

2-Azaallenium-Salze aus *N*-Benzyliden- α -methoxybenzylaminen

Reinhold Weidner und Ernst-Ulrich Würthwein*

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

Eingegangen am 28. November 1988

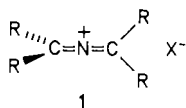
Key Words: 2-Azaallenium Salts / *N*-Benzylidene- α -methoxybenzylamines

In guten Ausbeuten und unter milden Bedingungen lassen sich neuartige phenylsubstituierte 2-Azaallenium-Salze **1** mit vielseitig abwandelbarem Substitutionsmuster durch Umsetzung von *N*-Benzyliden- α -methoxybenzylaminen **4** mit Acylium-Salzen herstellen. Die Edukte **4** sind ihrerseits entweder aus Iminen **2** und α -Chlothern **3** oder aus 2,4-Diaza-1,4-pentadienen **7** gut zugänglich; nur im Falle großer sterischer Hinderung wurde eine Ausweichreaktion (zu dem Imidazol **6**) beobachtet. Einige der neuen 2-Azaallenium-Salze **1** (**1ea–ed**, **1fa–fd**) zeichnen sich durch große Neigung zu intramolekularen Ringschlußreaktionen aus, wobei Isochinolinderivate (**8**, **9**) gebildet werden. — Die Strukturen der Salze **1** in Lösung werden anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren hinsichtlich ihrer molekularen Dynamik diskutiert. Die Salze **1aa–1j** sind demnach als Kumulenderivate zu bezeichnen, während das tieffarbige **1k** als 2-Azaallyl-Kation der Klasse der Aza-trimethin-Farbstoffe zuzurechnen ist (IR-Daten).

2-Azaallenium Salts from *N*-Benzylidene- α -methoxybenzylamines

New phenyl-substituted 2-azaallenium salts **1** with variable substitution pattern were synthesized in high yields and under mild reaction conditions by treatment of *N*-benzylidene- α -methoxybenzylamines **4** with acylium salts. The amines **4** are easily accessible either from imines **2** and α -chloro ethers **3** or from 2,4-diaza-1,4-pentadienes **7**; only in the case of strong steric hindrance an alternate reaction (forming imidazole **6**) takes place. Some of the new 2-azaallenium salts (**1ea–1ed**, **1fa–1fd**) show high tendency for intramolecular cyclisation reactions leading to isoquinoline derivatives **8** and **9**. — The structures of the salts **1** in solution were analysed on the basis of ^1H - and ^{13}C -NMR spectra with respect to the dynamic behaviour of the cations. For **1aa–1j** cumulene structures were derived, for the intensively coloured **1k**, however, a 2-azaallyl cation structure of the aza-trimethine dye-stuff type was found (IR data).

Die 2-Azaallenium-Salze **1** haben als kationische Heterokumulene in jüngster Zeit sowohl unter synthetischen¹⁾ wie auch stereochemischen²⁾ und theoretischen³⁾ Gesichtspunkten Interesse gefunden. In diesem Bericht teilen wir ein neues, präparativ einfaches Darstellungsverfahren⁴⁾ mit, das Zugang zu einer breiten Auswahl an aromatisch und aliphatisch substituierten Derivaten **1** ermöglicht. Neben Vielseitigkeit im Substitutionsmuster an möglichst „unsymmetrisch“ substituierten Verbindungen war uns insbesondere an einer Methode gelegen, die auch den Einbau stereochemischer Sonden (z. B. in Form diastereotoper Methylgruppen) gestattet.

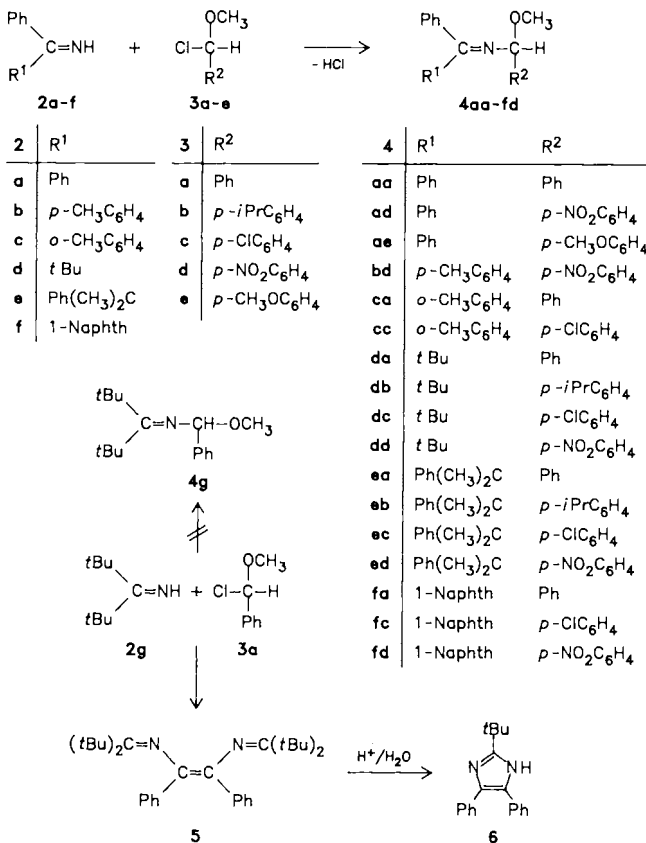


Über die Darstellung von tetraarylsubstituierten 2-Azaallenium-Salzen wurde erstmals von Samuel und Wade⁵⁾ im Jahr 1969 berichtet. Die Übertragbarkeit dieser Methode auf andere, vorzugsweise weniger substituierte Verbindungen **1** scheidet jedoch an der Unzugänglichkeit der notwendigen *N*-Methylen(chlormethyl)amine. Auch Hydrid-Eliminierungsreaktionen wurden erfolgreich zur Darstellung von **1** herangezogen⁶⁾, doch findet diese Methode ihre Grenzen in der beschränkten Hydridaffinität der notwendigen Hydridakzeptoren (Triphenylcarbenium-Salze wurden verwendet). Niedrig substituierte, vorzugsweise symmetrisch 1,3-disubstituierte Salze **1** lassen sich gut durch Acylspaltung von Hydrobenzamid⁷⁾ herstellen. Auch Isocyanate (und

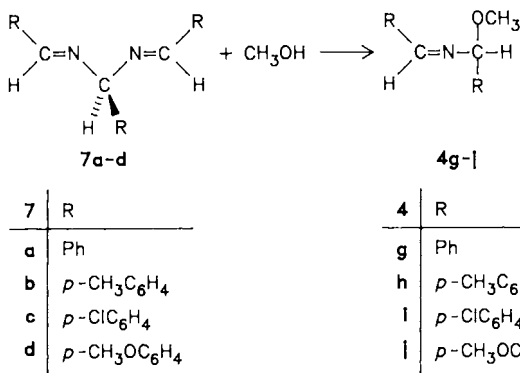
ihre Vorläufer Siloxytriazin-Derivate) bzw. die aus ihnen zugänglichen 1-Oxa-3-azabutatrienium-Salze eignen sich für die Synthese von **1**⁸⁾. 2-Azaallenium-Salze **1** mit Heteroatom-Substituenten (RO-, NR₂ oder Halogen) zeichnen sich durch ihre einzigartigen stereochemischen Eigenschaften aus, sollen jedoch in diesem Zusammenhang nicht behandelt werden^{2,9)}.

Im folgenden berichten wir über die Verwendung von *N*-Benzyliden- α -methoxybenzylaminen **4** für die Synthese der Salze **1** durch Acylspaltung. Die Verbindungen **4** sind, abgesehen von einigen synthetisch weniger bedeutsamen Spezialverfahren¹⁰⁾, insbesondere nach der Methode von Böhme und Ingendoh¹¹⁾ aus den Iminen **2a–f**¹²⁾ und den α -Chlorbenzyl-ethern **3a–e**¹³⁾ präparativ gut zugänglich. Wir haben dieses Verfahren auf eine Reihe bisher nicht untersuchter Verbindungen **4aa–fd** ausgeweitet. Di-*tert*-Butylketimin (**3g**)¹⁴⁾ reagiert mit (α -Chlorbenzyl)methylether (**4a**) nicht zu der entsprechenden Verbindung **4g**. Vielmehr entsteht ein Produktgemisch aus Benzaldehyd-dimethylacetal und (*Z*)-1,2-Bis[(di-*tert*-butylmethyl)amino]-1,2-diphenylethylen (**5**) (17%), dessen Struktur durch eine Kristallstrukturanalyse¹⁵⁾ eindeutig ermittelt werden konnte. Beim Versuch der sauren Hydrolyse wandelt sich **5** überraschend in das Imidazol **6** um. Tiefgreifende Umformungen (Eliminierung, Oxidation) müssen bei dieser bei Raumtemperatur stattfindenden Reaktion ablaufen, bedingt wohl durch die sterische Spannung durch die geminalen *tert*-Butylgruppen.

Vier weitere Substanzen **4g–j** wurden nach der Methode von Hunter und Sim¹⁶⁾ durch Umsetzung der 2,4-Diaza-1,4-

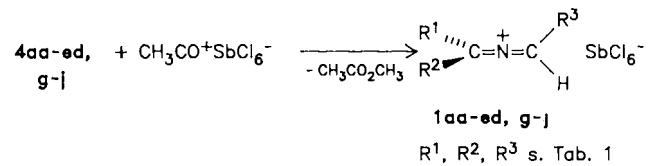


pentadiene („Hydrobenzamide“) **7** mit Methanol gewonnen. Alle neuen Verbindungen **4** wurden ausführlich spektroskopisch charakterisiert, insbesondere im Hinblick auf die Konfiguration der C=N-Doppelbindung. Bei den Benzyliden-Derivaten **4g–j** liegt auf Grund der sterischen Verhältnisse höchstwahrscheinlich die *E*-Form vor (vgl. Lit.¹⁷⁾). Wegen des hohen sterischen Anspruchs der beiden *N*-Methylen-Substituenten ist bei **4db** die Rotation des Imin-Phenylringes so stark behindert, daß dessen beide *o*-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum bei unterschiedlichem Feld beobachtet werden (Barriere ca. 60.4 ± 0.6 kJmol⁻¹), ebenso bei **4fa**, **fc** und **fd**; bei **4ea–ed** findet man Diastereotopie der Methylgruppen, hervorgerufen durch das chirale Benzylkohlenstoffatom.



Darstellung der 2-Azaallenium-Salze **1**

Bei der Synthese der 2-Azaallenium-Salze **1** dient die Methoxygruppe der Verbindungen **4** als Abgangsgruppe; ihr an sich geringes Austrittsvermögen muß allerdings durch den Einsatz von Lewis-Säuren bzw. elektrophilen Reagentien erhöht werden. Nach unseren Erfahrungen eignet sich die durch Acylium-Ionen eingeleitete „Acylspaltung“ am besten; die Vorteile liegen in ihrer leichten präparativen Durchführbarkeit (In-situ-Darstellung der Acylium-Salze) und in der leichten Abtrennbarkeit der als Nebenprodukt anfallenden wenig nucleophilen Carbonsäureester. Nachteilig ist die geringe Variationsbreite des Anions, denn unter den präparativ interessanten Salzen sind vor allem die Hexachloroantimonate der Salze **1** gut zugänglich; die Synthese der besser löslichen, chemisch inerten Tetrafluorborate setzt Acylfluoride oder aufwendige Anion-Austauschreaktionen voraus.



Acylspaltungen von Ethern wurden erstmals von Meerwein und Maier-Hüser¹⁸⁾ untersucht, die von Acetalen von Post¹⁹⁾. Die Spaltung von Aminen und N,O-Acetalen wurden von Böhme und Mitarbeitern²⁰⁾ ausführlich studiert und in breitem Umfang zur präparativen Darstellung von Iminium-Salzen verwendet. 2,4-Diaza-1,4-pentadiene (darunter auch „Hydrobenzamide“) **7** lassen sich ebenfalls mit Acylium-Salzen spalten⁷⁾; gelegentlich jedoch führen die als Spaltprodukte entstehenden *N*-Methylen-carbonsäureamide zu Folgereaktionen.

Die Verbindungen **4** ergeben in Chloroform bei –60 bis –70 °C, mit äquimolaren Mengen Antimon(V)-chlorid und Acetylchlorid umgesetzt, die neuen 2-Azaallenium-Salze **1** in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten (s. Tab. 1) als meist analysenreine, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle.

Die gewählten Substitutionsmuster der neuen Verbindungen **1** ergeben sich aus dem Wunsch nach Verbindungen mit Substituenten stark unterschiedlicher Hammett-Konstanten, abgeleitet von entsprechenden Benzophenon- (**1aa–cc**) und Benzaldehyd-Vorstufen (**1g–k**); sterische Einflüsse sollten bei den *tert*-Butylphenylketon-Derivaten (**1da–dd**) dominieren, außerdem auch bei den Dimethylbenzylverbindungen **1ea–ed**, die die geminalen Methylgruppen als Stereoindikatoren für die NMR-Spektroskopie (s. u.) enthalten. Für stereochemische Studien und zur Untersuchung der Reaktivität stehen somit geeignete Salze **1** zur Verfügung²¹⁾.

Die verschiedenen mechanistischen Möglichkeiten, die sich aus der Reagentienreihenfolge ergeben, (a) Umsetzung von **4** mit Acylium-Salz oder (b) Komplexbildung von **4** mit Lewis-Säure und anschließende Reaktion mit Acetylchlorid oder (c) primäre Acylierung von **4** mit anschließender Chloridabstraktion, haben keine Konsequenzen auf die präparative Anwendbarkeit hinsichtlich Ausbeute oder Reinheit der Produkte **1**. Insbesondere ergibt auch die Umsetzung

Tab. 1. Substitutionsmuster, Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Daten der 2-Azaallenium-hexachloroantimonate **1**

	R ¹	R ²	R ³	Ausb. (%)	Schmp. [°C]
1aa	Ph	Ph	Ph	96	142 (144–147 ⁸⁾)
1ad	Ph	Ph	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	80	118 (123–125 ³⁴⁾)
1ae	Ph	Ph	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	77	80 (133–135 ³⁴⁾)
1bd	Ph	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	77	130
1cc	Ph	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	78	133–134
1da	Ph	<i>t</i> Bu	Ph	90	148
1db	Ph	<i>t</i> Bu	<i>p</i> - <i>i</i> PrC ₆ H ₄	74	131–132
1dd	Ph	<i>t</i> Bu	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	95	120
1ea	Ph	Ph(CH ₃) ₂ C	Ph	89	140
1eb	Ph	Ph(CH ₃) ₂ C	<i>p</i> - <i>i</i> PrC ₆ H ₄	76	131–132 (1eb · CHCl ₃)
1ec	Ph	Ph(CH ₃) ₂ C	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	82	141–142
1ed	Ph	Ph(CH ₃) ₂ C	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	(95)	
1g	Ph	H	Ph	87	187 (201–202 ⁷⁾)
1h	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	79	161–162
1i	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	H	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	50	193
1j	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	68	100
1k	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	H	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	80	170

	IR (CHBr ₃) νCNC	¹ H-NMR (60 MHz, CD ₃ CN) δHC=N δCH ₃	δC=N	¹³ C-NMR (100 MHz, CD ₃ CN) δN=CH δ(CH ₃) ₂
1aa	1910	9.33	158.8 ^{c)}	144.55
1ad	1890	9.62	158.95	143.04
1ae	1860	9.45	157.75	144.32
1bd	1880	9.50	159.80	143.36
1cc	1900	9.41 ^{b)}	157.08	142.19
1da	1910	9.31	167.51	141.24
1db	1920	9.61 ^{b)}	167.40 ^{a)}	140.83
1dd	1925	9.40	166.72	139.16
1ea	1885	9.44	162.79	143.33
1eb	1895	9.37	163.07	142.74
1ec	1900	9.47	163.05	142.42
1ed	1895	9.58		
1g	1910	9.45		145.27 ^{a)7)}
1h	1915	9.28		144.28
1i	1940	9.43 ^{a)}		144.94 ^{a)}
1j	1890	9.14		144.55
1k	1605			

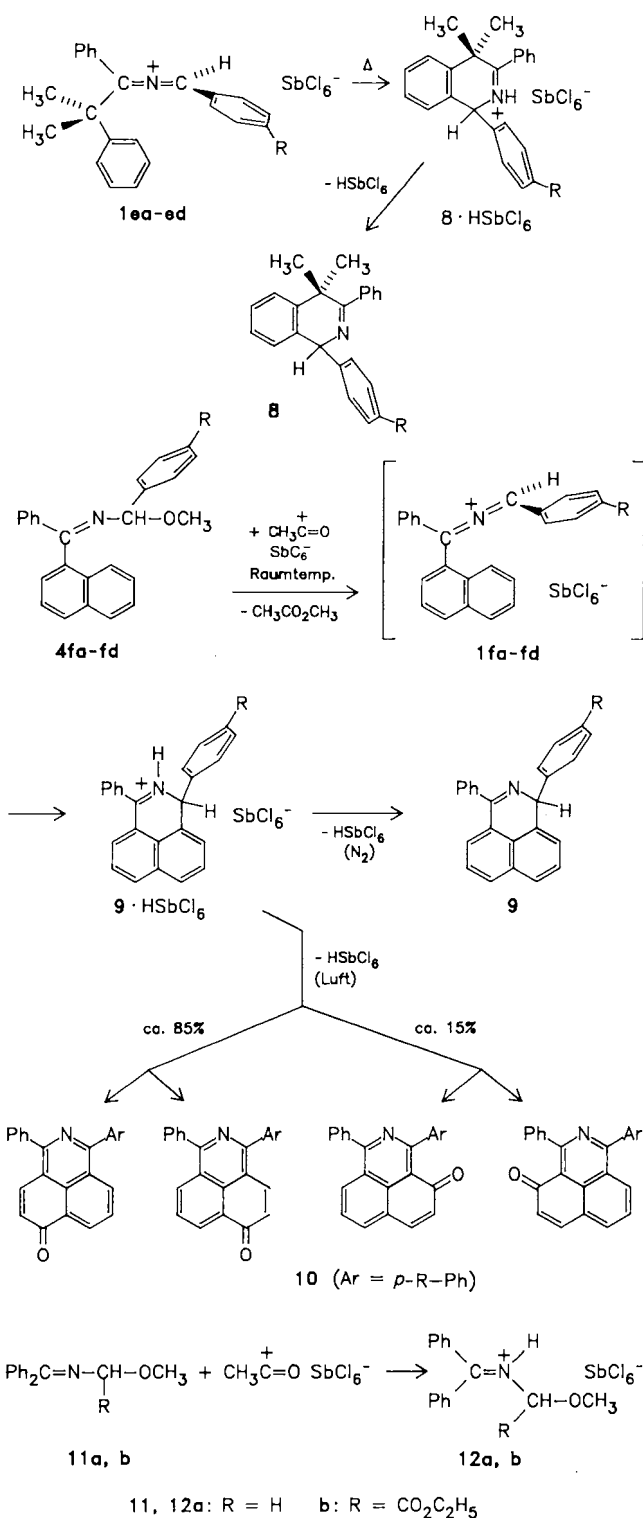
^{a)} CD₃NO₂. – ^{b)} CDCl₃. – ^{c)} 25 MHz.

von in situ erzeugtem Acetylium-hexachlorantimonat mit **4** die Salze **1** in vergleichbaren Ausbeuten, trotz der Heterogenität des Reaktionsgemisches. Die tiefe Temperatur bei der Zugabe der Reagentien ist günstig zur Vermeidung von Nebenreaktionen durch Antimon(V)-chlorid (Chlorierung, Oxidation).

Auch die Verwendung einer Lewis-Säure allein ohne Acylchlorid führt in einigen Fällen zur Spaltung, doch ist auch hier zur Bildung eines stabileren, besser definierten Gegenions der Zusatz von Acylhalogenid aus präparativen Gründen vorteilhaft.

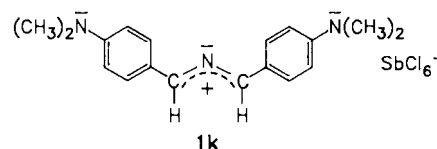
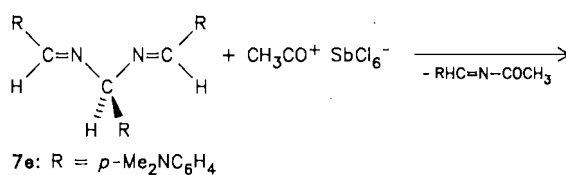
Einige der neuen 2-Azaallenium-Salze **1** zeichnen sich durch besonders hohe Reaktivität aus, die ihre Isolierung erschwert oder unmöglich macht (kinetische Instabilität). So ergeben die aus den Verbindungen **4e–d** durch Acylspaltung erhältlichen Dimethylbenzyl-substituierten Salze **1ea–ed** schon beim leichten Erwärmen (30–60°C) neuartige heterocyclische Produkte, die als 1,4-Dihydroisochino-

linium-Salze **8** · HSbCl₆ identifiziert werden konnten²¹⁾. Die Salze **1** reagieren dabei als starke Elektrophile intramolekular mit dem *ortho*-Kohlenstoffatom des Benzyl-Substituenten unter Bildung des entropisch und thermodynamisch günstigen Sechsrings-Systems. Entscheidenden Einfluß auf die Geschwindigkeit dieses Ringschlusses hat der Substituent in der *para*-Position des Phenylrestes an C-3 des Allengerüsts²¹⁾. Mit wäßriger Kaliumhydrogencarbonatlösung (unter N₂-Schutz) können aus den Salzen **8** · HSbCl₆ leicht die neutralen 1,4-Dihydroisochinoline **8** erhalten werden. Noch wesentlich reaktiver sind die Naphthalin-substituierten Salze **1fa–fd**, die nicht isoliert werden konnten, da sie schon beim Aufwärmen von –70°C auf Raumtemperatur unter Sechsringbildung an die *peri*-Position des Naphthyl-Substituenten ringschließen. Die neuartigen Salze **9** · HSbCl₆ können in guten Ausbeuten isoliert werden²¹⁾. Eine ähnliche Ringschlußreaktion beobachteten Jochims et al. bei entsprechenden 1-Oxa-3-azabutatrienium-Salzen²²⁾. Unter



Die sehr instabilen Produkte geben vielmehr Hinweise auf einen Angriff des Acylierungsreagenzes (hier: Benzoylium-Salz) am Stickstoffatom (*N*-Acyliiminium-Salze²⁴). Mit Acetylium-hexachloroantimonat entstehen die *N*-protonierten Iminium-Salze²⁵, wahrscheinlich unter Bildung von Keten und seinen Folgeprodukten. 2-Azaallenium-Salze mit einer endständigen CH₂-Gruppe haben sich bisher der Isolierung entzogen²⁶. Die Anwesenheit einer elektronenziehenden Gruppe (aus **12b**: Carboxylfunktion) dürfte die Stabilität solcher Salze noch weiter herabsetzen.

Zusätzlich zu den Spaltungen der Verbindungen **4** konnte das neuartige Salz **1k** durch Acylyspaltung des Hydrobenzamid **7e** erstmals hergestellt werden. Auf Grund seiner starken Elektronendonorfunktionen nimmt es eine Sonderstellung im Vergleich zu den übrigen Salzen **1** ein, die sich schon an seiner intensiven tiefgrünen Farbe bemerkbar macht. Seine spektroskopischen Daten (vor allem IR, s.u.) lassen vermuten, daß es sich hier nicht um ein 2-Azaallenium-Salz, sondern um ein 2-Azaallyl-Kation handelt. Als 2-Azapropanylium-Ion gehört es zu den 2-Azatriethinfarbstoffen mit durchkonjugiertem π -Elektronensystem.



Spektroskopie der Salze 1

Die IR-Spektren der Salze **1** zeigen sowohl in CHBr₃-Suspension als auch in Lösung (z.B. in Acetonitril) als charakteristische, intensive Bande die Absorption der antisymmetrischen C=N=C-Valenzschwingung im Bereich von 1860–1940 cm⁻¹, die auch ein beweiskräftiges Diagnostikum für die formulierte Allentopologie ist²⁷. Salz **1k** mit seiner Absorption bei 1605 cm⁻¹ fällt aus diesem Bereich; es ist als weithin delocalisiertes 2-Azaallyl-System mit niedriger C–N–C-Bindungsordnung zu charakterisieren. Die Lage der Bande innerhalb des angegebenen Bereiches hängt in empfindlicher Weise vom Substitutionsmuster ab. Insbesondere wirkt sich der Einfluß von *para*-Substituenten an aromatischen Resten ähnlich aus, wie er aus IR-Spektren entsprechend substituierter Benzaldehyde bekannt ist (Hammett-Abhängigkeit)²⁸.

¹H-NMR-Spektren der Salze **1** enthalten an sich wenig Information zur Struktur der Kationen. Die Verbindungen **1ea–ed** jedoch bieten mit ihren geminalen Methylgruppen die direkte Möglichkeit, die Chiralität des Heterokumulens in Lösung nachzuweisen. Tatsächlich findet man in allen Spektren zwei Methylgruppen-Signale, die auf Diastereotopie zurückzuführen sind. Achirale Grundzustandsstrukturen (z.B. 2-Azaallyl-Strukturen) können also bei Raum-

sorgfältigem Ausschluß von Luft gelingt deren Deprotonierung zu den 1*H*-Benzo[*d,e*]isochinolinen (Azaphenalenen) **9**, bei Anwesenheit von Luftsauerstoff findet Oxidation zu den vier isomeren Azaphenalenonen **10** statt²¹. 2-Azaallenium-Salze **1** ohne stabilisierende Substituenten an beiden Heteroallen-Kohlenstoffatomen sind aus thermodynamischen Gründen nach der Acylyspaltungsmethode nicht zugänglich: Die Verbindungen **11a,b**^{11,23} reagieren nicht unter Carbonsäureesterbildung zu den 2-Azaallenium-Salzen **1**.

temperatur mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Die Salze **1ea**–**ed** sollten auch die Möglichkeit zur direkten Messung der Allentopomerisierungs-Barriere bieten; jedoch treten bei dynamischen NMR-Experimenten oberhalb von ca. 30 bis 60°C irreversible Veränderungen im Spektrum auf, die als intramolekulare Alkylierungsreaktion (Ringschluß) gedeutet werden konnten²¹.

Die ¹³C-NMR-spektroskopischen Verschiebungen der Allen-Kohlenstoffatome betragen 139–168 ppm. Diese Signale sind immer etwas verbreitert, wohl auf Grund des Quadrupolmomentes des benachbarten ¹⁴N-Atoms. Bei tri-substituierten Salzen (**1g**–**k**) findet man das Signal des tertiären Kohlenstoffatoms im engen Bereich von 139–145 ppm. Die Kationen von **1ea**–**ed** zeigen auch im ¹³C-NMR-Spektrum diastereotope Methylgruppen (Shift-Unterschied ca. 0.15–0.3 ppm). Vorschläge für die vollständige Zuordnung aller Signale sind im experimentellen Teil zu finden. Salz **1k** konnte auf Grund seiner Schwerlöslichkeit nicht NMR-spektroskopisch vermessen werden.

Die experimentellen Arbeiten wurden im Organisch-chemischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg am Lehrstuhl von Herrn Prof. Dr. P. v. R. Schleyer, dem wir für die Arbeitsmöglichkeiten danken, durchgeführt. Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR: Acculab 1, 3 und 8 der Fa. Beckman; kompensierte Lösungsmittelspektren wurden in abgeglichenen CaF₂-Küvetten (0.1 mm Schichtdicke) aufgenommen. – ¹H-NMR: JNM-C-60-HL (60 MHz), PMX-60 (60 MHz), JNM-PS-100 (100 MHz) und JNM GX 400 (400 MHz) der Fa. Jeol, TMS intern (0.00 ppm). – ¹³C-NMR: JNM-PS-100 (25.15 MHz) und JNM GX 400 (100.4 MHz) der Fa. Jeol, TMS intern (0.00 ppm). – MS: Massenspektrometer MAT CH4 und MAT 311A der Fa. Varian. – UV: Computing Spektrophotometer DU-8 der Fa. Beckman. – Schmelzpunkte: unkorrigiert.

Darstellung der NH-Imine 2

1-(2-Methylphenyl)-1-phenylmethanimin (**2c**): Aus 8.4 g (80 mmol) Benzimidazol und *o*-Tolylmagnesiumbromid [aus 2.2 g (90 mmol) Magnesiumspänen und 15.3 g (89 mmol) *o*-Bromtoluol] analog zu Lit.¹². Farblose Flüssigkeit, Ausb. 10.5 g (67%), Sdp. 103°C/0.05 Torr (Lit.²⁹ 136°C/4 Torr). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3260 cm⁻¹ (m-w), 3240 (sh, NH), 3070, 3020 (m, C–H arom.), 2970, 2930 (w, C–H aliph.), 1600 (s, C=N), 1575, 1490 (m), 1450, 1360 (s). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 2.12 (s, 3H, CH₃), 7.0–7.8 (m, 9H, Ar-H), 9.35 (sehr breit, 1H, NH).

2,2-Dimethyl-1-phenyl-1-propanimin (**2d**): Aus Pivalonitril und Phenylmagnesiumbromid analog zu Lit.¹². Sdp. 95–97°C/14 Torr, Ausb. 66%. – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, Raumtemp.): δ = 1.24 (s, 9H, CH₃), 7.0–7.4 (m, 5H, Ph), 9.25 (m, breit, NH). – IR (Film): ν = 3220 cm⁻¹ (w), 3190 (sh, NH), 3060, 3040, 3010 (w), 2940, 2930 (s), 2910 (sh), 2890, 2850 (m), 1620, 1610 (s), 1575 (w), 1480 (s), 1460, 1440 (m), 1390 (m), 1360, 1354 (s).

C₁₄H₁₅N (161.2) Ber. C 81.94 H 9.38 N 8.69
Gef. C 81.82 H 9.26 N 8.92

2-Methyl-1,2-diphenyl-1-propanimin (**2e**): Aus 51 g (0.35 mol) Dimethylphenylacetoneitril und Phenylmagnesiumbromid aus 61 g (0.39 mol) Brombenzol und 10.5 g (0.43 mol) Magnesium. Schwach

gelbliches Öl (Kugelrohrdestillation), Sdp. 70–85°C (Luftbad)/0.05 Torr, Ausb. 57 g (73%). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3250 cm⁻¹ (w, NH), 3050, 3010 (m, C–H arom.), 2950 (s), 2920 (m), 2870 (w, C–H aliph.), 1610 (s, C=N), 1590 (s), 1570 (m), 1485, 1465 (m), 1440, 1380 (s), 1360 (m), 1335 (s). – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, Raumtemp.): δ = 1.50 (s, 6H, CH₃), 6.6–7.5 (m, 10H, Ph), 9.55 (sehr breit, 1H, NH). – ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 27.85 (q, CH₃), 47.14 [s, C(CH₃)₂], 125.93, 126.32, 126.68, 127.59, 128.35 (5 d, *o*-, *m*-, *p*-C), 140.82, 145.15 (2 s, *i*-C), 185.77 (s, C=N). – MS (70 eV, 150°C): m/z (%) = 223 (16, M⁺), 208 (3, M⁺ – CH₃), 120 (81, M⁺ – PhCN), 119 [35, PhC(CH₃)₂⁺], 105 (100, C₇H₆CH₃⁺).

C₁₆H₁₇N (223.3) Ber. C 86.06 H 7.67 N 6.27
Gef. C 85.53 H 7.59 N 6.13

1-(1-Naphthyl)-1-phenylmethanimin (**2f**): Aus 46 ml (0.45 mol) Benzimidazol und 1-Naphthylmagnesiumbromid [aus 103.5 g (0.50 mol) 1-Bromnaphthalin und 12.15 g (0.50 mol) Magnesiumspänen]. Kugelrohrdestillation des Rohproduktes ergibt ein farbloses Öl, das langsam erstarrt. Sdp. 106–110°C (Luftbad)/0.05 Torr (Lit.²⁹ 182°C/4 Torr, Schmp. 68–69°C), Ausb. 70.5 g (68%). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3520 cm⁻¹, 3200 (m, NH), 3050 (m), 3000 (sh, C–H arom.), 1595 (s, C=N), 1565 (s), 1500, 1485 (m), 1455 (w), 1440 (s), 1395 (w), 1350 (s). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 7.1–8.1 (m, 12H, Ar-H), 9.8 (sehr breit, 1H, NH). – ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 124.92, 125.40, 126.04, 126.47, 128.17, 128.99 (6 d, Ar-CH), 130.20 (s?), 130.71 (d), 133.32, 138.57 (2 s), 177.61 (s, C=N). – MS (70 eV, 20°C): m/z (%) = 231 (60, M⁺), 230 (100, M⁺ – H), 154 (14, C₁₀H₇C=N⁺).

C₁₇H₁₃N (231.3) Ber. C 88.38 H 5.67 N 6.06
Gef. C 88.22 H 5.72 N 5.84

Darstellung der (α -Chlorbenzyl)methylether 3: Man mischt Dimethylacetal, die doppelte molare Menge Acetylchlorid und ca. 2 ml/mol Thionylchlorid und rührt unter Feuchtigkeitsschluss 45 min bei 50–60°C und anschließend über Nacht bei Raumtemp. Überschüssiges Acetylchlorid und der entstandene Essigsäuremethylester werden i. Vak. entfernt, das Rohprodukt wird anschließend destilliert. Vgl. Lit.^{13a}.

(α -Chlorbenzyl)methylether (**3a**)^{13a}: ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 57.97 (q, OCH₃), 99.50 (d, CH), 125.56, 128.26, 129.11 (3 d, Ph-CH), 139.42 (s, Ph-*i*-C).

(α -Chlor-4-isopropylbenzyl)methylether (**3b**): Aus 13.6 g (70.1 mmol) 4-Isopropylbenzaldehyd-dimethylacetal. Sdp. 86–88°C/0.2 Torr, Ausb. 13.4 g (97%) (enthält ca. 4% 4-Isopropylbenzaldehyd). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3000 cm⁻¹ (sh), 2950 (s), 2930, 2860 (m), 2830 (w), 1715 (w), 1700 (m, Aldehyd als Verunreinigung), 1675 (w), 1610, 1600 (m), 1510 (w), 1460, 1450, 1440 (m), 1415, 1380 (w), 1360 (m). – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, Raumtemp.): δ = 1.24 (s, 6H, CH₃), 2.90 (sept, 1H, *i*Pr), 3.63 (s, 3H, OCH₃), 6.37 (s, 1H, CH), 7.25 (m, 4H, arom.). – ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 23.72 (q, *i*Pr-CH₃), 33.82 (d, *i*Pr-CH), 58.03 (q, OCH₃), 99.86 (d, OCHCl), 125.59, 126.35 (2 d, CH-Ar), 136.93, 150.04 (2 s, Ar-*o*-, *p*-C).

(α ,4-Dichlorbenzyl)methylether (**3c**): Aus 46.7 g (0.25 mol) 4-Chlorbenzaldehyd-dimethylacetal. Farblose Flüssigkeit, Ausb. 36.3 g (76%), Sdp. 60°C/0.05 Torr (Lit. 80–82°C/0.15 Torr^{13b}; 80°C/0.1 Torr³⁰). – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, Raumtemp.): δ = 3.60 (s, 3H, OCH₃), 6.32 (s, 1H, CH), 7.1–7.5 (m, bei 7.31 s, 5H, Ar-H).

(α -Chlor-4-nitrobenzyl)methylether (**3d**): Aus 11.5 g (58 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd-dimethylacetal. Kugelrohrdestillation des Rohproduktes ergibt eine gelbliche ölige Flüssigkeit. Ausb. 9.0 g (77%),

Sdp. 110°C (Luftbad)/0.04 Torr (Lit.^{13b}) 109°C/0.2 Torr). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3090 cm⁻¹, 3060 (w, C—H arom.), 2930 (w, C—H aliph.), 2830 (w, OCH₃), 1690 (s), 1585 (m), 1505 (s, NO₂), 1435, 1400, 1370 (w), 1335 (s, NO₂). — ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, Raumtemp.): δ = 3.70 (s, 3H, OCH₃), 6.40 (s, 1H, CH), 7.56, 8.15 (2 d, ³J_{HH} = 9.2 Hz, 4H, Ar-H).

(α -Chlor-4-methoxybenzyl)methylether (**3e**): Aus 21.8 g (120 mmol) 4-Methoxybenzaldehyd-dimethylacetal. Man erhält 21.5 g Rohprodukt als gelbe Flüssigkeit, verunreinigt mit etwas Aldehyd und Essigsäure-methylester. Ausb. (nach ¹H-NMR) ca. 70%. Beim Versuch, die Substanz zu destillieren, tritt quantitativ Zersetzung ein (vgl. Lit.^{13b}). Man erhält dann Anisaldehyd. — ¹H-NMR (Rohprodukt, 60 MHz, CCl₄, Raumtemp.): δ = 2.00 (s, CH₃CO₂CH₃?), 3.21 (s, ?), 3.60 (s, 3H, OCH₃), 3.72 (s, 3H, *p*-OCH₃), 6.37 (s, 1H, CH), 6.77 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (d, Ar-H Aldehyd), 7.34 (d, 2H, Ar-H), 8.71 (d, Ar-H Aldehyd), 9.77 (s, CHO Aldehyd).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **4aa** – **fd**: 20 mmol Imin **2** und 3.06 ml (22 mmol) Triethylamin werden in 50 ml Benzol gelöst. Dazu tropft man unter Rühren eine Lösung von 22 mmol α -Chlorether **3** in 50 ml des gleichen Lösungsmittels. Nach Erhitzen unter Rückfluß oder Rühren bei Raumtemp. (s.u.) wird vom Triethylammoniumchlorid abfiltriert und mit Benzol bis zur Farblosigkeit nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Rotationsverdampfer und anschließend an der Ölpumpe vom Lösungsmittel befreit; das Rohprodukt wird durch Destillieren oder Umkristallisieren gereinigt.

N-(Diphenylmethyl)- α -methoxybenzylamin (**4aa**): Doppelter Ansatz. Aus 7.25 g (40 mmol) **2a**¹² und 6.89 g (44 mmol) **3a**. Man erhitzt 2 h unter Rückfluß. Das feste Rohprodukt wird aus Petrolether/Et₂O umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 120–121°C, Ausb. 9.16 g (76%). Umkristallisieren von öligem Rohprodukt aus Diethylether ergibt farblose Kristalle vom Schmp. 88–89°C. — IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹, 3020 (w, C—H arom.), 2810 (w, OCH₃), 1610 (s, C=N), 1590 (w, arom.), 1575 (m), 1480 (w), 1345 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 3.33 (s, 3H, OCH₃), 5.40 (s, 1H, NCHO), 6.9–7.9 (m, 15H, Ph). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 54.30 (OCH₃), 93.70 (NCHO), 127.22, 127.86, 128.10, 128.50, 128.68, 130.44 (Ph-*i*-,*o*-,*m*-C), 136.20, 138.84, 140.64 (Ph-*p*-C), 168.48 (C=N).

C₂₁H₁₉NO (301.4) Ber. C 83.69 H 6.35 N 4.65
Gef. C 83.50 H 6.39 N 4.56

N-(Diphenylmethyl)- α -methoxy-4-nitrobenzylamin (**4ad**): Doppelter Ansatz. Aus 7.25 g (40 mmol) **2a**¹² und 8.87 g (44 mmol) **3d**. Man erhitzt kurz auf 60°C und rührt 18 h bei Raumtemp. Umkristallisieren aus Et₂O/CH₂Cl₂ ergibt gelbstichige Kristalle. Schmp. 102°C, Ausb. 6.65 g (47%). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹, 3050 (w), 2990, 2940, 2920, 2900, 2820 (w, OCH₃), 1610 (s, C=N), 1600, 1590 (s), 1565 (m), 1510 (vs, NO₂), 1480 (m), 1455 (m), 1440 (s), 1335 (vs, NO₂). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 3.36 (s, 3H, OCH₃), 5.48 (s, 1H, NCHO), 6.9–7.9 (m, 12H, Ar-H), 8.18 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H, Ar-H). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 54.60 (q, OCH₃), 92.28 (d, NCHO), 123.22, 127.05, 127.98, 128.41, 126.68, 130.77 (6 d, Ar-*o*-,*m*-,*p*-C), 135.81, 138.27, 147.28, 147.46 (Ar-*i*-,*p*-C), 170.18 (s, C=N). — MS (70 eV, 75°C): m/z (%) = 346 (5, M⁺), 331 (13, M⁺ – CH₃), 315 (2, M⁺ – OCH₃), 180 (5, Ph₂CN), 166 (100, NO₂C₆H₄CHOCH₃⁺), 150 (6, NO₂PhCO⁺).

C₂₁H₁₈N₂O₃ (346.4) Ber. C 72.83 H 5.20 N 8.09
Gef. C 72.59 H 5.32 N 8.28

N-(Diphenylmethyl)- α -4-dimethoxybenzylamin (**4ae**): Aus 3.62 g **2a**¹² und 4.66 g Rohprodukt **3e**, entspr. 4.11 g (22 mmol)

reinem **3e**. Man erhitzt 5 min unter Rückfluß. Das Rohprodukt wird aus Et₂O/Hexan umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 95–96°C, Ausb. 4.8 g (72%). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹ (m, C—H arom.), 2930, 2900 (m, C—H aliph.), 2830, 2810 (m, OCH₃), 1610 (s, C=N), 1580 (s, arom.), 1500 (s), 1490, 1450 (m), 1430 (s), 1300, 1290 (s). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 3.30 (s, 3H, OCH₃), 3.77 (s, 3H, *p*-OCH₃), 5.32 (s, 1H, NCHO), 6.7–7.5 (m, 12H, Ar-H), 7.6–7.9 (m, 2H, Ph-H). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 54.15 (q, OCH₃), 54.88 (q, *p*-OCH₃), 93.34 (d, NCHO), 113.33 (d, CH₃OC₆H₄-*o*/*m*-C), 127.22, 127.71, 128.04, 128.26, 128.53, 130.23 (6 d, Ph-*o*-,*m*-C), 132.84 (s, CH₃OC₆H₄-*i*-C), 136.15, 138.78 (2 s, Ph-*i*-C), 159.23 (s, CH₃OC₆H₄-*p*-C), 167.97 (s, C=N). — MS (70 eV, 70°C): m/z (%) = 331 (2, M⁺), 300 (3, M⁺ – OCH₃), 180 (2, Ph₂CN⁺), 151 (100, CH₃OC₆H₄CHOCH₃⁺).

C₂₂H₂₁NO₂ (331.4) Ber. C 79.73 H 6.39 N 4.23
Gef. C 79.62 H 6.38 N 4.25

α -Methoxy-4-nitro-*N*-(phenyl-*p*-tolylmethyl)benzylamin (**4bd**): Aus 3.90 g **2b**²⁹ und 4.43 g **3d**. Man erhitzt 5 min unter Rückfluß. Umkristallisieren aus Et₂O/Hexan ergibt gelbstichige Nadeln. Schmp. 82–83°C, Ausb. 3.10 g (43%). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 2980 cm⁻¹, 2960 (w, C—H aliph.), 2840 (w, OCH₃), 1630 (m, C=N), 1600 (s, arom.), 1520 (s, NO₂), 1450 (w), 1350 (s, NO₂). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 2.34, 2.42 (2 s, 3H, CH₃), 3.33 (s, 3H, OCH₃), 5.41, 5.47 (2 s, 1H, NCHO), 6.8–7.9 (m, 11H, Ar-H), 8.30 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H, Ar-H). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 21.17 (q, Tol-CH₃), 54.63 (q, OCH₃), 92.25 (d, NCHO), 123.22, 127.05, 127.86, 128.02, 128.38, 128.68, 129.04, 130.71 (8 d, Ar-*o*-,*m*-C), 132.81, 135.69, 136.02, 138.54, 138.78, 141.27, 147.43 (7 s, Ar-*i*-,*p*-C), 170.12, 170.15 (2 s, C=N). — MS (70 eV, 70°C): m/z (%) = 360 (5, M⁺), 345 (20, M⁺ – CH₃), 329 (4, M⁺ – OCH₃), 166 (100, NO₂C₆H₄CHOCH₃⁺).

C₂₂H₂₀N₂O₃ (360.4) Ber. C 73.32 H 5.59 N 7.77
Gef. C 73.49 H 5.71 N 7.98

α -Methoxy-*N*-(phenyl-*o*-tolylmethyl)benzylamin (**4ca**): Doppelter Ansatz. Aus 7.80 g (40 mmol) **2c**²⁹ und 6.88 g (44 mmol) **3a**. Man erhitzt 2 h unter Rückfluß. Umkristallisieren aus Et₂O/Hexan ergibt gelbstichige Kristalle. Schmp. 60°C, Ausb. 8.69 g (69%). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹ (m, C—H arom.), 2940, 2920, 2880 (m, C—H aliph.), 2820 (m, OCH₃), 1610 (s, C=N), 1590 (m, arom.), 1570, 1480 (m), 1450, 1440 (s), 1380 (w), 1360 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 1.33, 2.18 (2 s, 3H, CH₃), 3.33 (s, 3H, OCH₃), 5.13, 5.27 (2 s, 1H, NCHO), 6.4–7.8 (m, 14H, Ar-H). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 18.66, 19.32 (2 q, Tollyl-CH₃), 54.51 (q, OCH₃), 94.53 (d, NCHO), 125.31, 125.65, 126.44, 127.65, 127.95, 128.41, 129.92, 130.38 (8 d, Ar-CH), 133.84, 135.56, 136.05, 138.17, 139.66, 140.42 (6 s, Ph-*i*-C, Tol-*o*-C), 168.24, 168.69 (s, C=N).

C₂₂H₂₁NO (303.4) Ber. C 79.65 H 6.68 N 3.87
Gef. C 79.39 H 6.81 N 3.85

4-Chlor- α -methoxy-*N*-(phenyl-*o*-tolylmethyl)benzylamin (**4cc**): Aus 3.90 g **2c**²⁹ und 4.20 g **3c**. Man erhitzt 5 min unter Rückfluß. Umkristallisieren aus Hexan ergibt farblose Kristalle. Schmp. 73°C, Ausb. 2.31 g (33%). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹, 3010 (m, C—H arom.), 2950, 2980, 2860 (m, C—H aliph.), 2820 (m, OCH₃), 1620 (s, C=N), 1600 (s, arom.), 1540 (m), 1480, 1440 (s), 1400, 1330, 1310 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 1.39, 2.18 (2 s, 3H, CH₃), 3.30 (s, 3H, OCH₃), 5.11, 5.29 (2 s, 1H, NCHO), 6.4–7.9 (m, 13H, Ar-H).

C₂₂H₂₀ClNO (351.8) Ber. C 75.10 H 6.30 N 3.98
Gef. C 74.08 H 5.60 N 3.94

N-(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyliden)- α -methoxybenzylamin (**4da**): Aus 7.09 g (44.0 mmol) **2d** und 6.9 g (44.0 mmol) **3a**. Farblose, viskose Flüssigkeit; Sdp. 128°C/0.09 Torr, Ausb. 10.65 g (95%). — ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, Raumtemp.): δ = 1.19 (s, 9H, CH₃), 3.16 (s, 3H, OCH₃), 4.90 (s, 1H, CH), 6.80 (m, breit, 2H, arom.), 7.18 (s, 8H, arom.). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹ (sh), 3050, 3020 (m), 2960, 2920, 2900, 2860 (s), 2810 (m), 1635, 1630 (s), 1590 (w), 1490, 1470, 1455, 1450, 1435 (m), 1385 (w), 1350 (m). — MS (70 eV): m/z (%) = 281 (1.3, M⁺), 250 (14, M⁺ - OCH₃), 224 (25, M⁺ - tBu), 121 (100).

C₁₉H₂₃NO (281.4) Ber. C 81.10 H 8.24 N 4.98
Gef. C 80.42 H 8.08 N 5.11

N-(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyliden)-4-isopropyl- α -methoxybenzylamin (**4db**): Als Lösungsmittel wird Hexan verwendet. Aus 6.45 g **2d** und 4.36 g **3b**. Man rührt 16 h bei Raumtemp. Das Rohprodukt wird einer Kugelrohrdestillation unterworfen und ergibt ein farbloses Öl. Sdp. 96–111°C (Luftbad)/0.02 Torr, Ausb. 5.72 g (88%). — IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹, 3020 (w, C-H arom.), 2950 (s), 2920, 2895, 2860 (m, C-H aliph.), 2810 (w, OCH₃), 1630 (s, C=N), 1600 (w, arom.), 1505 (w), 1475, 1460, 1455 (m), 1440, 1420, 1390 (w), 1360 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 1.19 (s, 9H, tBu-CH₃), 1.24 (d, 6H, iPr-CH₃), 2.88 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, iPr-CH), 3.20 (s, 3H, OCH₃), 4.90 (s, 1H, NCHO), 6.8 (sehr breit, 2H, Ph-H_o), 7.0–7.5 (m, 7H, Ar-H, s bei 7.10). — ¹H-NMR (399.65 MHz, CDCl₃, -30°C): δ = 1.20 (s, 9H, tBu-CH₃), 1.22 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, iPr-CH₃), 2.87 (mc, 1H, iPr-H), 3.24 (s, 3H, OCH₃), 4.90 (s, 1H, NCHO), 6.50 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, C₆H₄), 7.05–7.15 (m, 5H, Ph), 7.22, 7.31, 7.41 (3 „t“, 3H, C₆H₄). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 23.78 (q, iPr-CH₃), 28.27 (q, tBu-CH₃), 33.70 (d, iPr-CH), 40.16 (s, tBu-C), 54.09 (q, OCH₃), 93.51 (d, NCHO), 125.89, 126.10, 126.80, 126.98, 127.22, 127.34 (Ar-*o*-,*m*-,*p*-C), 136.93, 138.02, 148.43 (3 s, Ar-*i*-,*p*-C), 179.34 (s, C=N). — MS (70 eV, 150°C): m/z (%) = 323 (1, M⁺), 292 (2, M⁺ - OCH₃), 266 (2, M⁺ - tBu), 163 (100, iPrC₆H₄-CHOCH₃⁺).

C₂₂H₂₉NO (323.5) Ber. C 81.69 H 9.04 N 4.33
Gef. C 81.47 H 9.08 N 4.27

4-Chlor-*N*-(2,2-dimethyl-1-phenylpropyliden)- α -methoxybenzylamin (**4dc**): Aus 6.45 g **2d** und 4.20 g **3c**. Man erhitzt 5 min unter Rückfluß. Destillation des Rohproduktes im Kugelrohr ergibt ein blaßgelbes Öl. Sdp. 78–85°C (Luftbad)/0.05 Torr, Ausb. 3.41 g (54%). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 3020 (m, C-H arom.), 2980, 2910 (s), 2880 (m, C-H aliph.), 2830 (m, OCH₃), 1640 (s, C=N), 1600 (m, arom.), 1580 (m), 1490, 1460, 1440 (s), 1410, 1390 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 1.20 (s, 9H, tBu-CH₃), 3.22 (s, 3H, OCH₃), 4.95 (s, 1H, NCHO), 6.8 (sehr breit, 2H, Ar-*o*-H), 7.0–7.5 (m, 7H, Ar-H). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 28.15 (q, tBu-CH₃), 40.16 (s, tBu-C), 53.99 (q, OCH₃), 92.71 (d, NCHO), 126.41, 127.49, 127.65, 128.02, 128.47 (5 d, Ar-*o*-,*m*-,*p*-C), 133.53, 136.63, 139.15 (3 s, Ar-*i*-,*p*-C), 180.13 (s, C=N). — MS (70 eV, 35°C): m/z (%) = 315 (4, M⁺), 284 (11, M⁺ - OCH₃), 268 (16), 258 (5, M⁺ - tBu), 155 (100, ClC₆H₄-CHOCH₃⁺).

C₁₉H₂₂ClNO (315.9) Ber. C 72.27 H 6.99 N 4.44
Gef. C 72.40 H 7.04 N 4.41

N-(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyliden)- α -methoxy-4-nitrobenzylamin (**4dd**): Aus 6.45 g **2d** und 4.43 g **3d**. Man rührt 52 h bei Raumtemp. Umkristallisieren des Rohproduktes aus Hexan und anschließendes Einengen der Mutterlauge ergibt gelbstichige quaderförmige Kristalle. Schmp. 71–72°C, Ausb. 3.63 g (56%). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹ (w, C-H arom.), 2970 (m), 2930 (sh), 2900, 2870 (w, C-H aliph.), 2820 (w, OCH₃), 1635 (m, C=N),

1605, 1595 (m, arom.), 1520 (s, NO₂), 1485 (w), 1470, 1455, 1435 (m), 1385 (w), 1335 (s, NO₂). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 1.20 (s, 9H, tBu-CH₃), 3.27 (s, 3H, OCH₃), 5.04 (s, NCHO), 6.8 (sehr breit, 2H, C₆H₄-*o*-H), 7.2–7.5 (m, 5H, Ar-H), 8.13 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H, Ar-H). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 28.09 (q, tBu-CH₃), 40.31 (s, tBu-C), 54.24 (q, OCH₃), 92.06 (d, NCHO), 123.04, 126.16, 127.89 (3 d, CH-Ar), 136.35, 147.39 (2 s, Ar-*i*-,*p*-C), 181.56 (s, C=N). — MS (70 eV, 40°C): m/z (%) = 326 (4, M⁺), 295 (1, M⁺ - OCH₃), 296 (2, M⁺ - tBu), 166 (100, NO₂C₆H₄CHOCH₃⁺).

C₁₉H₂₂N₂O₃ (326.7) Ber. C 69.92 H 6.79 N 8.58
Gef. C 69.62 H 6.90 N 8.51

α -Methoxy-*N*-(2-methyl-1,2-diphenylpropyliden)benzylamin (**4ea**): Aus 4.46 g **2e** und 3.45 g **3a**. Man rührt 17 h bei Raumtemp. und erhitzt 3 h unter Rückfluß. Das Rohprodukt wird chromatographiert (Säule, 25 cm Silicagel, CHCl₃/CH₂Cl₂ 1:2). Man erhält ein farbloses Öl, Ausb. 6.53 g (95%). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹, 3040 (m, C-H arom.), 2980, 2940 (s, C-H aliph.), 2830 (m, OCH₃), 1620 (s, C=N), 1580 (m, arom.), 1470, 1425 (s), 1360, 1340 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 1.53, 1.60 (2 s, 6H, 2 CH₃), 3.27 (s, 3H, OCH₃), 5.03 (s, 1H, NCHO), 6.2–6.5 (m, 2H, Ar-H), 6.9–7.6 (m, 13H, Ar-H). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 27.03 (q, CH₃), 47.60 [s, C(CH₃)₂], 54.45 (q, OCH₃), 93.85 (d, NCHO), 126.20, 126.71, 127.22, 127.92 (4 d, Ar-*o*-,*m*-,*p*-C), 136.60, 140.45, 144.76 (3 s, Ar-*i*-C), 177.06 (s, C=N). — MS (70 eV, 40°C): m/z (%) = 343 (33, M⁺), 312 (13, M⁺ - OCH₃), 223 [7, Ph(CH₃)₂CPhC=NH⁺], 121 (100, PhCHOCH₃⁺), 105 (99, C₇H₆CH₃⁺).

C₂₄H₂₅NO (343.5) Ber. C 83.93 H 7.33 N 4.08
Gef. C 83.48 H 7.25 N 3.78

4-Isopropyl- α -methoxy-*N*-(2-methyl-1,2-diphenylpropyliden)benzylamin (**4eb**): Aus 4.46 g **2e** und 4.36 g **3b**. Man erhitzt 5 min unter Rückfluß. Kristallisieren des öligen Rohproduktes aus Pentan bei -20°C ergibt gelbstichige Kristalle. Schmp. 64–65°C, Ausb. 5.23 g (68%). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹ (m), 3040 (s, C-H arom.), 2950, 2920 (s), 2860 (m, C-H aliph.), 2815 (m, OCH₃), 1710, 1680, 1665 (w), 1615 (m, C=N), 1600, 1585, 1560, 1490 (w), 1480, 1455, 1445, 1435 (m), 1405 (w), 1370, 1350 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 1.23 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6H, iPr-CH₃), 1.50, 1.60 (2 s, 6H, 2 CH₃), 2.90 (mc, 1H, iPr-CH), 3.25 (s, 3H, OCH₃), 5.00 (s, 1H, NCHO), 6.2–6.5 (m, 2H, Ar-H), 6.9–7.6 (m, 12H, Ar-H). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 23.78 (q, iPr-CH₃), 27.06 [q, (CH₃)₂C], 33.67 (d, iPr-CH), 47.47 [s, C(CH₃)₂], 54.33 (q, OCH₃), 93.68 (d, NCHO), 125.92, 126.07, 126.59, 126.74, 126.98, 127.17, 127.35, 127.77 (8 d, Ar-*o*-,*m*-,*p*-C), 136.60, 137.90, 144.79, 148.52 (4 s, Ar-*i*-,*p*-C), 176.61 (s, C=N). — MS (70 eV, 50°C): m/z (%) = 385 (6, M⁺), 354 (2, M⁺ - OCH₃), 223 [1, Ph(CH₃)₂CPhC=NH⁺], 163 (100, iPrPhCHOCH₃⁺), 119 [28, Ph(CH₃)₂C], 105 (58, C₇H₆CH₃⁺).

C₂₇H₃₁NO (385.6) Ber. C 84.11 H 8.10 N 3.63
Gef. C 83.79 H 8.11 N 3.50

4-Chlor- α -methoxy-*N*-(2-methyl-1,2-diphenylpropyliden)benzylamin (**4ec**): Aus 4.46 g **2e** und 4.20 g **3c**. Man erhitzt 5 min unter Rückfluß. Kristallisieren des öligen Rohproduktes aus Et₂O/Hexan bei -20°C ergibt farblose Kristalle, die schnell in der Kälte abgesaugt, mit vorgekühltem Hexan gewaschen und sofort im Hochvak. getrocknet werden. Schmp. 52–53°C, Ausb. 4.69 g (62%). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹, 3050 (w, C-H arom.), 2970, 2920 (m), 2900, 2870 (w, C-H aliph.), 2820 (w, OCH₃), 1625 (s, C=N), 1590 (m, arom.), 1575 (w), 1485 (s), 1465, 1455, 1440 (m), 1405, 1380, 1355 (w). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 1.51, 1.58 (2 s, 6H, 2 CH₃), 3.27 (s, 3H, OCH₃), 5.04 (s, 1H, NCHO),

6.1–6.4 (m, 2H, Ar-H), 6.9–7.6 (m, 12H, Ar-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 26.85$ (q, CH_3), 47.41 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 54.21 (q, OCH_3), 92.83 (d, NCHO), 126.10, 126.44, 127.22, 127.44, 127.77, 127.95, 128.38 (7 d, Ar-*o-m-p*-C), 133.51, 136.27, 138.90, 144.33 (4 s, Ar-*i-p*-C), 177.43 (s, C=N). — MS (70 eV, 45°C): m/z (%) = 377 (5, M^+), 346 (1, $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$), 155 (100, $\text{C}_7\text{H}_6\text{CH}_2^+$), 119 [14, $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{C}^+$], 105 (12, $\text{C}_7\text{H}_6\text{CH}_2^+$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{ClNO}$ (377.9) Ber. C 76.28 H 6.40 N 3.71
Gef. C 76.43 H 6.56 N 3.72

α -Methoxy-N-(2-methyl-1,2-diphenylpropyliden)-4-nitro-benzylamin (4ed): Doppelter Ansatz. Aus 8.93 g (40.0 mmol) **2e** und 8.87 g (44.0 mmol) **3d**. Man erhitzt 5 min unter Rückfluß. Das Rohprodukt (oranges Öl) wird aus Et_2O /Pentan bei 4°C kristallisiert. Einengen der Mutterlauge ergibt weiteres Produkt. Die stark anhaftenden Lösungsmittel werden mehrere Stunden bei 60°C im Hochvak. entfernt. Hellgelbes Kristallpulver, Schmp. 85°C, Ausb. 11.7 g (75%). — IR (CHBr_3): $\tilde{\nu} = 3080\text{ cm}^{-1}$, 3060 (w, C–H arom.), 2980, 2930 (m), 2900 (w), 2870 (m, C–H aliph.), 2830 (w, OCH_3), 1635 (m, C=N), 1605, 1600 (m, arom.), 1520 (s, NO_2), 1490 (m), 1465 (w), 1445 (m), 1385 (w), 1345 (s, NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 1.55$, 1.60 (2 s, 6H, 2 CH_3), 3.32 (s, 3H, OCH_3), 5.12 (s, 1H, NCHO), 6.2–6.4 (m, 2H, C_6H_4), 6.9–7.5 (m, 10H, Ph), 8.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8\text{ Hz}$, 2H, C_6H_4). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 26.82$, 27.03 (2 q, 2 CH_3), 47.75 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 54.69 (q, OCH_3), 92.49 (d, NCHO), 123.25, 126.50, 127.59, 127.89, 128.04 (5 d, Ar-*o-m-p*-C), 136.27, 144.24, 147.34, 147.52 (4 s, Ar-*i-p*-C), 179.10 (s, C=N). — MS (70 eV, 70°C): m/z (%) = 388 (14, M^+), 357 (2, $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$), 222 [9, $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{PhC}=\text{N}^+$], 166 (100, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHOCH}_3^+$), 119 [55, $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{C}^+$], 105 (7, $\text{C}_7\text{H}_6\text{CH}_2^+$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ (388.5) Ber. C 74.21 H 6.23 N 7.21
Gef. C 73.97 H 6.32 N 7.15

α -Methoxy-N-(1-naphthylphenylmethyl)benzylamin (4fa): Aus 4.63 g **2f** und 3.45 g **3a**. Man erhitzt 5 min unter Rückfluß. Das ölige Rohprodukt kristallisiert nach Anreiben mit Diethylether. Trocknen i. Vak. ergibt 6.9 g beigen Feststoff. Nach Umkristallisieren aus Diethylether erhält man gelbstichige Kristalle, Schmp. 95–97°C, Ausb. 5.38 g (77%). Erneutes Umkristallisieren ergibt farblose Kristalle, Schmp. 96–97°C. — IR (CHBr_3): $\tilde{\nu} = 3080\text{ cm}^{-1}$ (w), 3060 (m, C–H arom.), 2980 (m), 2940, 2900, 2840 (w, C–H aliph.), 2810 (m, OCH_3), 1610 (m, C=N), 1590 (sh), 1570 (m), 1505, 1490 (w), 1460 (sh), 1450 (m), 1390 (w), 1340, 1310 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 3.26$, 3.31 (2 s, 3H, OCH_3), 5.10, 5.25 [2 s (Rotamere), 1H, NCHO], 6.6–8.1 (m, 12H, Ar-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 54.36$, 54.66 (2 q, OCH_3), 94.37 (d, NCHO), 124.07, 124.58, 125.53, 125.74, 125.83, 126.10, 126.53, 127.07, 127.47, 127.80, 128.04, 128.44, 129.53, 129.92 (Ar-C), 132.90, 133.87, 134.26, 138.54, 139.54, 140.51 (6 s, Ar-C), 167.33, 167.78 (2 s, C=N). — MS (70 eV, 65°C): m/z (%) = 352 (7, $\text{M}^+ + 1$), 351 (5, M^+), 320 (3, $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$), 230 (2, $\text{PhNaphthC}=\text{N}^+$), 121 (100, PhCHOCH_3^+), 105 (4).

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}$ (351.5) Ber. C 85.44 H 6.02 N 3.99
Gef. C 85.46 H 6.14 N 4.06

4-Chlor- α -methoxy-N-(1-naphthylphenylmethyl)benzylamin (4fc): Aus 4.63 g **2f** und 4.20 g **3c**. Man erhitzt 5 min unter Rückfluß. Das Rohprodukt (7.9 g gelbbrauner Feststoff) wird aus Diethylether umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 104–105°C, Ausb. 5.12 g (66%). — IR (CHBr_3): $\tilde{\nu} = 3060\text{ cm}^{-1}$ (w, C–H arom.), 2940, 2900 (w, C–H aliph.), 2820 (w, OCH_3), 1615 (m, C=N), 1595, 1575, 1485 (m), 1460 (w), 1445 (m), 1410, 1340, 1310 (w). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 3.24$, 3.31 (2 s, 3H, OCH_3), 5.04, 5.20 [2 s (Rotamere), 1H, NCHO], 6.6–8.1 (m, 12H, Ar-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 54.51$,

54.82 (2 q, OCH_3), 93.64 (d, NCHO), 124.16, 124.71, 124.92, 125.50, 126.04, 126.32, 126.74, 127.74, 127.98, 128.17, 128.59, 129.59, 129.96, 130.59 (d), 133.08 (s), 133.56, 133.78, 133.90, 134.20, 138.21 (s), 138.48 (s), 139.18 (s), 168.00, 168.36 (2 s, C=N). — MS (70 eV, 70°C): m/z (%) = 387 (9, $\text{M}^+ + 2$), 386 (7, $\text{M}^+ + 1$), 385 (25, M^+), 354 (3, $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$), 230 (3, $\text{PhNaphthC}=\text{N}^+$), 156 (10), 155 (100, $\text{C}_7\text{H}_6\text{CHOCH}_3^+$).

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{ClNO}$ (385.9) Ber. C 77.81 H 5.22 N 3.63
Gef. C 77.64 H 5.27 N 3.63

α -Methoxy-N-(1-naphthylphenylmethyl)-4-nitrobenzylamin (4fd): Aus 4.63 g **2f** und 4.43 g **3d**. Man erhitzt 5 min unter Rückfluß. Der rotbraune Feststoff (8.3 g) wird aus Diethylether umkristallisiert. Gelbstichige Kristalle, Schmp. 137–138°C, Ausb. 6.42 g (81%). — IR (CHBr_3): $\tilde{\nu} = 3060\text{ cm}^{-1}$ (sh, C–H arom.), 2940, 2900, 2850 (w, C–H aliph.), 2820 (w, OCH_3), 1610 (m, C=N), 1595 (sh), 1570 (m), 1515 (s, NO_2), 1490, 1460 (w), 1445 (m), 1340 (s, NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 3.26$, 3.35 (2 s, 3H, OCH_3), 5.14, 5.29 (2 s, 1H, NCHO), 6.6–8.3 (m, 12H, Ar-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 54.73$, 55.03 (2 q, OCH_3), 93.07 (d, NCHO), 122.74, 123.16 (2 d, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-m-C}$), 124.19, 124.65, 124.80, 124.95, 125.25, 126.01, 126.13, 126.50, 126.92, 128.04, 128.41, 128.92, 129.47, 129.80, 130.89, 133.02 (s), 133.11 (s), 133.75 (s), 133.90 (s), 138.17 (s), 146.43, 147.22, 147.34 (3 s, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-i-p-C}$), 169.15, 169.45 (2 s, C=N). — MS (70 eV, 95°C): m/z (%) = 396 (25, M^+), 381 (2, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 365 (2, $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$), 230 (42, $\text{PhNaphthC}=\text{N}^+$), 166 (100, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHOCH}_3^+$).

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ (396.4) Ber. C 75.74 H 5.09 N 7.07
Gef. C 75.74 H 5.13 N 7.14

Versuch zur Darstellung von N-(Di-tert-butylmethyl)- α -methoxybenzylamin (**4g**)

(Z)-1,2-Bis[(di-tert-butylmethyl)amino]-1,2-diphenylethylen (**5**): 2.82 g (20.0 mmol) (Di-tert-butylmethyl)amin¹⁴ und 3.06 ml (20.0 mmol) Triethylamin werden in 50 ml trockenem Tetrachlormethan gelöst. Dann wird eine Lösung von 3.45 g (22.0 mmol) **3a** in 50 ml des gleichen Lösungsmittels zugegeben. Man erhitzt kurz zum Sieden, läßt abkühlen und filtriert das ausgefallene Triethylammoniumchlorid ab. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand einer Kugelrohrdestillation unterworfen. Bei 30–70°C Luftbadtemp./0.01 Torr besteht das Destillat im wesentlichen aus Benzaldehyd-dimethylacetal. Der feste gelbe Destillationsrückstand wird aus Diethylether umkristallisiert und ergibt 1.58 g (17%) orange Kristalle. Erneutes Umkristallisieren aus Hexan ergibt 0.80 g **5** als massive, klare, orange Kristalle, Schmp. 159–161°C, und 0.37 g **5** als feine gelbe Kristalle, Schmp. 154–155°C. — IR (CHBr_3): $\tilde{\nu} = 3070\text{ cm}^{-1}$, 3040 (sh), 2990 (m), 2950 (s), 2900 (m), 2860 (sh), 1635 (vs, C=N), 1590 (s), 1575 (w), 1475 (s), 1435, 1380, 1355 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 1.13$ (s), 1.28 (s), 7.08 (s, breit, 10H, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 30.46$ (q, *t*Bu- CH_3), 43.41 (s, *t*Bu-C), 121.91 (s), 122.56 (s, Ph-*i*-C), 125.19 (d, Ph-*p*-C), 127.05 (d?), 127.35 (d, Ph-*o/m*-C), 128.41 (d), 129.35 (d, Ph-*o/m*-C), 140.57 (s, C=C), 141.39 (s), 176.79 (s), 177.52 (s, C=N). — MS (70 eV, 55°C): m/z (%) = 458 (100, M^+), 401 (81, $\text{M}^+ - \text{tBu}$), 345 (44), 195 (28).

$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_2$ (458.7) Ber. C 83.79 H 10.11 N 6.11
Gef. C 83.76 H 10.10 N 6.25

2-tert-Butyl-4,5-diphenyl-1H-imidazol (**6**): Eine Lösung von 0.36 g (0.79 mmol) **5** in 5 ml Petrolether (Sdp. 40–70°C) wird mit 5 ml Methanol, 10 Tropfen konz. Schwefelsäure und 2 ml Wasser versetzt und 20 h kräftig gerührt. Danach neutralisiert man mit ges. Kaliumhydrogencarbonatlösung, extrahiert mit Diethylether und trocknet mit Kaliumcarbonat. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Hexan versetzt und abfiltriert. Man erhält

0.06 g (28%) **6** als weißes Pulver. Umkristallisieren aus Chloroform ergibt gelbstichige Nadeln, Schmp. 188–191 °C. — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3250–2700 cm⁻¹ (s, breit, strukturiert), 1600, 1525 (m), 1500 (s), 1480 (w), 1460, 1450, 1410, 1365 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 1.43 (s, 9H, CH₃), 7.1–7.6 (m, 10H, Ph), 8.7 (breit, 1H, NH). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃, 24 °C): δ = 29.55 (q, *t*Bu-CH₃), 32.74 (s, *t*Bu-C), 126.91 (d, Ph-*p*-C), 127.73, 128.37 (2 d, Ph-*o*-*m*-C), 130.7 (sehr breit, Ph-*i*-C/C=C), 133.21 (s, breit, Ph-*i*-C/C=C), 155.46 (s, C=N). — MS (70 eV, 60 °C): *m/z* (%) = 276 (44, M⁺), 261 (100, M⁺ – CH₃).

C₁₉H₂₀N₂ (276.4) Ber. C 82.57 H 7.29 N 10.14
Gef. C 82.05 H 7.35 N 10.14

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der *N*-Benzyliden- α -methoxybenzylamine **4g–j**: 30 mmol 1,3,5-Triaryl-2,4-diaza-1,4-pentadien („Hydrobenzamid“) **7** und 100 ml absol. Methanol werden 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die noch warme Lösung im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Kugelrohr destilliert.

α -Methoxy-4-methyl-*N*-(4-methylbenzyliden)benzylamin (**4h**): Aus 10.2 g 1,3,5-Tri-*p*-tolyl-2,4-diaza-1,4-pentadien („*p*-Methylhydrobenzamid“³¹) (**7b**). Ausb. 4.56 g (60%), Sdp. 96–100 °C (Luftbad)/0.01 Torr. — IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3020 cm⁻¹, 2980, 2915, 2895 (m), 2815 (m, OCH₃), 1640, 1630 (s, C=N), 1605 (m), 1570 (w), 1505 (m), 1440 (m), 1405, 1370 (w). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 2.30, 2.33 (2 s, 6H, 2 *p*-CH₃), 3.41 (s, 3H, OCH₃), 5.45 (s, 1H, NCHO), 7.0–7.5 (m, 6H, Ar-H), 7.73 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.43 (s, 1H, HC=N). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 20.99, 21.33 (2 q, *p*-CH₃), 50.33 (q, OCH₃), 99.65 (d, NCHO), 126.50, 128.50, 128.87, 129.04 (4 d, Ar-*o*-*m*-C), 132.81, 137.30, 137.78, 141.30 (s, Ar-*i*-*p*-C), 159.86 (d, C=N).

C₁₇H₁₉NO (253.3) Ber. C 80.60 H 7.56 N 5.53
Gef. C 80.92 H 7.74 N 5.78

4-Chlor-*N*-(4-chlorbenzyliden)- α -methoxybenzylamin (**4i**): Aus 12.0 g 1,3,5-Tris(4-chlorphenyl)-2,4-diaza-1,4-pentadien („*p*-Chlorhydrobenzamid“³²) (**7c**). Ausb. 3.8 g (43%), Sdp. 176–180 °C (Luftbad)/0.01 Torr. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3010 cm⁻¹ (w), 2950, 2910 (m), 2840 (m, OCH₃), 1645 (m, C=N), 1600, 1575 (m, arom.), 1490 (s), 1450 (w), 1440, 1410, 1380 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, Raumtemp.): δ = 3.34 (s, 3H, OCH₃), 5.45 (d, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, NCHO), 7.1–7.5 (m, 6H, Ar-H), 7.65 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.37 (s, breit, 1H, HC=N). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 55.64 (q, OCH₃), 98.44 (d, NCHO), 128.02, 128.47, 128.77, 129.74 (4 d, Ar-*o*-*m*-C), 133.72, 134.02, 137.20, 138.39 (4 s, Ar-*i*-*p*-C), 158.87 (d, C=N). — MS (70 eV, 45 °C): *m/z* (%) = 293 (2, M⁺), 262 (6, M⁺ – OCH₃), 155 (100, ClC₆H₄CHOCH₃⁺).

C₁₃H₁₃Cl₂NO (294.2) Ber. C 61.24 H 4.45 N 4.76
Gef. C 61.62 H 4.52 N 4.79

α ,4-Dimethoxy-*N*-(4-methoxybenzyliden)benzylamin (**4j**): Aus 11.7 g (30 mmol) 1,3,5-Tris(4-methoxyphenyl)-2,4-diaza-1,4-pentadien („*p*-Methoxyhydrobenzamid“³³) (**7d**) in 120 ml Methanol. Nach Rückfluß erhitzen (3 h) wird die warme Reaktionslösung eingeeengt, bis ein weißer Niederschlag von nicht umgesetztem Ausgangsprodukt erscheint. Dieser wird abfiltriert, das Filtrat vom restlichen Lösungsmittel befreit und im Kugelrohr destilliert. Ausb. 5.17 g (60%) **4j** als farbloses Öl, Sdp. 115–125 °C (Luftbad)/0.02 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹, 2990, 2940, 2930, 2890 (w), 2830 (w, OCH₃), 1635 (m, C=N), 1600 (s), 1575 (m), 1510 (s), 1460, 1450 (m), 1430, 1420 (w), 1300 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 3.40 (s, 3H, OCH₃), 3.77, 3.80 (2 s, 6H, *p*-OCH₃), 5.40 (s, 1H, NCHO), 6.7–7.1 (m, 4H, Ar-H), 7.40 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.38 (s, 1H, HC=N). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃,

25 °C): δ = 54.86, 54.95, 55.04 (3 q, 3 OCH₃), 99.46 (d, CH), 113.44, 113.65, 127.74 (3 d, Ar-*o*-*m*-C), 128.27 (s, Ar-*i*-C), 130.03 (d, Ar-*o*/*m*-C), 132.70 (s, Ar-*i*-C), 159.26 (s + d, Ar-*p*-C, C=N), 161.77 (s, Ar-*p*-C).

C₁₇H₁₉NO₃ (285.3) Ber. C 71.56 H 6.71 N 4.91
Gef. C 71.58 H 6.55 N 4.95

Synthese der 2-Azaallenium-hexachloroantimonate **1** durch Acylspaltung der *N*-Benzyliden- α -methoxybenzylamine **4**: Alle Umsetzungen mit Antimon(V)-chlorid und Hexachloroantimonaten wurden in vorher sorgfältig i. Vak. ausgeheizten Glasgeräten unter N₂-Schutz vorgenommen. Eine Lösung von 5.0 mmol des Imins **4** in 20 ml CHCl₃ wird bei –60 bis –70 °C unter Rühren mit 0.65 ml (5.0 mmol) Antimon(V)-chlorid versetzt. Entsteht dabei ein Niederschlag, so entfernt man kurz die Kühlung, bis eine klare Lösung oder eine einheitliche Suspension entstanden ist. Anschließend tropft man eine Lösung von 0.36 ml (5.0 mmol) Acetylchlorid in 20 ml CHCl₃ unter Rühren zu. Danach wird die Kühlung entfernt. Ist ein Niederschlag entstanden (s. u.), wird nach 1 h Rühren abgefrittet, zweimal mit je 5 ml CHCl₃ gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet.

1,1,3-Triphenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (**1aa**)⁷: Aus 1.5 g (5.0 mmol) **4aa**. Farblose Nadeln, Schmp. 142 °C (Zers.).

3-(4-Nitrophenyl)-1,1-diphenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (**1ad**): Aus 1.73 g **4ad**. Setzt sich in der Reaktionslösung ein Öl ab, so gibt man unter Rühren zuerst 5 ml CH₂Cl₂, dann 12 ml Diethylether zu. Man erhält 2.61 g (80%) **1ad** als blaßgelbes Pulver, Schmp. 118 °C (Zers.) (Lit.⁸) 123–125 °C (Zers.). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3110 cm⁻¹ (w), 3060 (sh), 2980 (w), 1890 (s, breit, CNC), 1605, 1595 (m), 1525 (s, NO₂), 1465 (m), 1450 (s), 1400 (w), 1350, 1325, 1290 (s). — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, Raumtemp.): δ = 7.5–8.7 (m, 14H, Ar-H), 9.62 (s, HC=N). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₃CN, 0 °C): δ = 125.77 (d, Ph³-*m*-C), 126.98 (s, Ph¹-*i*-C), 130.73 (d, Ph¹-*m*-C), 131.42 (s, Ph³-*i*-C), 133.31 (d, Ph¹-*o*-C), 134.38 (d, Ph³-*o*-C), 137.12 (d, Ph¹-*p*-C), 143.04 (d, HC=N), 152.98 (s, Ph³-*p*-C), 158.95 (s, C=N). — FD-MS (CH₃NO₂): *m/z* (%) = 347 (21), 333 (11), 316 (94), 315 (100, M⁺ des Kations).

C₂₀H₁₅Cl₆N₂O₂Sb (649.8) Ber. C 36.97 H 2.33 N 4.31
Gef. C 36.72 H 2.56 N 4.27

3-(4-Methoxyphenyl)-1,1-diphenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (**1ae**): 1.65 g **4ae** ergeben einschließlich Nachfällung 77% **1ae** als gelbes Kristallpulver, Schmp. 80 °C (Zers.) [Lit.³⁴] 133–135 °C (Zers.) (CH₂Cl₂/Et₂O)]. Umfällen aus CHCl₃/Et₂O ergibt nach 3 d bei 4 °C grobe orange Kristalle. — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹, 2920 (w, C–H), 2820 (w, OCH₃), 1860 (s, CNC), 1590 (s, arom. C=C), 1560, 1500, 1450, 1430, 1400, 1300, 1290 (m), 1270, 1260 (s). — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, Raumtemp.): δ = 4.0 (s, 3H, OCH₃), 7.27 (d, ³J_{HH} = 9.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.8 (br. s, 10H, Ph), 8.07 (d, 2H, Ar-H), 9.45 (s, 1H, HC=N). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₃CN, 26 °C): δ = 57.22 (q, OCH₃); 117.13 (s, Ph³-*i*-C), 117.33 (d, Ph³-*m*-C), 128.82 (s, Ph¹-*i*-C), 130.73 (d, Ph¹-*m*-C), 132.69 (d, Ph¹-*o*-C), 136.35 (2 d, Ph¹-*p*-C, Ph³-*o*-C), 144.32 (d, HC=N), 157.75 (s, C=N), 168.76 (s, C–O).

C₂₁H₁₈Cl₆NOSb (634.7) Ber. C 39.70 H 2.83 N 2.20
Gef. C 39.99 H 3.05 N 2.09

1-(4-Methylphenyl)-3-(4-nitrophenyl)-1-phenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (**1bd**): 1.80 g **4bd** ergeben 2.54 g (77%) **1bd** als gelbstichige feine Kristalle. Umkristallisieren aus 1,2-Dichlorethan ergibt farblose Nadeln (Zers. ab 130 °C, ab 120 °C Braunfärbung). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹ (w), 1880 (m, CNC), 1600 (s, arom. C=C), 1520 (s, NO₂), 1450, 1430 (m), 1380 (w), 1340 (m), 1310 (s, NO₂). — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, Raumtemp.): δ = 2.53 (s,

3H, CH₃), 7.4–8.0 (m, 9H, Ar-H), 8.1–8.6 (m, AA'BB', 4H, p-NO₂C₆H₄), 9.50 (s, 1H, HC=N). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₃CN, 28 °C): δ = 22.11 (q, CH₃), 123.83 (s, Tol-*i*-C), 125.83 (d), 127.41 (s), 130.76 (d), 131.67 (d), 131.75 (s, Ph³-*i*-C), 133.16 (d), 133.71 (d), 134.31 (d), 136.97 (d, Ph¹-*p*-C), 143.36 (d, HC=N), 149.87 (s, Tol-*p*-C), 153.05 (s, Ph³-*p*-C), 159.80 (s, C=N).

C₂₁H₁₇Cl₆N₂O₂Sb (663.7) Ber. C 37.96 H 2.56 N 4.22
Gef. C 37.78 H 2.75 N 4.41

3-(4-Chlorphenyl)-1-(2-methylphenyl)-1-phenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1cc): 1.75 g **4cc** ergeben 2.56 g (78%) **1cc** als gelbstichiges Kristallpulver. Umkristallisieren aus Chloroform ergibt grobe blaßgelbe Kristalle, Schmp. 133–134 °C (Zers.). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 2980 cm⁻¹ (w, C–H aliph.), 1900 (m, breit, CNC), 1590 (m), 1490 (w), 1455, 1440, 1395 (m), 1325 (w), 1295 (s). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 2.40 (s, 3H, CH₃), 7.4–8.2 (m, 13H, Ar-H), 9.41 (s, 1H, HC=N). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₃CN, 26 °C): δ = 20.88 (q, CH₃), 123.75 (s, Ph³-*i*-C), 127.61 (s + d), 128.33 (s), 131.01, 131.42, 131.57, 132.75, 132.93, 134.48, 134.74, 137.52 (8 d), 139.23 (s, C–CH₃), 142.19 (d, HC=N), 144.44 (s, Ph³-*p*-C), 157.08 (s, C=N). — FD-MS (CH₃NO₂): *m/z* (%) = 321 (27), 319 (77), 318 (M⁺ des Kations, 100).

C₂₁H₁₇Cl₇NSb (653.3) Ber. C 38.61 H 2.62 N 2.14
Gef. C 38.49 H 2.65 N 2.01

1-tert-Butyl-1,3-diphenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1da): Aus 1.48 g (5.0 mmol) **4da** erhält man 2.35 g **1da** als weißes Pulver. Aus der Mutterlauge kristallisieren nach 3 d bei –20 °C weitere 0.27 g. Gesamtausb. 2.62 g (90%). Umkristallisieren aus Acetonitril/CCl₄ ergibt farblose, leicht grünstichige Kristallblättchen, Schmp. 148 °C (Zers.). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹ (sh, 2990 (s), 2950 (w), 2880 (w), 1910 (s, CNC), 1590 (m, arom.), 1470 (m), 1455 (m), 1445 (m), 1415 (m), 1400 (w), 1370 (w). — ¹H-NMR (CD₃CN, Raumtemp.): δ = 1.61 (s, 9H, CH₃), 7.6–8.2 (m, 10H, Ph), 9.31 (s, 1H, CH=N). — FD-MS (CH₃NO₂): *m/z* (%) = 250 (M⁺ des Kations, 100).

C₁₈H₂₀Cl₆NSb (584.8) Ber. C 36.97 H 3.45 N 2.39
Gef. C 36.53 H 3.50 N 2.44

1-tert-Butyl-3-(4-isopropylphenyl)-1-phenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1db): Aus 1.62 g **4db**. Man erhält eine rosarote Lösung. Nach Zugabe von 90 ml Diethylether fällt ein oranges Öl aus, das nach Rühren und Animpfen kristallisiert. Nach 1 h bei Raumtemp. wird abgefrittet und mit Diethylether bis zur Farblosigkeit gewaschen. Trocknen im Hochvak. ergibt 2.32 g (74%) **1db** als weißes Pulver. Umkristallisieren aus CHCl₃/Et₂O ergibt farblose Kristalle, Schmp. 131–132 °C (Zers.). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 2985 cm⁻¹ (s), 2890 (w, C–H aliph.), 1920 (s, CNC), 1605 (m, arom.), 1478, 1465, 1445, 1410 (m), 1378 (w). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 1.28 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.59 (s, 9H, *t*Bu-CH₃), 3.08 (m, 1H, *i*Pr-CH), 7.5–8.0 (m, 9H, Ar-H), 9.61 (s, 1H, HC=N). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₃NO₂, 26 °C): δ = 23.78 (q, *i*Pr-CH₃), 29.07 (q, *t*Bu-CH₃), 35.92 (d, *i*Pr-CH), 43.28 (s, *t*Bu-C), 122.35 (s, Ph³-*i*-C), 128.84 (s, Ph¹-*i*-C), 130.09, 130.34, 130.98, 133.50 (4 d, Ph¹/Ph³-*o*/m-C), 135.33 d, (Ph¹-*p*-C), 140.83 (d, HC=N), 162.23 (s, Ph³-*p*-C), 167.40 (s, C=N).

C₂₁H₂₆Cl₆NSb (626.9) Ber. C 40.23 H 4.18 N 2.23
Gef. C 39.96 H 4.28 N 2.28

1-tert-Butyl-3-(4-nitrophenyl)-1-phenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1dd): Aus 1.63 g **4dd** erhält man 2.99 g (95%) **1dd** als weißlich-grünstichiges Pulver, Schmp. 120 °C (Zers.). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3120 cm⁻¹, 3090, 3070 (w), 2990 (s), 2960 (sh), 2920, 2880 (vw), 1925 (m, breit, CNC), 1605 (m), 1590 (sh), 1530 (s, NO₂), 1475, 1460, 1440, 1400 (m), 1370 (w), 1360, 1345 (NO₂). — ¹H-NMR (60 MHz,

CD₃CN, Raumtemp.): δ = 1.65 (s, 9H, *t*Bu), 7.6–8.7 (m, 9H, Ar-H), 9.40 (s, HC=N). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₃CN, 0 °C): δ = 28.53 (q, *t*Bu-CH₃), 42.75 (s, *t*Bu-C), 125.81 (d, Ph³-*m*-C), 126.79 (s, Ph¹-*i*-C), 130.16 (s, Ph¹-*m*-C; d, Ph³-*i*-C), 130.44 (d, Ph¹-*o*-C); 133.97 (d, Ph³-*o*-C), 135.35 (d, Ph¹-*p*-C), 139.16 (d, HC=N), 152.92 (s, Ph³-*p*-C), 166.72 (s, C=N). — FD-MS (CH₃NO₂): *m/z* = 295 (M⁺ des Kations).

C₁₈H₁₉Cl₆N₂O₂Sb (629.8) Ber. C 34.33 H 3.04 N 4.45
Gef. C 34.41 H 3.15 N 4.46

1-(α,α -Dimethylbenzyl)-1,3-diphenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1ea): Aus 1.72 g **4ea** erhält man 2.35 g (89%) **1ea** als weißes, rotstichiges Pulver. Umkristallisieren aus Acetonitril/Et₂O ergibt gelbe würfelförmige Kristalle, Schmp. 140 °C (Zers. ab 135 °C). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹ (m), 1885 (s, CNC), 1590 (s, arom. C=C), 1490, 1460, 1450, 1420 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, Raumtemp.): δ = 1.77, 1.87 (2 s, 6H, 2 CH₃), 7.3–8.2 (m, 15H, Ar-H), 9.44 (s, 1H, HC=N). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₃CN, 0 °C)³⁵: δ = 29.06, 29.31 (2 q, 2 CH₃), 49.81 [s, C(CH₃)₂], 124.66 (s, Ph-*i*-C), 125.92 (s, Ph^A-*i*-C), 127.18 (d), 129.15 (d, Ph^B-*p*-C), 130.40, 130.53, 131.55, 131.69, 133.21 (7 d, Ph-*o*-, *m*-, *p*-C), 136.04 (d, Ph^A-*p*-C), 143.12 (s, Ph^B-*i*-C), 143.33 (d, HC=N), 162.79 (s, C=N).

C₂₃H₂₂Cl₆NSb (646.9) Ber. C 42.70 H 3.43 N 2.17
Gef. C 42.50 H 3.49 N 2.08

1-(α,α -Dimethylbenzyl)-3-(4-isopropylphenyl)-1-phenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1eb): Aus 1.93 g **4eb**. Zur Reaktionslösung gibt man unter erneuter Kühlung 60 ml Diethylether. Dabei setzt sich ein gelbes Öl ab, das bei Rühren und Aufwärmen auf Raumtemp. kristallisiert. Danach wird abgefrittet, mit Diethylether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Man erhält 2.96 g (76%) **1eb** · Et₂O als gelbstichiges Pulver. Umkristallisieren aus CHCl₃ ergibt gelbe Rhomben von **1eb** · CHCl₃, Schmp. 131–132 °C (Zers.). Nach Zerreiben und mehrtägigem Trocknen im Hochvak. erhält man lösungsmittelfreies **1eb**. — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹ (m), 2920, 2860 (w), 1895 (s, breit, CNC), 1590 (s), 1485, 1455, 1435, 1405 (m), 1385, 1365, 1305 (w). — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, Raumtemp.): δ = 1.18 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.66, 1.77 (2 s, 6H, 2 CH₃), 3.00 (mc, 1H, *i*Pr-CH), 7.2–7.7 (m, 12H, Ar-H), 7.90 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 9.37 (s, 1H, HC=N). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₃CN, 25 °C)³⁵: δ = 23.44 (q, *i*Pr-CH₃), 29.01, 29.30 (2 q, 2 CH₃), 35.20 (d, *i*Pr-CH), 49.73 [s, C(CH₃)₂], 78.77 (d, CHCl₃), 121.75 (s, Ph^C-*i*-C), 126.18 (d, Ph^A-*i*-C), 126.97 (d), 128.98 (d, Ph^B-*p*-C), 129.81 (d), 130.25 (d), 130.33 (d), 131.19 (d), 133.30 (d), 135.63 (d, Ph^A-*p*-C), 142.74 (s, Ph^B-*i*-C; d, HC=N), 161.48 (s, Ph^C-*p*-C), 163.07 (s, C=N). — FD-MS (CH₃NO₂): *m/z* = 354 (M⁺ des Kations).

C₂₆H₂₈Cl₆NSb (689.0) Ber. C 45.33 H 4.10 N 2.03
Gef. C 44.90 H 4.02 N 1.83

3-(4-Chlorphenyl)-1-(α,α -dimethylbenzyl)-1-phenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1ec): Aus 1.89 g **4ec** erhält man 2.81 g (82%) **1ec** als weißes Pulver, Schmp. 141–142 °C. — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹ (w), 2990 (m), 2940 (w), 1900 (s, breit, CNC), 1585 (s), 1550 (w), 1490, 1460, 1440 (m), 1395 (s), 1375 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, Raumtemp.): δ = 1.79, 1.89 (2 s, 6H, 2 CH₃), 7.2–8.2 (m, 14H, Aryl-H), 9.47 (s, 1H, HC=N). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₃CN, 0 °C)³⁵: δ = 29.03, 29.17 (2 q, 2 CH₃), 49.83 [s, C(CH₃)₂], 123.48 (s, Ph^C-*i*-C), 125.68 (s, Ph^A-*i*-C), 127.17 (d), 129.17 (d, Ph^B-*i*-C), 130.38 (d), 130.52 (d), 131.76 (d), 131.86 (d), 134.65 (d), 136.20 (d, Ph^A-*p*-C), 142.42 (d, HC=N), 143.15 (s, Ph^B-*i*-C), 144.59 (s, Ph^C-*p*-C), 163.05 (s, C=N). — FD-MS (CH₃NO₂, 150 °C): *m/z* = 346 (M⁺ des Kations, Isotopenmuster für Cl).

C₂₃H₂₁Cl₇NSb (681.4) Ber. C 40.54 H 3.11 N 2.06
Gef. C 40.27 H 3.10 N 2.28

1-(α,α -Dimethylbenzyl)-3-(4-nitrophenyl)-1-phenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1ed): Aus 1.94 g **4ed** erhält man 3.30 g (95%) einer beigen zusammengebackenen Masse, die neben **1ed** schon ca. 75% Isochinoliniumsalz **8** · HSbCl₆ enthält. — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3110 cm⁻¹ (w), 2970 (m), 1895 (m, CNC), 1730, 1710 (w), 1590 (m), 1525 (s, NO₂), 1490, 1460, 1440, 1390, 1350, 1340, 1325, 1260 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, Raumtemp.): δ = 1.77, 1.88 (2 s, 2 CH₃), 6.55 (s, Isoch.-CH), 6.8–8.7 (m, Ar-H), 9.58 (s, HC=N).

C₂₃H₂₁Cl₆N₂O₂Sb (691.9) Ber. C 39.93 H 3.06 N 4.05
Gef. C 39.89 H 3.30 N 4.15

1,3-Diphenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1g): Aus 1.30 g **4g**¹⁶⁾ erhält man 2.3 g (87%) **1g** (Lit.⁷⁾ 76%) als gelbstichiges Pulver. Umkristallisieren aus Acetonitril ergibt gelbstichige Kristalle, Schmp. 187°C (Zers.) (Lit.⁷⁾ 201–202°C, Zers.). — IR- und ¹H-NMR-Spektren sind in Übereinstimmung mit publizierten Daten⁷⁾.

1,3-Bis(4-methylphenyl)-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1h): Aus 1.27 g **4h** erhält man 2.2 g (79%) **1h** als hellgelbes Kristallpulver, Schmp. 161–162°C (Zers.). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 2995 cm⁻¹ (w, C–H aliph.), 1915 (s, CNC), 1600 (s, arom.), 1440, 1410 (w), 1360 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, Raumtemp.): δ = 2.37 (s, 6H, *p*-CH₃), 7.54, 7.79 (2 d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 8H, Ar-H), 9.28 (s, 2H, HC=N). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₃CN, 25°C): δ = 22.28 (*p*-CH₃), 121.77 (C₆H₄-*p*-C), 131.91 (C₆H₄-*m*-C), 133.21 (C₆H₄-*o*-C), 144.28 (C=N), 150.91 (C₆H₄-*i*-C). — FD-MS (CH₃NO₂): *m/z* (%) = 222 (M⁺ des Kations).

C₁₆H₁₆Cl₆NSb (556.8) Ber. C 34.52 H 2.90 N 2.51
Gef. C 34.23 H 2.98 N 2.68

1,3-Bis(4-chlorphenyl)-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1i): Aus 1.47 g **4i**. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhält 3.2 g hellgelbes Pulver. Umkristallisieren aus siedendem Nitromethan ergibt 1.5 g (50%) **1i** als hellgelbe Rhomben, Schmp. 193°C (Zers., Braunfärbung ab ca. 180°C). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 2990 cm⁻¹ (w), 1940 (s, CNC), 1595 (s), 1495, 1470 (w), 1420, 1405 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃NO₂, Raumtemp.): δ = 6.94, 7.24 (2 d, ³J_{HH} = 9.6 Hz, 8H, Ar-H), 9.43 (s, 2H, HC=N). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₃NO₂, 81°C): δ = 123.93 (C₆H₄-*i*-C), 132.43 (C₆H₄-*m*-C), 135.42 (C₆H₄-*o*-C), 144.94 (breit, C=N), 146.41 (C₆H₄-*p*-C). — FD-MS (CH₃NO₂): *m/z* (%) = 268 (20), 263 (100, M⁺ des Kations, Isotopenmuster für Cl₂), 261 (34).

C₁₄H₁₀Cl₈NSb (597.6) Ber. C 28.14 H 1.69 N 2.34
Gef. C 28.15 H 1.75 N 2.51

1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1j): Aus 1.43 g **4j**. Es entsteht eine rote Lösung, aus der das Salz mit 8 ml Diethylether gefällt wird. Nach kurzem Rühren bei Raumtemp. wird abgefrittet, zweimal mit je 5 ml CHCl₃/Et₂O (2:1) gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet. Man erhält 1.99 g (68%) **1j** als orangegelbes Kristallpulver, Schmp. 100°C (Zers.). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 2970 cm⁻¹, 2930 (w), 2840 (w, OCH₃), 1890 (m, breit, CNC), 1690, 1660, 1640, 1625 (w), 1585 (s, arom.), 1565 (sh), 1505 (s), 1465, 1455, 1450, 1430, 1420 (m), 1365, 1300 (m), 1265 (s, breit). — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, Raumtemp.): δ = 3.98 (s, 6H, OCH₃), 7.20, 7.89 (2 d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 8H, Ar-H), 9.14 (s, 2H, HC=N). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₃CN, 24°C): δ = 57.07 (OCH₃), 96.60 (Ar-*i*-C), 117.05 (Ar-*m*-C), 135.90 (Ar-*o*-C), 144.55 (HC=N), 168.31 (Ar-*p*-C) (Zuordnung mit Hilfe eines DEPT-D90-Spektrums). — FD-MS (CH₃NO₂): *m/z* (%) = 254 (M⁺ des Kations).

C₁₆H₁₆Cl₆NO₂Sb (588.8) Ber. C 32.64 H 2.74 N 2.38
Gef. C 32.61 H 2.79 N 2.31

1,3-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1k): 2.14 g 1,3,5-Tris[4-(dimethylamino)phenyl]-2,4-diazal-1,4-pentadien (**7e**)³⁶⁾ werden in 25 ml CH₂Cl₂ gelöst. Antimon(V)-chlorid wird bei –60 bis –70°C zugegeben und das Acetylchlorid in 20 ml CH₂Cl₂ zugetropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird abgefrittet, mit 10 ml CH₂Cl₂ gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 2.45 g (80%) **1k** als schwarzgrünes, sehr schwerlösliches Pulver, Schmp. 170°C (Zers.). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 1730 cm⁻¹ (w), 1605 (s), 1560, 1520 (w), 1490 (m), 1450, 1375, 1345, 1300, 1240 (s). — UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 659.5 nm (5.08). — FD-MS (CH₃NO₂): *m/z* (%) = 280 (M⁺ des Kations).

C₁₈H₂₂Cl₆N₃Sb (614.9) Ber. C 35.16 H 3.16 N 6.83
Gef. C 34.96 H 3.68 N 7.20

Weitere Acylspaltungsversuche

Umsetzung von N-(Diphenylmethyl)methoxymethylamin (11a) mit Acetylchlorid und SbCl₅: 0.65 ml (5.0 mmol) SbCl₅ und 0.36 ml (5.0 mmol) Acetylchlorid werden bei –60°C in Chloroform gelöst. Es bildet sich eine weiße Suspension von Acetylium-hexachloroantimonat. Unter Rühren und weiterer Kühlung tropft man eine Lösung von 1.13 g (5.0 mmol) von **11a**¹¹⁾ in 20 ml Chloroform zu. Die entstandene gelbe Suspension färbt sich beim Aufwärmen auf Raumtemp. orangerot. Nach 1 h Rühren wird abgefrittet und im Feinvakuum getrocknet. Man erhält 2.42 g rosarotes Pulver. Umkristallisieren aus 1,2-Dichlorethan ergibt 0.77 g (26%) **12a** · 1/4 C₂H₄Cl₂ als orange Kristalle, Schmp. 142–144°C (Zers. ab 130°C). — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3295 cm⁻¹ (s, NH), 3070 (vw, C–H arom.), 2960, 2940 (w, C–H aliph.), 2845 (w, OCH₃), 1600 (sh), 1580 (s, C=N), 1565 (s), 1500, 1470, 1455, 1445, 1380, 1330, 1300 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, Raumtemp.): δ = 3.61 (s, 3H, OCH₃), 3.81 (s, 1,2-Dichlorethan), 5.10 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2H, CH₂), 7.6–8.1 (m, 10H, Ph), 11.2 (sehr breit, 1H, NH).

Umsetzung von N-(Diphenylmethyl)-2-methoxyglycin-ethyl-ester (11b) mit Acetylchlorid und SbCl₅: Eine Lösung von 1.93 g (6.50 mmol) **11b**²³⁾ in 20 ml CHCl₃ wird bei –60°C mit 0.83 ml (6.50 mmol) SbCl₅ versetzt. Danach tropft man 0.46 ml (6.50 mmol) Acetylchlorid zu. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. entsteht ein gelber Niederschlag, der nach 1 h Rühren abfiltriert, mit CHCl₃ gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Umkristallisieren aus 1,2-Dichlorethan ergibt 0.65 g farblose Kristalle, Einengen der Mutterlauge ergibt weitere 0.21 g **12b** · HSbCl₆ mit ca. 1/8 mol 1,2-Dichlorethan. Schmp. 154–155°C, Ausb. 0.86 g (21%). Zerreiben und Trocknen im Hochvak. bei 60°C ergibt analysenreines **12b**. — IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3220 cm⁻¹ (m), 3160 (sh, NH), 3060 (m, C–H arom.), 2980 (m), 2950, 2930, 2850 (w, C–H aliph.), 1755 (s, C=O), 1600 (s, breit, C=N), 1485 (w), 1450 (s), 1435 (m), 1420, 1390, 1365 (w), 1345, 1330 (s). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 1.35 (t, 3H, CH₂CH₃), 3.60 (s, 3H, OCH₃), 4.39 (q, 2H, CH₂CH₃), 5.54 (s, 1H, CH), 7.5–8.2 (m, 10H, Ph), 11.2 (breit, 1H, NH). — FD-MS (CH₃NO₂): *m/z* (%) = 447 (12), 298 (100, M⁺ des Kations), 64 (2).

C₁₈H₂₀Cl₆NO₃Sb (632.8) Ber. C 34.16 H 3.19 N 2.21
Gef. C 33.95 H 3.31 N 2.44

CAS-Registry-Nummern

1aa: 76058-05-4 / **1ad**: 106292-23-3 / **1ae**: 106292-15-3 / **1bd**: 119208-29-6 / **1cc**: 119208-31-0 / **1da**: 119208-33-2 / **1db**: 119208-35-4 / **1dd**: 119208-37-6 / **1ea**: 119208-39-8 / **1eb**: 119208-41-2 / **1ec**: 119208-43-4 / **1ed**: 119208-45-6 / **1g**: 76058-07-6 / **1h**: 119208-47-8 / **1i**: 119208-49-0 / **1j**: 119208-51-4 / **1k**: 119208-53-6 / **2a**: 1013-88-3 / **2b**: 22632-90-2 / **2c**: 22627-00-5 / **2d**: 33611-54-0 / **2e**: 119208-71-8 / **2f**: 41839-61-6 / **2g**: 29097-52-7 / **3a**: 35364-99-9 / **3b**: 119208-72-9 / **3c**: 56377-71-0 / **3d**: 56377-72-1 / **3e**: 64610-11-3 / **4aa**: 119208-54-7 / **4ad**: 119208-55-8 / **4ae**: 119208-56-9 /

4bd: 119208-57-0 / **4ca**: 119208-73-0 / **4cc**: 119208-58-1 / **4da**: 119208-59-2 / **4db**: 119208-60-5 / **4dc**: 119208-74-1 / **4dd**: 119208-61-6 / **4ea**: 119208-62-7 / **4eb**: 119208-63-8 / **4ec**: 119208-64-9 / **4ed**: 119208-65-0 / **4fa**: 119208-75-2 / **4fc**: 119208-76-3 / **4fd**: 119208-77-4 / **4g**: 119208-66-1 / **4h**: 119208-67-2 / **4i**: 119208-68-3 / **4j**: 119208-69-4 / **5**: 119208-78-5 / **6**: 56796-44-2 / **7b**: 119208-79-6 / **7c**: 73311-47-4 / **7d**: 119208-80-9 / **7e**: 119208-70-7 / **11a**: 67174-38-3 / **11b**: 97612-03-8 / **12a**: 119208-81-0 / **12b**: 119208-82-1 / Benzonitril: 100-47-0 / *o*-Bromtoluol: 95-46-5 / Pivalonitril: 630-18-2 / Brombenzol: 108-86-1 / Dimethylphenylacetoneitril: 1195-98-8 / 1-Bromnaphthalin: 90-11-9 / 4-Isopropylbenzaldehyd-dimethylacetal: 67785-72-2 / 4-Chlorbenzaldehyd-dimethylacetal: 3395-81-1 / 4-Nitrobenzaldehyd-dimethylacetal: 881-67-4 / 4-Methoxybenzaldehyd-dimethylacetal: 2186-92-7 / Antimon(V)-chlorid: 7647-18-9

- ¹¹ Z. B.: M. Al-Talib, I. Jibril, J. C. Jochims, G. Huttner, *Tetrahedron* **41** (1985) 527; H. Frey, A. Mehlhorn, K. Rühlmann, *ibid.* **43** (1987) 2945.
- ¹² M. Al-Talib, I. Jibril, E.-U. Würthwein, J. C. Jochims, G. Huttner, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3365.
- ¹³ E.-U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 2971.
- ¹⁴ R. Weidner, *Dissertation*, Univ. Erlangen-Nürnberg, 1988.
- ¹⁵ B. Samuel, K. Wade, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1742.
- ¹⁶ D. H. R. Barton, R. D. Bracho, A. A. L. Gunatilaka, D. A. Widdowson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 579; M. T. Reetz, W. Stephan, W. F. Maier, *Synth. Commun.* **10** (1980) 867.
- ¹⁷ E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* **93** (1981) 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 99.
- ¹⁸ M. Al-Talib, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3222; A. Hamed, E. Müller, J. C. Jochims, *Tetrahedron* **42** (1986) 6645.
- ¹⁹ E.-U. Würthwein, R. Kupfer, S. Meier, M. Krestel, R. Allmann, *Chem. Ber.* **121** (1988) 591, und dort zitierte Literatur.
- ²⁰ A. Padwa, *Chem. Rev.* **1977**, 37; A. Padwa, M. Smolanoff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 342; P. G. Gassman, I. Nishiguchi, H.-a. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1600; J.-P. Anselme, W. Fischer, N. Koga, *Tetrahedron* **25** (1969) 89.
- ²¹ H. Böhme, A. Ingendoh, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 381; A. Ingendoh, *Dissertation*, Universität Marburg, 1977.
- ²² P. L. Pickard, T. L. Tolbert, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 4886; P. L. Pickard, T. L. Tolbert, *Org. Synth.* **44** (1964) 51.
- ²³ ^{13a} F. Straus, H. Heinze, *Liebigs Ann. Chem.* **493** (1932) 191. — ^{13b} F. Straus, H.-J. Weber, *Liebigs Ann. Chem.* **498** (1932) 101.

- ¹⁴ B. Samuel, R. Snaith, C. Summerford, K. Wade, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2019.
- ¹⁵ Wir danken Herrn Dipl.-Chem. M. Bremer, Institut für organische Chemie der Universität Erlangen, für die Kristallstrukturuntersuchung; R. Weidner, M. Bremer, E.-U. Würthwein, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁶ D. H. Hunter, S. K. Sim, *Can. J. Chem.* **50** (1972) 669.
- ¹⁷ D. Y. Curtin, E. J. Grubbs, C. G. McCarty, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 2775.
- ¹⁸ H. Meerwein, H. Maier-Hüser, *J. Prakt. Chem.* **134** (1932) 51.
- ¹⁹ H. W. Post, *J. Org. Chem.* **1** (1937) 231.
- ²⁰ H. Böhme, K. Hartke, *Chem. Ber.* **93** (1960) 1305; H. Böhme und M. Haake in *Iminium Salts in Organic Chemistry* (H. Böhme, H. G. Viehe, Hrsg.), Part 1, S. 107ff., Wiley, New York 1976.
- ²¹ R. Weidner, G. Maas, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.*, im Druck.
- ²² M. Al-Talib, I. Jibril, J. C. Jochims, G. Huttner, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3211; M. Al-Talib, J. C. Jochims, *ibid.* **117** (1984) 3222.
- ²³ M. J. O'Donnell, R. L. Polt, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 2663; M. J. O'Donnell, W. D. Bennett, R. L. Polt, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 695.
- ²⁴ G. R. Krow, C. Pyun, C. Leitz, J. Marakowski, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 2449; W. N. Speckamp, H. Hiemstra, *Tetrahedron* **41** (1985) 4367.
- ²⁵ G. A. Olah, P. Kreienbühl, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 4756; G. A. Olah, D. J. Donovan, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 860.
- ²⁶ H. Böhme, G. Braun, A. Ingendoh, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 717.
- ²⁷ M. Al-Talib, I. Jibril, G. Huttner, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1876.
- ²⁸ C. N. R. Rao, R. Venkataraghavan, *Can. J. Chem.* **39** (1961) 1757.
- ²⁹ C. Moureau, G. Mignonac, *C. R. Acad. Sci.* **156** (1913) 1801.
- ³⁰ H. Kwart, P. A. Silver, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 3019.
- ³¹ L. Gattermann, *Liebigs Ann. Chem.* **347** (1906) 347, insbesondere S. 365.
- ³² Y. Ogata, K. Kawasaki, N. Okumura, *J. Org. Chem.* **29** (1962) 1985.
- ³³ Cahours, *Liebigs Ann. Chem.* **56** (1845) 309.
- ³⁴ E. Müller, J. C. Jochims, *Synthesis* **1986**, 465.
- ³⁵ Bei der Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale werden die Phenylsubstituenten der Verbindungen **1ca**–**1ed** wie folgt bezeichnet: 1-Phenyl: Ph^A; 1-Benzyl: Ph^B; 3-Phenyl: Ph^C.
- ³⁶ F. Sachs, P. Steinert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37** (1904) 1733.