und 2 enthalten die errechneten Geometrieparameter.

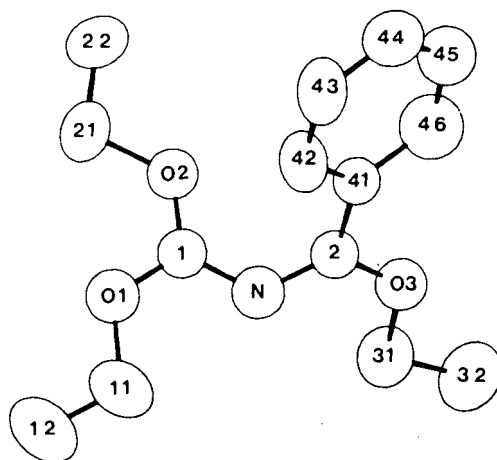


Abb. 1. Molekülgestalt des Kations von **1aa** (C₁₄H₂₀NO[⊕]SbCl₆[⊖]) (ORTEP-Plot²²⁾ mit der verwendeten Atomnumerierung und thermischen Schwingungsparametern (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Das auffälligste Strukturmerkmal ist die deutliche Abwinkelung am Stickstoffatom. Der Bindungswinkel von 126.3° paßt gut zu einem sp²-hybridisierten Stickstoffatom; das Kation von **1aa** gehört also eindeutig zur Gruppe der substituierten 2-Aza-allyl-Kationen. Die C–N-Bindung zum zwei Ethoxygruppen tragenden C-Atom C1 ist mit 1.312 Å länger als die Bindung N–C2 (1.296 Å); daraus ist nach der VB-Methode zu schließen, daß die Allyl-Grenzstruktur mit der Ladung an C1 zur Beschreibung des Grundzustandes wichtiger ist als die Grenzstruktur mit der positiven Ladung an C2, entsprechend dem größeren +M-Effekt einer Alkoxygruppe gegenüber dem einer Phenylgruppe. Der sterisch anspruchsvolle Phenylrest ist *s-cisoid* angeordnet; gute konjugative Wechselwirkung mit der C2–N-Bindung ist aus seiner fast koplanaren Stellung mit C2–N abzulesen (N–C2–C41–C42: 20.2°). Offensichtlich wegen sterischer Abstoßungen zwischen der Phenylgruppe und dem *endo*-

Tab. 1. Atomabstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel für **1aa**

Atomabstände		(in Å, 2.Wert längenkorrigiert, riding-Modell)						
C1 - N	1.312(7)	1.322	C2 - N	1.296(7)	1.313	C2 - C41	1.477(8)	1.477
C1 - O1	1.287(7)	1.295	C2 - O3	1.307(7)	1.319	C41 - C42	1.383(8)	1.395
O1 - C11	1.475(9)	1.522	O3 - C31	1.466(10)	1.488	C42 - C43	1.371(10)	1.382
C11 - C12	1.322(13)	1.431	C31 - C32	1.467(12)	1.480	C43 - C44	1.398(11)	1.389
C1 - O2	1.284(7)	1.291				C44 - C45	1.366(11)	1.359
O2 - C21	1.490(8)	1.495				C45 - C46	1.389(10)	1.397
C21 - C22	1.433(13)	1.469						
C - H -Abstände von 0.788 bis 1.026		Mittel(20): 0.926						
Sb - Cl -Abstände von 2.338 bis 2.374		Mittel(6): 2.363						
Bindungswinkel		(°)						
C1 - N - C2	126.3(5)	O3 - C2 - C31	114.4(5)	N - C2 - C41	126.1(5)			
N - C1 - O1	122.6(5)	N - C2 - O3	119.5(5)	C2 - C41 - C42	120.3(5)			
C1 - O1 - C11	117.9(5)	C2 - O3 - C31	118.2(5)	C41 - C42 - C43	120.3(6)			
O1 - C11 - C12	112.0(7)	O3 - C31 - C32	107.2(7)	C42 - C43 - C44	118.6(7)			
O1 - C1 - O2	116.9(5)			C43 - C44 - C45	122.6(7)			
N - C1 - O2	120.2(5)			C44 - C45 - C46	117.0(7)			
C1 - O2 - C21	120.6(5)			C45 - C46 - C41	120.0(6)			
O2 - C21 - C22	107.0(6)			C46 - C41 - C42	119.5(5)			
C1 - Sb - Cl -Winkel von 86.9 bis 90.8								
Einige Torsionswinkel		(°)						
C22 - C21 - O2 - C1	179.3(6)	C12 - C11 - O1 - C1	-162.9(7)	C1 - N - C2 - C41	31.3(9)			
C21 - O2 - C1 - N	175.8(6)	C11 - O1 - C1 - N	4.8(9)	N - C2 - C41 - C42	20.2(8)			
O2 - C1 - N - C2	33.0(9)	C11 - O1 - C1 - O2	178.2(6)	N - C2 - C41 - C46	-158.1(6)			
C1 - N - C2 - O3	-150.8(5)	O1 - C1 - O2 - C21	2.2(8)	C42 - C41 - C2 - O3	-157.7(5)			
N - C2 - O3 - C31	3.0(8)	O1 - C1 - N - C2	-153.7(6)	C41 - C2 - O3 - C31	-178.9(5)			
C2 - O3 - C31 - C32	-178.8(5)							
Die Ebenen I, II laufen durch die folgenden Atome:								
I: N - C1 - O1 - O2		Diederwinkel (I,II) = 125.9(2)°						
II: N - C2 - O3 - C41								

ständigen Ethoxyrest ist das Kation nicht planar gebaut, sondern die beiden Ebenen um die Atome C1 und C2 sind um etwa 58° gegeneinander verdreht (Torsionswinkel O2 - C1 - N - C2 - 153.7°, C1 - N - C2 - C41 31.3°); trotz dieser beträchtlichen schraubenförmigen Verdrehung, die auf die Verwandtschaft solcher Ionen mit den 2-Aza-allenium-Salzen hindeutet, darf angenommen werden, daß die Delokalisierung der π -Elektronen kaum gestört ist, zumal sich die Gesamtverdrehung auf eine Kette von fünf Atomen erstreckt. Alle drei Ethoxygruppen sind *s-trans* konfiguriert (bezüglich O1 - C11, O2 - C21, O3 - C31) und sie umgeben die Atome C1 und C2 nach der Art dreizähliger Propeller. Schon in unseren früheren Untersuchungen konnten wir die Bevorzugungen solcher Konformationen nachweisen⁷⁾, die auch schon in Lösungen NMR-spektroskopisch gefunden worden waren¹¹⁾; die Struktur des Kations von **1aa** spiegelt die thermodynamisch günstigste Einstellungsmöglichkeit wider, wie sie durch quantenmechanische Berechnungen (s.u.) ermittelt worden ist. Hinweise auf strukturbestimmende Kation-Anion-Wechselwirkungen oder andere intermolekulare Effekte lassen sich aus dieser Kristallstruktur nicht ableiten.

Der Vergleich der Strukturparameter von **1aa** mit den früher mitgeteilten Daten von 1-Alkoxy- und 1,1-Dialkoxy-2-aza-allenium-Ionen läßt sehr gute Übereinstimmung erkennen hinsichtlich C-N-, C-Ph-, C-O-Bindungslängen sowie N-C-O- und N-C-Ph-Bindungswinkeln. Man kann geradezu Standardwerte zur Vorhersage unbekannter Substitutionsmuster ableiten; demnach sind die geometrischen Daten der Umgebung der Atome C1 und C2 weitgehend unabhängig von der Gesamtstruktur; nur im C-N-C-Bindungswinkel und in den Diederwinkeln ergeben sich gravierende Unterschiede, die die Zuordnung zur 2-Aza-allenium- bzw. 2-Aza-allyl-Serie ermöglichen. Beide topologischen Klassen sind also hinsichtlich ihrer Bindungsverhältnisse sehr ähnlich; der leicht mögliche Übergang zwischen ihnen findet Ausdruck in der ungewöhnlichen molekularen Flexibilität dieser Kationen (s. quantenmechanische Berechnungen und spektroskopische Untersuchung).

Quantenmechanische Berechnungen

Gasphasenstrukturuntersuchungen an größeren Kationen sind experimentell nahezu unmöglich. Wie in unseren früheren Arbeiten zu 2-Azapropenylium-Salzen⁷⁾ studieren

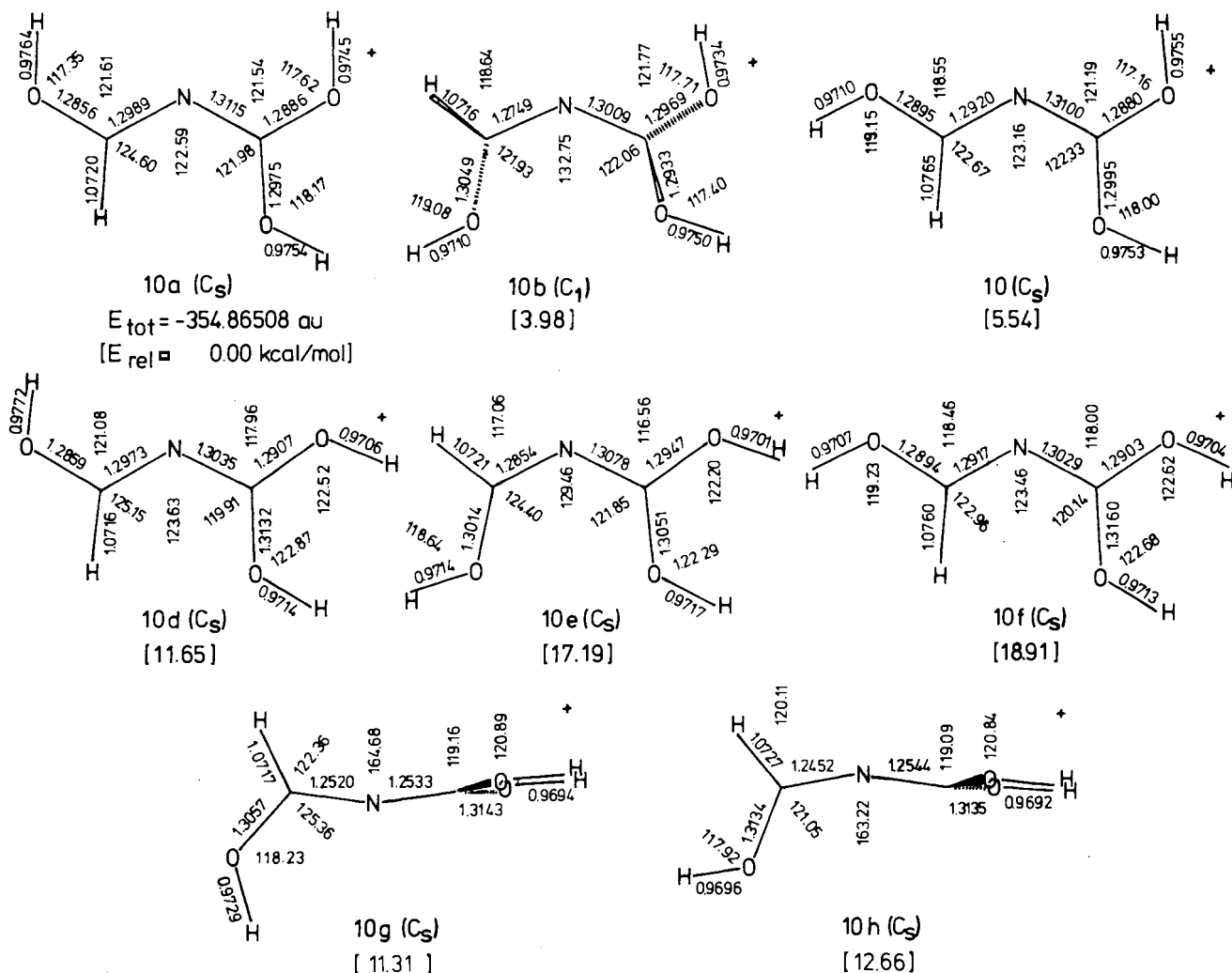


Abb. 2. Ab-initio-optimierte Strukturen der wichtigsten Konformere **10a**–**10h** des 1,1,3-Trihydroxy-2-azapropenylum-Ions ($C_2H_4NO^{\oplus}$). Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [$^{\circ}$] und relative Energien E_{rel} [kcal/mol] (3-21G//3-21G ab initio-Ergebnisse)

wir daher das statische und dynamische Verhalten der Kationen von **1** in der Gasphase (d.h. in Abwesenheit anderer Moleküle) anhand von MO-Modellrechnungen. Wir verwenden wiederum den ab-initio-3-21G-Basis-Satz¹²⁾ des GAUSSIAN-82-Programmpaketes¹³⁾. Aus Rechenzeitgründen wurden alle Substituenten durch Wasserstoffatome ersetzt. Die folgende Diskussion bezieht sich also auf die experimentell noch nicht zugänglichen 1,1,3-Trihydroxy-2-azapropenylum-Konformere **10**. Alle Geometrien wurden (soweit nicht anders angegeben) innerhalb der angegebenen Punktgruppen vollständig optimiert (Abb. 2).

Die molekulare Unsymmetrie der Salze **1** und der Modellverbindungen **10** kompliziert die stereochemischen Eigenschaften ganz außerordentlich, weil sehr zahlreiche Konformere auf ihre stereochemischen und energetischen Eigenschaften hin untersucht werden müssen. In einer früheren Arbeit⁹⁾ haben wir Modellrechnungen zu Rotationen von Hydroxygruppen um die C–OH-Bindung durchgeführt; weil diese Rotationen generell über eine höhere Barriere ablaufen als die hier besonders interessierenden C–N–C-Ro-

tations- und Inversionsprozesse, werden für die folgende Diskussion die Konformere **10** in Gruppen mit gemeinsamer C–OH-Konformation eingeteilt. Die energieärmste Form ist nach den quantenmechanischen Berechnungen das planare 2-Aza-allyl-Isomer **10a** (C_s -Symmetrie); es ist durch die häufig als günstig erkannte^{7,11)} ungefähr dreizählige Umgebung der Gruppen um C1 sowie durch die nach der Allyl-Nomenklatur *exo*-ständige *s-cis*-OH-Gruppe an C2 gekennzeichnet. Optimale Kompensation der Bindungsdipolmomentvektoren sowie gute sterische Voraussetzungen für hyperkonjugative Wechselwirkungen^{14,15)} bedingen die niedrige Gesamtenergie ($E_{tot} = -354.86508$ au, $E_{rel} = 0.00$ kcal/mol). Aufweitungen des Bindungswinkels oder Verdrillungen sind mit Energieaufwand verbunden (s.u.). Im Gegensatz zu den früher untersuchten 1-Hydroxy- und 1,1- bzw. 1,3-Dihydroxy-2-azapropenylum-Ionen, die globale Minima mit Allenstruktur bevorzugten, gehört also das globale Minimum der Trihydroxyverbindungen **10** zu den planaren Allylstrukturen. Die elektronischen Substituenteneffekte von drei solchen Sauerstofffunktionen reichen demnach

aus, die natürliche Präferenz von 2-Azapropenylium-Salzen für die lineare Allenstruktur zugunsten der Allylstruktur zu überwinden.

Es ist wichtig festzuhalten, daß die experimentell ermittelte Struktur des Kations von **1aa** dem quantenmechanisch als energieärmsten vorhergesagten Konformer **10a** entspricht; im Kristall ist also die beste Gasphasenstruktur verwirklicht, Kristallpackungskräfte haben die Konformation nicht grundlegend verändert. Die Verdrillung in **1aa** zwischen den Ebenen um C1 und C2 ist durch sterische Wechselwirkung zwischen Phenylgruppe und Ethoxygruppe leicht erklärbar.

Die beiden Konformeren **10b** und **c**, die die günstigste Substituentenanordnung um C1, aber *exo*- bzw. *endo*-ständige *s-trans*-Hydroxygruppen an C2 besitzen, sind ca. 5 kcal/mol energiereicher. — Während **10c** planar gebaut ist (C_s -Symmetrie) weicht die Form **10b** durch Verdrillung (Diederwinkel ca. 52.5° ; C_1) der ungünstigen repulsiven Sauerstoff-Sauerstoff-Wechselwirkung aus. Auch von Carbonsäuren und Estern ist die höhere relative Energie von *s-trans*-Hydroxy-Anordnungen bekannt, verglichen mit den *s-cis*-Formen¹⁶⁾.

Noch erheblich ungünstiger wird die relative Energie, wenn die Substituentenanordnung um C1 nicht mehr der angenäherten dreizähligen Symmetrie, sondern der Y-förmigen *s-trans*-Hydroxy-Konformation der planaren Formen **10d**, **10e** und **10f** entspricht ($E_{rel} = 11.65, 17.19$ und 18.91 kcal/mol). Im Vergleich mit den entsprechenden Konformeren der Kohlensäure wird die Energiebeeinflussung durch die Substituenten an C1 verständlich¹⁷⁾. Innerhalb dieser Gruppe steigen die relativen Energien in Abhängigkeit von der Konformation an C2 in derselben Reihenfolge und mit ähnlichen Differenzen wie in der Gruppe der Isomeren **10a**, **10b** und $10c$. Bei dem Konformer **10d** handelt es sich um ein lokales Minimum auf der Energiehyperfläche; durch Verdrillung um die C–N–C-Bindungen und Überwindung einer nur kleinen Barriere kann **10d** in das geringfügig energieärmere 2-Aza-allenium-Ion **10g** übergehen ($E_{rel} = 11.31$ kcal/mol, C_s -Symmetrie). Für den Übergangszustand **10f** (NIMAG = 1) ist die Verdrillung in **10h** ($E_{rel} = 12.66$ kcal/mol, C_s -Symmetrie) noch wesentlich energie günstiger. Die Konformation **10e** entspricht ebenfalls keinem Minimum auf der Energiehyperfläche: bedingt durch die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstoßung verdrillt sich das C–N–C-Gerüst, wobei ebenfalls die wesentlich energieärmere 2-Aza-allen-Form **10h** resultiert.

Zwei weitere allenartige Minima konnten lokalisiert werden: die Formen **10i** und **10j**, die beide zwei *s-cis*-OH-Gruppen an C1 tragen ($E_{rel} = 10.44$ und 10.70 kcal/mol, C_s -Symmetrie). Die ihnen entsprechenden Aza-allylstrukturen sind für die experimentell untersuchten Salze **1** nicht relevant, da die doppelte *s-cis*-Hydroxygruppenanordnung an C1 zu 1,6-Wechselwirkungen in den Allylformen führen, sei es zu abstoßenden H–H-Wechselwirkungen oder sehr energie günstigen Sechsring-Chelatstrukturen; beide Möglichkeiten können von den experimentell untersuchten Alkoxy-Verbindungen nicht verwirklicht werden.



Die oben getroffene Feststellung, daß diese Trihydroxysysteme die Allylform bevorzugen, gilt also ausschließlich für die energiearmen Konformeren **10a–c**; bei den anderen Formen **10d–f** ist wegen der ungünstigen OH-Gruppenanordnung die Grundzustandsenergie so hoch angehoben, daß wie bei den Dihydroxysystemen allenartige Minimumstrukturen bevorzugt werden.

Das dynamische Strukturverhalten der Ionen **10** wird durch die rechnerische Simulation der C–N–C-Bindungsstreckung von der Allylform (C–N–C-Winkel ca. 120°) zur 2-Aza-allenium-Form (180°) deutlich. In Abb. 3 ist der energetische Verlauf dieser Reaktion in Abhängigkeit vom C–N–C-Bindungswinkel graphisch wiedergegeben, ausgehend von der globalen Minimumstruktur **10a** (totale Optimierung aller Parameter mit Ausnahme des schrittweise variierten C–N–C-Bindungswinkels). Mit der Bindungs-

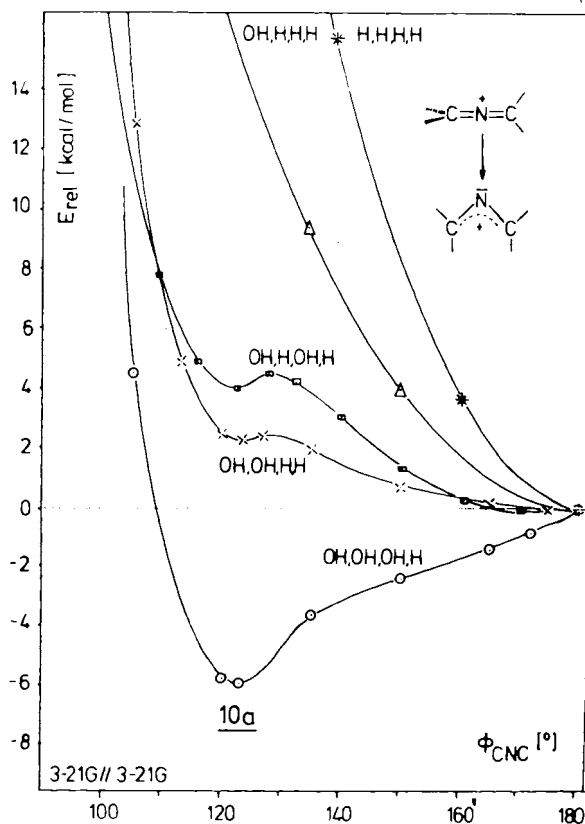
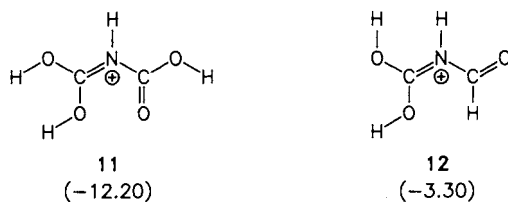


Abb. 3. Querschnitt durch die Energiehyperfläche der Umwandlung des 1,1,3-Trihydroxy-2-aza-allyl-Kations **10a** in das 1,1,3-Trihydroxy-2-aza-allenium-Ion (○—○—○). Reaktionskoordinate: C–N–C-Bindungswinkel $[\circ]$; relative Energie E_{rel} [kcal/mol], bezogen auf die 2-Aza-allenium-Struktur. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Kurven des 1,1-Dihydroxy-2-azapropenylium-Ions (×—×—×), des 1,3-Dihydroxy-2-azapropenylium-Ions⁷⁾ (□—□—□), des 1-Hydroxy-2-aza-allenium-Ions⁸⁾ (△—△—△) und des 2-Aza-allenium-Ions⁹⁾ (★—★—★) eingetragen (ab-initio-3-21G//3-21G-Ergebnisse)

winkelaufweitung ist eine Rotation vor allem um die N–C(OH)₂-Bindung verbunden, die bei ca. 180° zur orthogonalen Struktur des Rotations-Übergangszustandes führt, der mit dem einer Stickstoffinversion identisch ist. Zur Linearisierung des C–N–C-Gerüsts sind demnach ca. 6 kcal/mol aufzuwenden. (Auf Grund des unsymmetrischen Substitutionsmusters ist dieser Übergangszustand nicht durch Symmetrierestriktion lokalisierbar.) Zum Vergleich sind in Abb. 2 auch Ausschnitte aus den früher mitgeteilten Reaktionssimulationen⁷⁾ an 2-Azapropenylkationen eingezeichnet. Deutlich wird die Sonderstellung der Ionen **1** und **10**, die mit dem Konformer **10a** eine 2-Aza-allyl-Grundzustandsstruktur bevorzugen; alle anderen Systeme sind demgegenüber als 2-Aza-allenium-Ionen anzusprechen, wenn auch die Energiedifferenzen zwischen linearer und gewinkelter Form mit zunehmender Zahl der Hydroxygruppen stark abnehmen.



Zu den Kationen mit der Summenformel C₂H₄NO[⊕] gehören die zu **10** tautomeren *N*-Acyl- bzw. *N*-Carboxyliminium-Ionen (HO)₂C=NH–CHO[⊕] **11** und HOCH=NH–COOH[⊕] **12**. Nach 3-21G//3-21G-Berechnungen¹⁸⁾ sind diese Ionen um ca. 3–12 kcal/mol energieärmer als die diskutierten Ionen **10** (die Formeln **11** und **12** geben die jeweils energieärmsten Konformerer wieder). Entsprechende Alkylderivate wären also nach der verwendeten Synthesemethode als Produkte der thermodynamischen Reaktionskontrolle durch Alkylierung am Stickstoffatom der Edukte **7** und **8** zu erwarten gewesen. Solche Salze wurden jedoch experimentell nicht beobachtet (vgl. auch Lit.¹⁰⁾).

Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren sowohl von Nujol-Kristallsuspensionen als auch von Dichlormethanlösungen der Salze **1** sind durch intensive breite, oft strukturierte Banden im Bereich von 1575–1675 cm^{–1} charakterisiert (s. exp. Teil). Wir deuten Breite und Lage der Banden mit dem Vorliegen von Konformerer mit niedriger C–N-Bindungsordnung, entsprechend der 2-Aza-allyl-Formulierung. Beim Vergleich der Bandenlagen von Lösungs- und Suspensionsspektren von **1** findet man nur geringfügige Unterschiede, so daß wir davon ausgehen, daß die kristallographisch ermittelte Struktur auch in Lösung weitgehend erhalten bleibt. Beim *tert*-Butylderivat **1d** liegen die Absorptionsbanden am oberen Ende des Bereiches; offensichtlich aus sterischen Gründen spielen hier allenartige Isomere eine größere Rolle als bei den mit kleineren Gruppen substituierten Ionen.

Weitere Informationen zur Struktur in Lösung können den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren entnommen werden. Wir ordnen die ¹³C-Signale bei höherem Feld in Übereinstimmung mit unseren früheren Untersuchungen⁷⁾ dem Kohlen-

stoffatom C1 zu (160.35–165.36 ppm), das bei tieferem Feld C2 (Bereich 176.95–187.95). Am Beispiel des Triethoxy-Systems **1aa** wollen wir das dynamische Verhalten der Substanzklasse diskutieren. Bei Raumtemperatur findet man zwei unterschiedliche Ethoxysignalgruppen im Intensitätsverhältnis 2:1, die wir den beiden Ethoxygruppen an C1 und der an C2 zuordnen. Bei tiefer Temperatur (¹H-NMR: –96°C; ¹³C-NMR: –92°C) beobachtet man jedoch drei verschiedene Ethoxygruppierungen (Intensität 1:1:1); das ist gut mit planaren oder verdrillten Strukturen vom Allyl-Typ **10a, b, c, d, e** oder **f** vereinbar, nicht aber mit den höher symmetrischen Allenformen **10g** und **h**. Die IR-spektroskopisch festgestellte niedrige Bindungsordnung läßt Allenkonformere mit niedriger Symmetrie unwahrscheinlich erscheinen. Unter der Annahme, daß wie bei Imidaten die Phenylgruppe aus Gründen der optimalen Hyperkonjugation die *endo*-Position besetzt (vgl. auch Lit.¹¹⁾), spricht also alles dafür, daß sowohl in Lösung bei tiefer Temperatur als auch im festen Zustand die thermodynamisch bevorzugte Allylstruktur vorliegt. Bei höheren Temperaturen finden rasche Isomerisierungsprozesse statt, die innerhalb der NMR-Zeitskala beide Ethoxygruppen an C1 magnetisch äquivalent werden lassen. Eine genaue Analyse der Tieftemperaturspektren des unsymmetrisch substituierten Derivates **1ca** erhärtet die obige Beweisführung⁵⁾: bei tiefer Temperatur können beide aus der Allylstruktur ableitbaren Isomeren mit *endo*- und *exo*-ständigen Methoxy- bzw. Ethoxygruppen nachgewiesen werden (s. Exp. Teil).

Aus der Temperaturabhängigkeit der Ethoxysignale von **1aa** im ¹³C-Spektrum läßt sich aus der Koaleszenztemperatur (198 K) und der Signalaufspaltung (–96°C: 34.4 Hz) eine Aktivierungsbarriere von ΔG[‡] < 9.7 kcal/mol abschätzen. Wir verbinden damit die Automerisierung der 2-Aza-allyl-Grundzustandsstruktur über einen allenischen Übergangszustand durch Rotation um die N–C(OR)₂-Bindung (vgl. Abb. 2); im Verlauf des Rotationsprozesses wird bei 90° eine weitgehende Linearisierung des C–N–C-Gerüsts erreicht, die einer Inversion am Stickstoffatom gleichkommt.

Alle spektroskopischen Daten sprechen also dafür, daß auch in Lösung die im Festkörper ermittelte Struktur vorliegt; in guter Übereinstimmung mit den quantenmechanischen Berechnungen zeichnen sich die Salze **1** durch hohe strukturelle Flexibilität aus, wobei Rotations- und Inversionsprozesse mit energetisch niedrig liegenden allen-artigen Zwischenstufen oder Übergangszuständen ablaufen.

Die präparativen und spektroskopischen Arbeiten wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Unterstützung und dem *Regionalen Rechenzentrum Erlangen* und dem *Rechenzentrum der Universität Münster* für ihre Dienste. Die Marburger Arbeiten erfolgten im Rahmen des SFB 127 der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Kristallstruktur und chemische Bindung).

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß (N₂) in wasserfreien Lösungsmitteln ausgeführt. – IR: Acculab 8 der Fa. Beckman. – ¹H-NMR: PMX-60 (60 MHz), JNM-PS-100

(100 MHz), JNM-GX 400 (400 MHz) der Fa. Jeol, TMS intern (0.00 ppm). — $^{13}\text{C-NMR}$: JNM-PS-100 (25.15 MHz), JNM-GX 400 (100.4 MHz) der Fa. Jeol, TMS intern (0.00 ppm). — FD-MS: MAT 212 der Fa. Varian. — Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Allgemeine Vorschriften zur Darstellung der Salze 1: Zu einer Lösung von 4.38 g (10 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat (**9a**) in 40 ml 1,2-Dichlorethan bzw. Dichlormethan gibt man bei Raumtemp. unter Rühren 10 mmol des entsprechenden *N*-(Dialkoxymethylen)carbonsäureamids **7** oder des isomeren *N*-(Alkoxymethylen)carbamidsäureesters **8** (ungelöst). Nach 17–20stdg. Rühren bei Raumtemp. wird wie im einzelnen beschrieben aufgearbeitet. Die farblosen Feststoffe werden mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

1,1,3-Triethoxy-3-phenyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat (1aa): Aus 2.2 g (10 mmol) **7a** oder **8a** in 1,2-Dichlorethan. Die Reaktionslösung wird im Vakuum von allen leichtflüchtigen Bestandteilen befreit; das zurückbleibende Öl wird in Dichlormethan gelöst und auf -78°C abgekühlt. Man tropft unter starkem Rühren Diethylether bis zur vollständigen Ausfällung zu. Der farblose, feinkristalline Niederschlag wird bei -78°C abgefrittet. Ausbeute (aus **8a**): 4.75 g (81%); (aus **7a**): 4.45 g (76%); Schmp. $80-82^\circ\text{C}$ (Zers.). Lösen des Feststoffes in Dichlormethan, Zugabe von Diethylether bis zur beständigen Trübung und Erwärmen der Lösung bis zur Klärung der Lösung ergibt nach stufenweisem Abkühlen (Raumtemp., 5°C , -20°C) große, farblose, klare Kristalle. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 1.43, 1.60$ (2 t, $^3J = 7.0$ Hz, 6 bzw. 3H, CH_3), 4.73, 4.80 (2 q, $^3J = 7.0$ Hz, 4 bzw. 2H, OCH_2), 7.63–7.84 (m, 5H, Ph); (-96°C): $\delta = 1.08, 1.51, 1.57$ (3 t, $^3J = 7.0$ Hz, je 3H, CH_3), 4.48, 4.66, 4.82 (3 q, $^3J = 7.0$ Hz, je 2H, OCH_2), 7.60–7.78 (m, 5H, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, CD_2Cl_2 , 5°C): $\delta = 14.06$

(CH_3), 71.30, 73.30 (OCH_2), 127.2 (*i*-C in Ph), 130.2 (*o*-, *m*-C in Ph), 136.9 (*p*-C in Ph), 164.2 (O_2CN), 177.9 (PhCN); (-92°C): $\delta = 14.07$ (CH_3), 13.86, 14.32 (verbreitert, CH_3), 71.43 (OCH_2), 71.79, 74.12 (verbreitert, OCH_2), 126.5 (*i*-C in Ph), 130.1, 130.3 (*o*-, *m*-C in Ph), 136.8 (*p*-C in Ph), 164.3 (O_2CN), 177.5 (PhCN). Das Signal bei 73.30 ppm koalesziert bei -75°C ; vgl. Text. — IR (Nujol): $\nu = 1595$ cm^{-1} (s, breit, strukturiert C–N–C⁺), 1575, 1500 (s), 1400, 1355 (m), 1335, 1320, 1310, 1300 (s), 1175 (m, breit), 1145 (m), 1115, 1100 (w). — FD-MS (CH_3NO_2): m/z (%) = 285 [$\text{M}^+ + \text{Cl}$] (8), 250 [M^+] (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_6\text{NO}_3\text{Sb}$ (584.8) Ber. C 28.75 H 3.45 N 2.40

Gef. C 28.64 H 3.53 N 2.53

Kristallstruktur von 1aa¹⁹: Ein farbloser Kristall von $0.4 \times 0.4 \times 0.6$ mm³ wurde in einer Glaskapillare auf dem Stoe-Diffraktometer des Fachbereichs Mineralogie der Univ. Marburg mit MoK_α -Strahlung bis $\Theta_{\text{max}} = 23^\circ$ vermessen (Graphitmonochromator, Meßbreite in $\Theta = 1.6^\circ$, Meßzeit pro Reflex: 40 s). Kristalldaten: Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 14.682(3)$, $b = 16.280(4)$, $c = 9.930(3)$ Å, $\beta = 100.78(2)$, $V = 2333.0$ Å³, $D_x = 1.651$ g \times cm⁻³. Von 3223 unabhängigen Reflexen lagen 374 unter der Beobachtungsgrenze von $F_{\text{min}} = 2\sigma(F)$. Die Lagen von Sb und 4 Cl-Atomen wurden mit 500 starken Reflexen ($E_{\text{min}} = 1.279$) mit Hilfe des MULTAN-Programms²⁰ bestimmt. Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab die Nicht-Wasserstoffatome. Die Lagen der 25 Nicht-Wasserstoffatome wurden in drei Zyklen isotrop bis $R = 0.105$ verfeinert (SHELX-76²¹). Nach Einführung isotroper Temperaturfaktoren und berechneter H-Lagen wurde ein *R*-Wert von 0.0415 erreicht (für 2849 beobachtete Reflexe: $R_w = 0.0488$, individuelle Gewichte; für alle 3223 Reflexe: $R = 0.0515$, $R_w = 0.0476$). Die endgültigen Atomparameter sind in Tab. 2 angegeben, die Atomabstände, Winkel und Torsionswinkel in Tab. 1 (Abb. 1).

1,1,3-Triethoxy-3-phenyl-2-azapropenylium-tetrafluoroborat (1ab): Zu einer Lösung von 1.9 g (10 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat (**9b**) in 40 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemp. unter Rühren 2.2 g (10 mmol) **7a**. Nach 17stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittelvolumen im Vakuum auf ca. die Hälfte eingengt, und Diethylether wird unter Rühren tropfenweise bis zur beständigen Trübung zugegeben. Dann wird mit 100 ml Diethylether überschichtet und auf -20°C abgekühlt (Animpfen). Nach Durchmischen durch Diffusion erhält man große, farblose, klare Kristalle; Ausbeute 3.25 g (96%), Schmp. $71-74^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.40, 1.57$ (2 t, $^3J = 7.0$ Hz, 6 bzw. 3H, CH_3), 4.76, 4.81 (2 q, $^3J = 7.0$ Hz, 4 bzw. 2H, OCH_2), 7.40–8.00 (m, 5H, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 13.62$ (CH_3), 70.74, 72.50 (OCH_2), 126.9 (*i*-C in Ph), 129.7, 130.1 (*o*-, *m*-C in Ph), 136.1 (*p*-C in Ph), 164.0 (O_2CN), 177.0 (PhCN). — IR (Nujol): $\nu = 1630$ cm^{-1} (s, breit, strukturiert, C–N–C⁺), 1580, 1525 (m), 1510 (s), 1500 (s), 1405 (w), 1340, 1325, 1315, 1300 (s), 1180 (m), 1150 (m), 1090 (s, breit), 1045 (vs), 1035 (s), 1020 (m). — FD-MS (CH_3NO_2): m/z (%) = 250 [M^+] (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{NO}_3$ (337.1) Ber. C 49.88 H 5.98 N 4.15

Gef. C 49.89 H 6.00 N 4.14

1,1,3-Triethoxy-3-methyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat (1ba): Aus 1.6 g **7b** oder **8b** (10 mmol) in Dichlormethan. Das Lösungsmittelvolumen wird im Vakuum auf ca. die Hälfte eingengt; dann tropft man Diethylether bis zur beständigen Trübung zu; beim Abkühlen auf -78°C beginnt die Kristallisation (nach Animpfen). Die Fällung wird durch Zugabe von 100 ml Diethylether vervollständigt und der entstehende Niederschlag wird bei -78°C abgesaugt. Farbloser, feinkristalliner Feststoff; Ausbeute (aus **8b**) 4.8 g (92%), (aus **7b**) 4.45 g (85%); Schmp. $59-61^\circ\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.46, 1.53$ (2 t, $^3J = 6.9$ Hz, 3 bzw. 6H, CH_3), 2.58 (s, 3H, CH_3CN), 4.60, 4.72 (2 q, $^3J =$

Tab. 2. Atomparameter für **1aa** ($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NO}_3^+\text{SbCl}_6^-$). Die *xyz*-Werte sind mit 10^4 multipliziert. $\bar{\sigma}$ ist der über die drei Koordinaten gemittelte Fehler [10^{-3} Å]. Die u_{jk} -Werte [$\text{Å}^2 \times 10^3$] beziehen sich auf den Ausdruck $\exp -2\pi^2(u_1 a^* h^2 + \dots + 2u_{23} c^* k l)$.

Atom	X	Y	Z	$\bar{\sigma}$	u
Sb	9266	2777	6509	0	48(0)
Cl1	10770	2710	7830	2	86(1)
Cl2	7756	2834	5239	2	97(1)
Cl3	9663	3987	5442	2	102(1)
Cl4	8797	3585	8248	2	85(1)
Cl5	9745	1990	4776	2	82(1)
Cl6	8880	1562	7577	2	88(1)
N	7326	5334	5578	5	69(3)
C1	7658	6077	5495	6	61(5)
O1	8360	6349	6339	4	70(3)
C11	8843	5772	7382	12	105(7)
C12	9417	6161	8378	15	186(11)
O2	7223	6591	4620	4	65(3)
C21	7554	7453	4577	7	75(5)
C22	6929	7858	3494	11	98(7)
C2	6869	4904	4571	5	58(3)
O3	6262	4367	4817	4	68(2)
C31	6092	4300	6223	9	89(6)
C32	5398	3660	6212	10	115(7)
C41	6983	4939	3127	5	56(3)
C42	7788	5252	2790	6	71(4)
C43	7881	5308	1447	7	87(5)
C44	7150	5063	431	8	83(6)
C45	6363	4752	750	7	85(5)
C46	6278	4682	2104	7	70(4)

6.9 Hz, 2 bzw. 4H, OCH₃). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 13.32, 13.62 (CH₃), 22.48 (CH₃CN), 69.65, 73.11 (OCH₂CH₃), 165.4 (O₂CN), 183.3 (MeCN). — IR (Nujol): ν = 1605 cm⁻¹ (s, breit, strukturiert, C—N—C⁺), 1555, 1535 (w), 1500 (s), 1415, 1405 (w), 1325 (Schulter), 1315 (s), 1270, 1155 (w), 1135 (m), 1105 (w), 1090 (m).

C₉H₁₈Cl₆NO₃Sb (522.7) Ber. C 20.68 H 3.47 N 2.68
Gef. C 20.46 H 3.56 N 2.84

1-Ethoxy-3-isopropoxy-1-methoxy-3-phenyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat (1ca): Aus 2.2 g (10 mmol) **8c** in 1,2-Dichloroethan. Aufarbeitung wie bei **1ab**; farblose Nadeln, Ausbeute 4.1 g (70%); Schmp. 93–95°C (Zers.). — ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, –10°C): δ = 1.41 (t, ³J = 7.0 Hz, 3H, Et-CH₃), 1.56 (d, ³J = 6.3 Hz, 6H, iPr-CH₃), 4.28 (s, 3H, OCH₃), 4.72 (q, ³J = 7.0 Hz, 2H, OCH₂), 5.57 (sept, ³J = 6.3 Hz, 1H, iPr-CH), 7.62–7.85 (m, 5H, Ph); (–96°C): δ = 1.08, 1.60 (2 t, ³J = 7.0 Hz, zus. 3H, Et-CH₃), 1.49 (d, ³J = 6.3 Hz, 3H, iPr-CH₃), 4.01, 4.42 (2 s, zus. 3H, OCH₃), 4.49, 4.84 (2 q, ³J = 7.0 Hz, zus. 2H, OCH₂), 5.50 (sept, ³J = 6.3 Hz, 1H, iPr-CH), 7.61–7.79 (m, 5H, Ph). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₂Cl₂, –10°C): δ = 13.87 (Et-CH₃), 21.50 (iPr-CH₃), 61.53 (OCH₃), 73.06 (OCH₂), 81.39 (OCH), 127.0 (i-C in Ph), 130.1 (o-, m-C in Ph), 136.2 (p-C in Ph), 164.2 (O₂CN), 177.8 (PhCN); (–96°C): δ = 13.05, 13.50 (Et-CH₃), 20.82 (iPr-CH₃), 60.86, 61.81 (OCH₃), 71.19, 73.30 (OCH₂), 80.30 (OCH), 125.8 (i-C in Ph), 129.3, 129.4, 129.5 (o-, m-C in Ph), 136.2 (p-C in Ph), 163.5, 164.0 (O₂CN), 176.5, 176.7 (PhCN). — IR (Nujol): ν = 1585 cm⁻¹ (s, breit, strukturiert, C—N—C⁺), 1525 (m), 1470, 1400, 1325, 1315, 1300, 1290 (s), 1195, 1170 (m), 1135 (m), 1105 (w). — FD-MS (CH₃NO₂): m/z (%) = 285 [M⁺ + Cl] (3), 250 [M⁺] (100).

C₁₄H₂₀Cl₆NO₃Sb (584.8) Ber. C 28.75 H 3.45 N 2.40
Gef. C 28.51 H 3.41 N 2.48

3-tert-Butyl-1,1,3-triethoxy-2-azapropenylium-hexachloroantimonat (1da): Aus 2.0 g **8d** in 1,2-Dichloroethan, Aufarbeitung wie bei **1ab**, farblose Nadeln, Ausbeute 4.15 g (73%); Schmp. 62–64°C. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1.35 (s, 9H, tBu), 1.52, 1.58 (2 t, ³J = 7.0 Hz, 3H bzw. 6H, CH₃), 4.58, 4.76 (2 q, ³J = 7.0 Hz, 2H bzw. 4H, OCH₂). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 13.20, 13.56 (CH₃), 26.94 (tBu-CH₃), 41.86 (tBu-C), 70.16, 72.44 (OCH₂), 160.4 (O₂CN), 183.3 (tBuCN). — IR (Nujol): ν = 1655 cm⁻¹ (s, breit, strukturiert, C—N—C⁺), 1530 (w), 1490 (m), 1475, 1400 (m), 1380 (s), 1355 (w), 1325, 1295 (s), 1210 (s), 1190, 1165 (w). — FD-MS (CH₃NO₂): m/z (%) = 250 [M⁺] (100).

C₁₂H₂₄Cl₆NO₃Sb (564.8) Ber. C 25.52 H 4.28 N 2.48
Gef. C 25.69 H 4.23 N 2.68

1,1,3-Triethoxy-3-isopropyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat (1ea): Aus 1.87 g (10 mmol) **7e** in Dichlormethan. Aufarbeitung wie bei **1ab**, farblose Kristalle, Schmp. 40–42°C (Zers.), Ausbeute 4.45 g (81%). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1.35 (d, ³J = 6.6 Hz, 6H, iPr), 1.50, 1.60 (2 t, ³J = 7.1 Hz, 3 bzw. 6H, CH₃), 3.17 (sept, ³J = 6.6 Hz, 1H, CH), 4.66, 4.87 (2 q, ³J = 7.1 Hz, 2 bzw. 4H, OCH₂). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 13.35, 13.68 (Et-CH₃), 19.51 (iPr-CH₃), 35.61 (CH), 69.80, 73.11 (OCH₂), 164.2 (O₂CN), 187.6 (iPr-CN). — IR (Nujol): ν = 1600 cm⁻¹ (s, breit, strukturiert, C—N—C⁺), 1535 (m), 1505 (s), 1410 (w), 1390 (s), 1345 (m), 1335, 1315 (s), 1170, 1155 (w). — UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 218.85 nm (3.83), 269.68 (SbCl₆⁻, 3.97).

C₁₁H₂₂Cl₆NO₃Sb (550.8) Ber. C 23.99 H 4.03 N 2.54
Gef. C 23.72 H 4.06 N 2.73

1,1-Diethoxy-3-isopropyl-3-methoxy-2-azapropenylium-hexachloroantimonat (1fa): Aus 1.75 g (10 mmol) **8f** in Dichlormethan. Aufarbeitung wie bei **1ab**, farblose Kristalle; Ausbeute 3.8 g (71%); Schmp. 51–53°C (Zers.). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 1.34 (d, ³J = 6.8 Hz, 6H, iPr-CH₃), 1.59 (t, ³J = 7.1 Hz, 6H, Et-CH₃), 3.19 (sept, ³J = 6.8 Hz, 1H, iPr-CH), 4.25 (s, 3H, OCH₃), 4.89 (q, ³J = 7.1 Hz, 4H, OCH₂). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 13.65 (Et-CH₃), 19.41 (iPr-CH₃), 35.43 (iPr-CH), 59.49 (OCH₃), 73.29 (OCH₂), 164.5 (O₂CN), 188.0 (iPr-CN). — IR (Nujol): ν = 1585 cm⁻¹ (s, breit, strukturiert, C—N—C⁺), 1520 (m), 1500, 1385, 1345 (s), 1315 (vs), 1195 (m), 1145, 1120 (w), 1100 (m), 1075 (m), 1000 (s). — FD-MS (CH₃NO₂): m/z (%) = 202 [M⁺] (100).

C₁₀H₂₀Cl₆NO₃Sb (536.7) Ber. C 22.38 H 3.76 N 2.61
Gef. C 22.10 H 3.63 N 2.64

CAS-Registry-Nummern

1aa: 100364-20-3 / **1ab**: 114564-57-7 / **1ba**: 114564-59-9 / **1ca**: 114564-61-3 / **1da**: 114564-63-5 / **1ea**: 114564-65-7 / **1fa**: 114564-67-9 / **7a**: 15146-36-8 / **7b**: 65440-11-1 / **7e**: 13352-93-7 / **8a**: 33243-90-2 / **8b**: 31084-70-5 / **8c**: 101934-64-9 / **8d**: 101934-58-1 / **8f**: 101934-56-9 / **9a**: 3264-67-3 / **9b**: 368-39-8 / **10i**: 114564-68-0 / **11**: 114564-69-1 / **12**: 114633-56-6

- G. Maier, *Valenzisomerisierungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- M. Al-Talib, I. Jibril, E.-U. Würthwein, J. C. Jochims, G. Huttner, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3365.
- Siehe z. B.: H. Pritzkow, H. Hartl, *Acta Cryst., Sect. B*, **29** (1973) 1777.
- R. Kupfer, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3547.
- R. Kupfer, *Dissertation*, Univ. Erlangen-Nürnberg 1986.
- E.-U. Würthwein, R. Kupfer, P. H. M. Budzelaar, C. Strobel, H. P. Beck, *Angew. Chem.* **97** (1985) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 340.
- ^{7a}) R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Nagel, R. Allmann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 643. — ^{7b}) E.-U. Würthwein, R. Kupfer, R. Allmann, M. Nagel, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3632. — ^{7c}) M. Krestel, R. Kupfer, R. Allmann, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1271. — ^{7d}) R. Kupfer, S. Meier, E.-U. Würthwein, M. Krestel, R. Allmann, Publikation in Vorbereitung.
- R. Allmann, M. Krestel, R. Kupfer, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2444.
- E.-U. Würthwein, R. Kupfer, S. Meier, M. Krestel, R. Allmann, *Chem. Ber.* **121** (1988) 991.
- T. Fujisawa, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40** (1976) 337.
- C. O. Meese, W. Walter, M. Berger, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 2259; W. Walter, C. O. Meese, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2463.
- J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 939.
- J. S. Binkley, R. A. Whiteside, K. Raghavachari, R. Seeger, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, J. A. Pople, L. A. Khan, Carnegie-Mellon University 1982.
- A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin 1983.
- E.-U. Würthwein, R. Kupfer, S. Meier, M. Krestel, R. Allmann, *Chem. Ber.* **121** (1988) 591.
- I. G. Csizmadia, M. R. Peterson, C. Kozmutza, M. A. Robb in *The Chemistry of Functional Groups* (S. Patai, Hrsg.) Supplement B, *The Chemistry of Acid Derivatives*, Teil 1, S. 1, S. 16–23, Wiley, New York 1979.
- J. O. Williams, C. van Alsenoy, L. Schäfer, *J. Mol. Struct.* **76** (1981) 109; M. T. Nguyen, T.-K. Ha, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 599.
- E.-U. Würthwein, unveröffentlichte Berechnungen.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52361, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- G. Germain, P. Main, M. W. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **27** (1971) 368.
- G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determinations*, Univ. of Cambridge, 1976.
- C. K. Johnson, *ORTEP-Report ORNL 3794*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1965.

[76/88]