

1,1,3,3-Tetraalkoxy-2-azaallylium-Salze: Darstellung und stereochemische Eigenschaften

Rainer Kupfer, Stefan Meier und Ernst-Ulrich Würthwein*

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

Eingegangen am 2. April 1992

Key Words: 2-Azapropenylium salts / 2-Azaallenium salts / 2-Azaallylium salts / Carbamates, *N*-(dialkoxymethylene) / Calculations, *ab initio*

1,1,3,3-Tetraalkoxy-2-azaallylium Salts: Synthesis and Stereochemical Properties

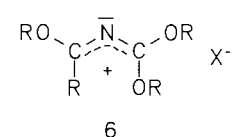
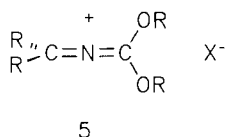
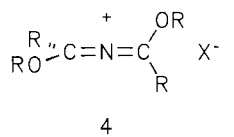
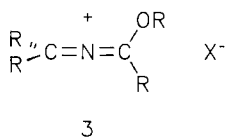
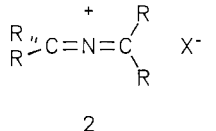
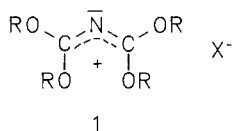
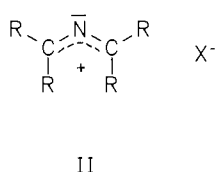
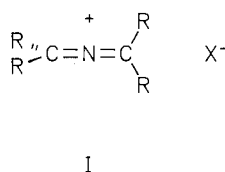
The title salts **1** were synthesized in satisfactory yield by regioselective alkylation at the carboxyl oxygen atom of *N*-(dialkoxymethylene)carbamates **7** with oxonium salts **8**. According to IR, ¹H- and ¹³C-NMR spectra, in solution a bent 2-azaallyl cation structure is strongly favored over a linear cumulenonic form. Dynamic NMR spectra indicate a barrier of ca. 11.7 kcal/mol between these two valence isomers. – Quantum mechanical calculations (*ab initio* 3-21G optimizations) on the model compound 1,1,3,3-tetrahydroxy-2-azaallylium (**9**) con-

firm the 2-azaallyl structure as the global minimum on the energy hyperface. 2-Azaallenium structures are calculated to be ca. 20 kcal/mol higher in energy. The conformations of the hydroxy groups depend on the C–N–C bond angle. The best isomeric *N*-protonated *N*-(dialkoxymethylene)carbamate **10a** is predicted to be favored by ca. 3 kcal/mol over the energy lowest 2-azaallylium structure **9a**.

Azapropenylium-Salze zeigen in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster eine ungewöhnliche Strukturvielfalt, die von linear-orthogonalen Kumulenstrukturen **I** (2-Azaallenium-Salze) bis hin zu gewinkelt-planaren Allylstrukturen **II** (2-Azaallylium-Salze) reicht. In dieser Arbeit teilen wir die

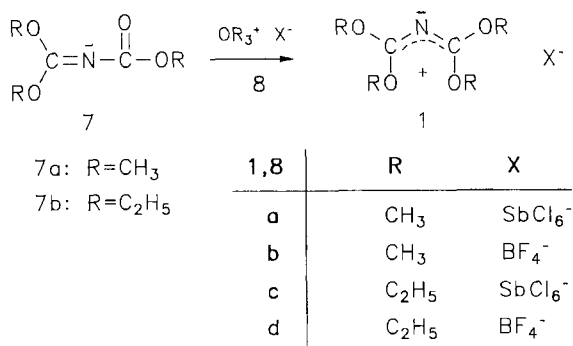
Synthese sowie die strukturellen und dynamischen Eigenschaften von Tetraalkoxy-substituierten 2-Azapropenylium-Salzen **1** mit; früher haben wir im Rahmen einer systematischen Untersuchung von Substituenteneffekten auf die Struktur von 2-Azapropenylium-Ionen^[1] über die Darstellung und Struktureigenschaften von aliphatisch- und aromatisch substituierten (**2**)^[2], Mono- (**3**)^[3], Di- (**4**, **5**)^[4,5] und Trialkoxy-2-azapropenylium-Salzen (**6**)^[6] berichtet.

Dabei stellte sich heraus, daß 2-Azapropenylium-Ionen mit keiner oder nur einer Alkoxygruppe als Substituent (**2**, **3**) die lineare, kumulenische 2-Azaallenium-Struktur **I** bevorzugen^[2,3]. Dialkoxy-2-azapropenylium-Ionen **4**, **5**^[4,5] erwiesen sich als extrem strukturflexibel, wobei nach Aussage der IR-Spektren in Lösung zahlreiche Konformere mit unterschiedlichen C–N–C-Bindungswinkeln und Torsionswinkeln vorliegen; der Vergleich von Suspensions- und Lösungsspektren sprach für eine geringfügige Bevorzugung allenartiger Grundzustandsstrukturen. Kristallstrukturanalysen ergaben Festkörperstrukturen mit C–N–C-Bindungswinkeln von 133.0 bzw. 149.8(5)°. Trialkoxy-2-azapropenylium-Ionen **6** schließlich sind eindeutig als substituierte 2-Azaallyl-Kationen mit sp²-hybridisiertem Stickstoffatom und (möglichst) planarem Gerüst zu klassifizieren^[6]. Vereinfachend kann diese strukturelle Variabilität als Konsequenz eines elektronischen Wechselspiels zwischen dem zentralen C–N–C-System und den peripheren, als Elektronendonoren wirkenden Alkoxygruppen beschrieben werden, wobei erst bei Anwesenheit von mehr als zwei Alkoxygruppen ein sp²-hybridisiertes Stickstoffatom mit einem nicht an der Konjugation beteiligten freien Elektronenpaar energetisch konkurrenzfähig wird.



In der Reihe der Alkoxy-substituierten 2-Azaprophenylium-Salze stand bisher eine ausführliche Untersuchung der 1,1,3,3-Tetraalkoxy-Salze **1** noch aus. Anders als in unseren vorangegangenen Arbeiten können wir hier nicht die Ergebnisse von Kristallstrukturanalysen mitteilen, da es uns bisher nicht gelang, geeignete Einkristalle zu züchten. Informationen zur Struktur in Lösung wurden wiederum durch IR- und NMR-Messungen gewonnen; die Gasphasendynamik dieser Teilchen wurde mit Hilfe von Ab-initio-Modellrechnungen simuliert. In Fortsetzung der früher beobachteten strukturellen Trends erwarteten wir für diese Salze weitgehend planare Strukturen mit stark gewinkelter 2-Azaallylkation-Einheit.

Tetraalkoxy-2-azaprophenylium-Salze **1** verfügen über zwei Kohlenstoffatome mit der Oxidationszahl der Kohlensäure und sind somit die höchst oxidierten Derivate dieser Substanzklasse. Sie können auch als Acetale des bislang noch unbekanntes Ions $O=C=N=C=O^+$ angesehen werden, das isoelektronisch zu Kohlenstoffsuboxid ist. Dementsprechend sind interessante präparative Anwendungsmöglichkeiten dieser Salze zu erwarten.



Die Darstellung der noch nicht beschriebenen Salze **1** orientiert sich an unseren Synthesen der Salze **3–6**, die auf der Alkylierung geeigneter Amid-Vorstufen mit Hilfe von Triälyloxonium-Salzen beruhen. *N*-Carboxyimidokohlensäureester **7** [*N*-(Dialkoxymethylen)carbamidsäureester], über deren Darstellung und strukturelle sowie dynamische Eigenschaften wir berichtet haben^[7], werden durch Oxonium-Salze **8** in 1,2-Dichlorethan oder Dichlormethan glatt am Sauerstoffatom der Carboxylgruppe alkyliert, worauf vor allem die in den NMR-Spektren (s. u.) erkennbare hohe Symmetrie hindeutet. Die Hexachloroantimonate fallen als farblose Kristalle (59–71%) an, die trotz zahlreicher Umkristallisationsversuche aus verschiedenen Lösungsmitteln für eine Kristallstrukturanalyse ungeeignet waren. Bei den Tetrafluoroboraten handelt es sich um farblose Öle, die nicht zur Kristallisation gebracht werden können. *N*-Alkylierungsprodukte, die wir gelegentlich bei analogen Umsetzungen mit anderen *N*-Methylencarbamidsäurederivaten beobachteten^[5], treten hier nicht auf.

Die Alkylierung von *N*-(Phenoxycarbonyl)imidokohlensäure-diphenylester^[7] mit Triäthylloxonium-hexachloroantimonat (**8c**) gelingt nicht; man erhält ein schwarzes, teeriges Reaktionsgemisch, aus dem keine Produkte isoliert werden konnten^[8].

Spektroskopische Eigenschaften

In den IR-Spektren von Dichlormethanolösungen der Salze **1** findet man die breiten, strukturierten C–N–C-Gerüstschwingungsbanden bei vergleichsweise kleinen Wellenzahlen (**1a, b**: 1570, **1c**: 1555, **1d**: 1565 cm⁻¹); sie sind als Indiz für eine allylische Grundzustandsstruktur mit niedriger C–N-Bindungsordnung zu werten. Die Bandenlagen sind nur wenig lösungsmittelabhängig: Bei **1c** findet man die C–N–C-Bande einer Nujol-Kristallsuspension bei 1565 cm⁻¹.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **1c** beobachtet man bei Raumtemperatur in CD₂Cl₂ nur einen einzigen Signalsatz für die vier Ethoxygruppen. Beim Abkühlen auf –78°C koalesziert das Methylenquartett, bei noch tieferen Temperaturen (z. B. –102°C) spalten die Signale zu zwei überlagerten, intensitätsgleichen, verbreiterten Quartetts auf; gleichzeitig erhält man auch zwei Triplets für die Ethoxy-Methylgruppen.

In den ¹³C-NMR-Spektren von **1c** findet man analog bei Raumtemperatur nur den Signalsatz für eine Ethoxygruppe und eine Resonanz bei δ ca. 164, die den C=N=C-Kohlenstoffatomen zugeordnet wird. Beim Abkühlen einer Probe von **1c** auf –95°C spaltet das Methylen-Signal in zwei Signale gleicher Intensität auf.

Tieftemperatur-¹H- und ¹³C-NMR-Spektren belegen also eindeutig, daß im Grundzustand eine niedrigere Symmetrie vorliegen muß als *D*_{2d} (Tetraalkoxy-2-azaallenium **I**); wir nehmen eine gewinkelte 2-Azaallyl-Kationstruktur **II** für den Grundzustand an, wobei die Spektren keine Aussage darüber zulassen, ob es sich dabei um ideal planare Moleküle (*C*_{2v}-Symmetrie) oder um rasch äquilibrierende, chirale, geringfügig verdrehte Molekülgerüste (*C*₂) handelt. Bei höheren Temperaturen (z. B. Raumtemperatur) sind offensichtlich auch lineare Konformationen mit vier äquivalenten Ethoxygruppen populiert, so daß es zu einem raschen Austausch aller Ethoxysignale und somit zu den beobachteten ¹³C-NMR-Spektren mit nur drei Signalgruppen kommen kann.

Aus der Koaleszenztemperatur (*T*_c = –60°C) und der Signalaufspaltung bei –95°C läßt sich eine Aktivierungsbarriere von Δ*G*[‡] = 10.4 kcal/mol für die Äquilibrierung der Ethoxygruppen abschätzen^[9]. In Übereinstimmung mit unseren Erwartungen und den Beobachtungen an den Trialkoxy-2-azaprophenylium-Ionen **6** handelt es sich bei **1** also um Tetraalkoxy-2-azaallylium-Salze, die nur bei höherer Temperatur unter C–N–C-Linearisierung 2-Azaallenium-Strukturen annehmen.

Quantenmechanische Berechnungen

Zur Interpretation und Verallgemeinerung der experimentellen Resultate haben wir wie früher quantenmechanische Modellrechnungen zur Simulation des statischen und dynamischen Verhaltens der Kationen von **1** in der Gasphase durchgeführt. Wir verwenden wiederum den Ab-initio-3-21G-Basissatz des GAUSSIAN-82-Programmpaketes^[10]. Aus Rechenzeitgründen wurden alle Alkylgruppen durch Wasserstoffatome ersetzt. Die folgende Diskussion be-

zieht sich also auf die experimentell wohl kaum zugänglichen 1,1,3,3-Tetrahydroxy-2-azapropenylium-Konformeren **9** (Abb. 1). Strukturen, bei denen auf Grund von Wasserstoffbrücken besondere Stabilisierung zu erwarten war, fanden keine Berücksichtigung, da sie nicht als Modelle für die Verbindungen **1** in Frage kommen.

In guter Übereinstimmung mit den spektroskopischen Befunden kommt nach den Berechnungen dem energieärmsten Konformer der Topologie $(\text{HO})_2\text{C}-\text{N}-\text{C}(\text{OH})_2^+$ eine gewinkelte 2-Azaallyl-Kationstruktur **9a** mit C_2 -Symmetrie zu ($E_{\text{tot}} = -429.33581$ a. u., $E_{\text{rel}} = 0.00$ kcal/mol), wobei die Abweichungen von der Ebene (C_{2v}) nur sehr klein sind (Torsionswinkel $\text{H}-\text{O}-\text{C}-\text{N}$: 4.34 und 185.25°) und wahrscheinlich durch abstoßende Wechselwirkungen zwischen den beiden *endo*-ständigen Sauerstoffatomen verursacht werden. Eine Berechnung unter Symmetrierestriktion auf die Punktgruppe C_{2v} ergibt eine Struktur gleicher Totalenergie wie **9a**, die nach der Frequenzanalyse einem Übergangszustand mit einer sehr kleinen imaginären Frequenz (-1.30 cm^{-1}) entspricht. Die Energiehyperfläche ist in diesem Bereich also sehr flach, und das System schwingt rasch um die planare Lage. Die *s-cis/s-trans*-Konformationen der Hydroxyfunktionen entsprechen denjenigen, die schon früher auf Grund von Dipol- und Hyperkonjugations-Argumenten als besonders günstig erkannt worden waren^[6,11]. Auch bei Imidokohlensäure und ihrem *N*-Protonierungs-

produkt^[12] ist eine solche *s-cis/s-trans*-Konformation am energieärmsten. Bei Kohlensäure hingegen hat die *s-cis/s-cis*-Form das niedrigste Dipolmoment und die günstigste relative Energie^[12,13]. Wie **9a** weicht auch Konformation **9b** der planaren Lage (Übergangszustand) aus und bildet eine energiereiche, verdrillte, lokale Minimumstruktur mit C_1 -Symmetrie aus. Die C_{2v} -Struktur **9c** mit ihrer hohen relativen Energie ist ein Übergangszustand und geht ohne weitere Zwischenstufe in die Kumulenform **9d** über.

Um ca. 20 kcal/mol energiereicher als die günstigste Allylform **9a** sind die Tetrahydroxy-2-azaallenium-Strukturen mit den Punktgruppen D_{2d} (**9d, f**) bzw. C_{2v} (**9e**). Sie entsprechen nach der Frequenzanalyse lokalen Minima auf der Energiehyperfläche.

Als günstigste 2-Azaallenium-Konformation sollte man eine C_2 -Struktur mit *syn,anti*-konfigurierten OH-Gruppen (entsprechend **9a**) erwarten, doch eine solche Form entspricht keinem stationären Punkt auf der Energiehyperfläche und geht bei der Optimierung in **9a** über.

Ausgehend von **9a** wurde durch schrittweise Vergrößerung des $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ -Bindungswinkels bei ansonsten vollständiger Geometrieoptimierung der Weg mit dem geringsten Energieaufwand zur Linearisierung der $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ -Einheit ermittelt. Abb. 2 zeigt den berechneten Energieverlauf und faßt auch die entsprechenden Ergebnisse unserer früheren Untersuchungen zusammen. Wie erwartet zeigt das

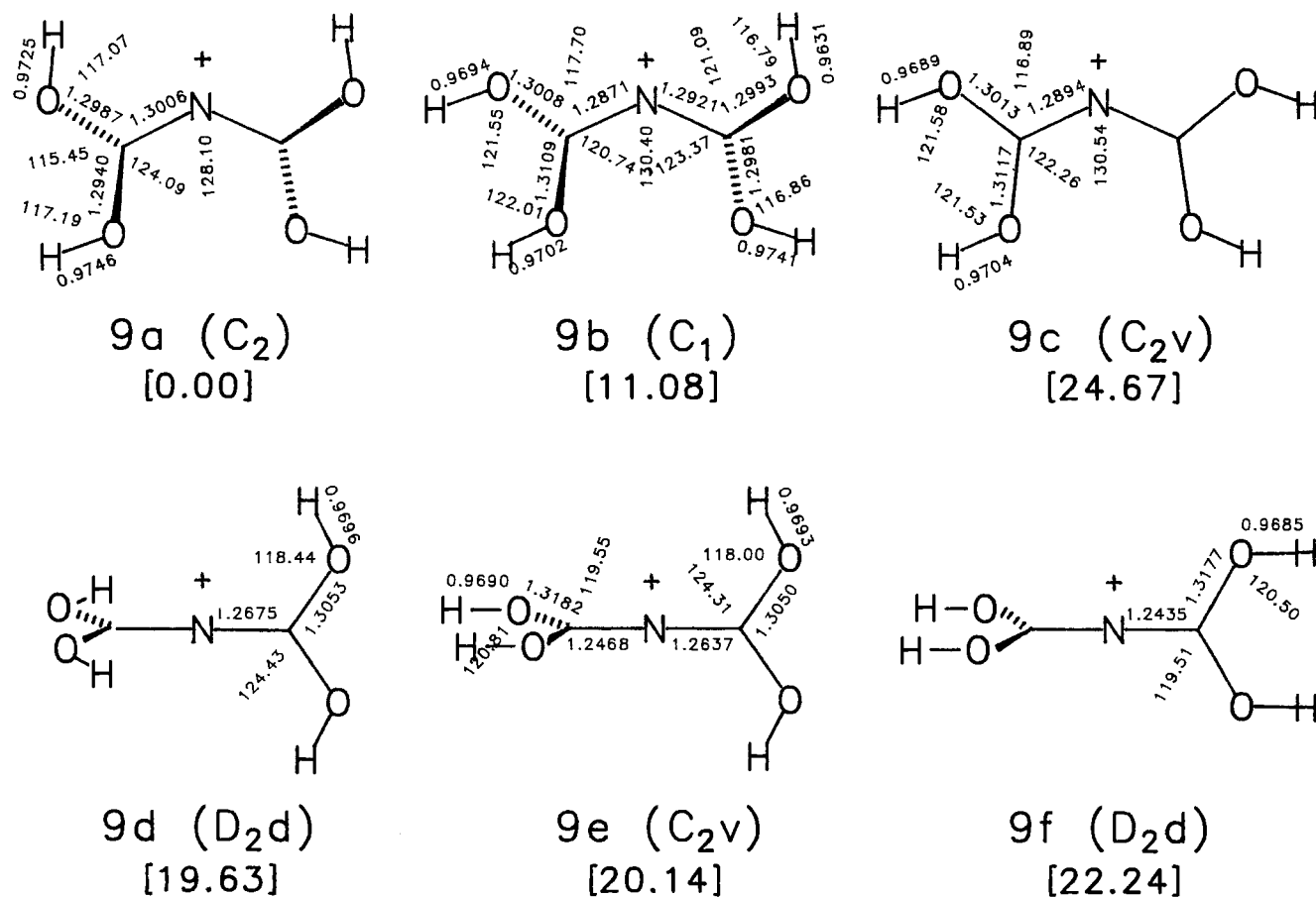


Abb. 1. Ab-initio-optimierte Strukturen der Konformeren **9a–f** des 1,1,3,3-Tetrahydroxy-2-azapropenylium-Ions ($\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_4^+$). Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [$^\circ$] und relative Energien (E_{rel}) [kcal/mol] (3-21G//3-21G-Ab-initio-Ergebnisse)

System mit vier Hydroxygruppen die deutlichste Bevorzugung der gewinkelten 2-Azaallyl-Grundzustandsstruktur. Sehr anschaulich wird aus Abb. 2 auch die ausgeprägte Abhängigkeit der 2-Azapropenylium-Strukturen von der Anzahl und Position der Hydroxysubstituenten, die für die entsprechenden Alkoxyderivate auch die experimentelle Erforschung der Energiehyperfläche in einen ungewöhnlich weiten Bereich ermöglicht hat.

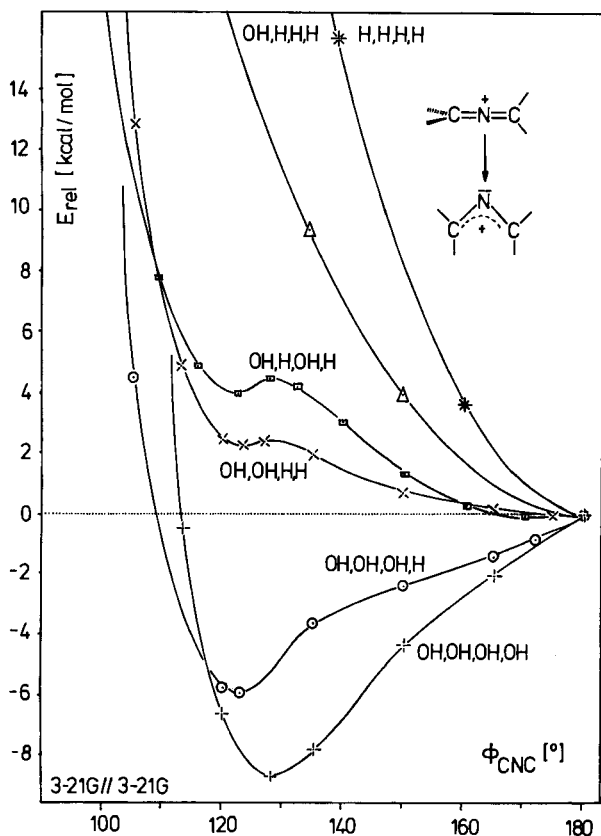


Abb. 2. Querschnitt durch die Energiehyperfläche der Umwandlung des 1,1,3,3-Tetrahydroxy-2-azaallyl-Kations **9a** in das entsprechende 1,1,3,3-Tetrahydroxy-2-azaallenium-Ion (+ - + - +). Reaktionskoordinate: C-N-C-Bindungswinkel [°]; relative Energie E_{rel} [kcal/mol], bezogen auf die 2-Azaallenium-Struktur. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Kurven des 1,1,3-Trihydroxy-2-azapropenylium-Ions (○-○-○)^[6], des 1,1-Dihydroxy-2-azapropenylium-Ions (×-×-×-×)^[5], des 1,3-Dihydroxy-2-azapropenylium-Ions (□-□-□-□)^[4], des 1-Hydroxy-2-azaallenium-Ions (△-△-△)^[3] und des 2-Azaallenium-Ions (★-★-★)^[2b] eingetragen (Ab-initio-3-21G//3-21G-Ergebnisse)

Das beobachtete NMR-Koaleszenzverhalten setzt die Population eines hochsymmetrischen Zustandes mit vier äquivalenten Ethoxygruppen bei höherer Temperatur voraus. Dafür kommen nur die D_{2d} -Strukturen **9d** und **9f** in Frage; für gewinkelte Strukturen erwartet man immer zwei Signalgruppen für die *exo*- und *endo*-Alkoxygruppen. Ausgehend von der energieärmsten Grundzustandsstruktur **9a** kann ein solcher Zustand nicht allein durch Aufweitung des C-N-C-Bindungswinkel zur Allenform erreicht werden, sondern es sind auch Konformationsänderungen hinsichtlich der H-O-C-N-Diederwinkel notwendig. Ausgehend von Struktur **9a** wurden daher unter Beibehaltung der C_2 -Achse

die N-C-O-H-Diederwinkel beider *endo*-OH-Gruppen schrittweise rechnerisch von der optimalen *s-cis*-Stellung in die *s-trans*-Form verdrillt. Dabei erhält man einen stetigen Reaktionsweg minimalen Energieaufwandes, der unter Vergrößerung des C-N-C-Bindungswinkels zur günstigsten Allenform **9d** führt (Abb. 3) und alle NMR-spektroskopisch ermittelten Symmetriebedingungen erfüllt. Zur Umwandlung der beiden Minima **9a** und **9d** ineinander muß demnach eine Aktivierungsbarriere von ca. 25 kcal/mol überwunden werden, die sowohl durch die Verminderung der Konjugation zwischen OH-Gruppe und C-N-C-Gerüst als auch die Strukturänderung des C-N-C-Teiles verursacht wird. Diese an den Modellverbindungen **9** berechnete Barriere liegt wesentlich höher als die NMR-spektroskopisch gemessene Barriere der Alkoxyverbindungen **1**. Optimierungen von **9a** und **9d** mit dem 6-31G*-Basissatz und nachfolgende MP2-Single-Point-Energieberechnung ergeben Energiedifferenzen von 22.5 bzw. 20.4 kcal/mol zwischen **9a** und **9d** und lassen darauf schließen, daß der Unterschied zwischen Experiment und Theorie nicht auf einen unzureichenden Basissatz zurückzuführen ist. Auch die in den Modellverbindungen berechneten Hydroxygruppen anstelle der Alkoxygruppen sind nicht die Ursache, denn 3-21G-Optimierungen an Tetramethoxystrukturen analog zu **9a** und **9d** ergeben eine Energiedifferenz von 18.2 kcal/mol zugunsten von **9a**. So liegt die Vermutung nahe, daß durch Solvation die Umwandlung der Strukturen in Lösung erleichtert wird, verglichen mit der berechneten Reaktion in Gasphase.

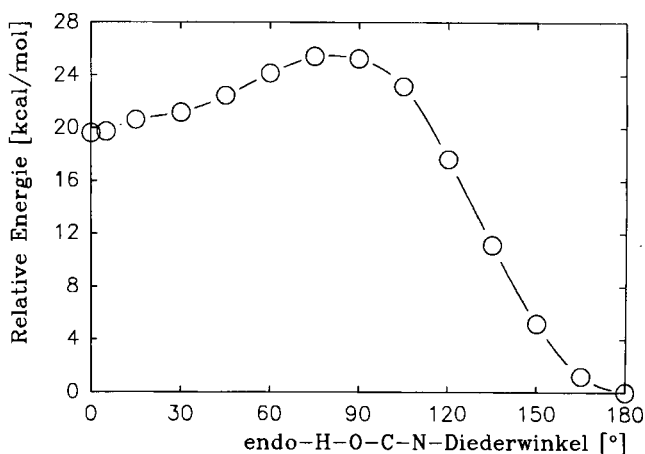


Abb. 3. Ab-initio-simulierte Umwandlung von **9a** in **9d** durch schrittweise Variation der *endo*-H-O-C-N-Diederwinkel unter Erhalt der C_2 -Achse (3-21G//3-21G-Ergebnisse)

Prinzipiell hätten bei der Alkylierung der Verbindungen **7** nicht nur die 2-Azapropenylium-Salze **1**, sondern auch die entsprechenden *N*-alkylierten Salze entstehen können. Die dazu analogen Modellverbindungen mit der Summenformel $C_2H_4NO_4^+$ sind die *N*-protonierten Salze **10** (Abb. 4). Dem energieärmsten, planaren Konformer **10a** kommt eine relative Energie (bezogen auf **9a**) von -3.01 kcal/mol zu; die Berechnungen favorisierten thermodynamisch also geringfügig die *N*-Protonierung. Die planare Struktur **10a** enthält

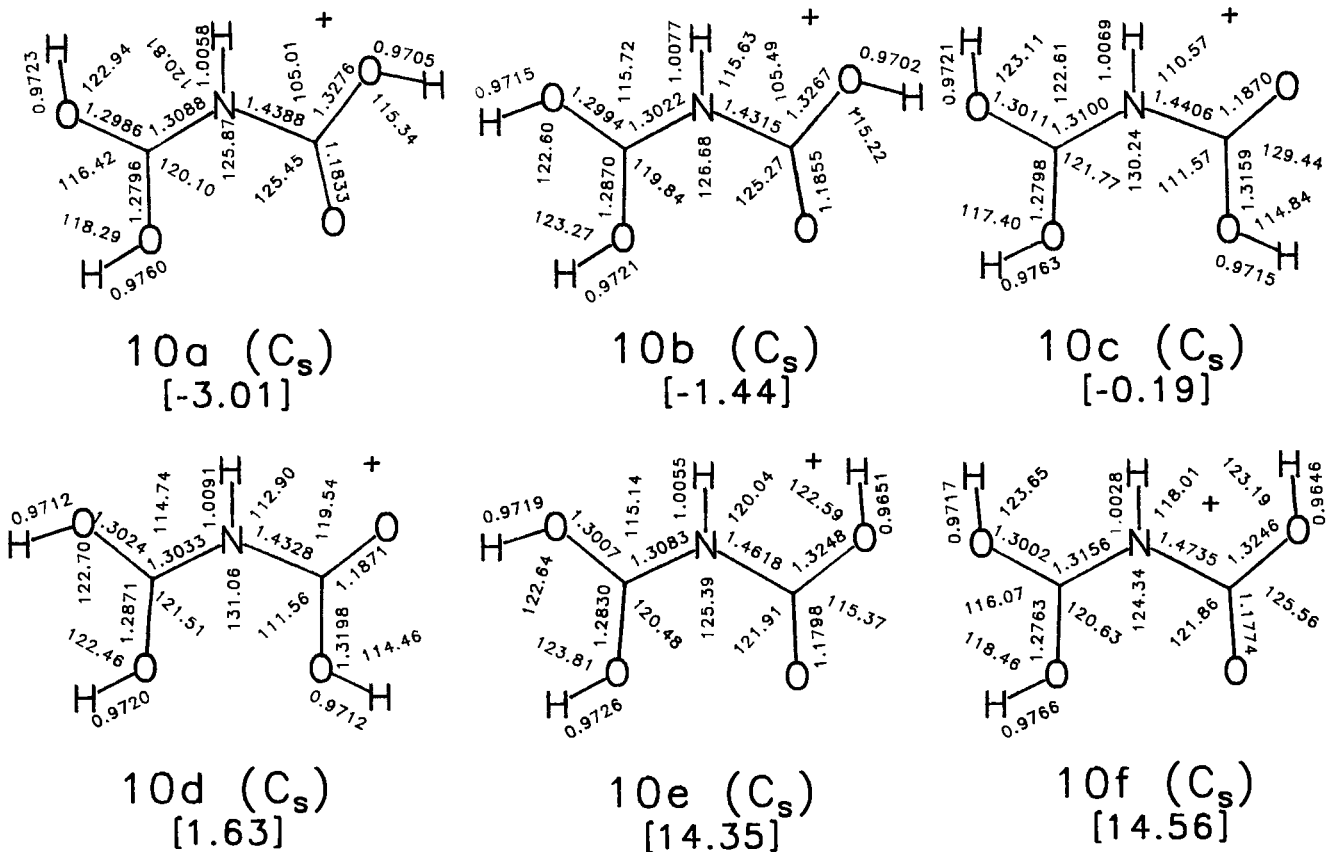


Abb. 4. Ab-initio-optimierte Strukturen der Konformeren **10a**–**f** der *N*-protonierten *N*-(Dihydroxymethyl)carbamidsäure ($C_2H_4NO_4^+$). Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und relative Energien (E_{rel}) [kcal/mol] (3-21G//3-21G-Ab-initio-Ergebnisse)

alle konformativen Eigenschaften, die aus Gründen der Hyperkonjugation und der Bindungsdipolkompensation als günstig erkannt wurden^[6,11,12]. Drei weitere Konformere **10b,c,d** sind geringfügig ungünstiger. Sie alle entsprechen nach der 3-21G-Frequenzanalyse Minima auf der Energiehyperfläche. Die planaren Strukturen **10e,f** hingegen sind recht energiereiche Übergangszustände, die bei vollständiger Optimierung durch Rotation um die Carboxyl-OH-Bindungen in die Konformeren **10b** und **10a** übergehen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. Allmann, Univ. Marburg, sehr herzlich für seine Bemühungen um die Ermittlung der Kristallstrukturen von **1** und Herrn Dipl.-Chem. W. Funke, Univ. Münster, für seine Kristallisationsversuche. Das Rechenzentrum der Universität Münster (Herr R. Mersch) unterstützte uns bei den Berechnungen. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter strengem Feuchtigkeitsausschluss (N_2) 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 ($\delta = 0.00$). – ^{13}C -NMR: JNM-PS-100 (25.15 MHz), JNM-GX 400 (100.4 MHz) der Fa. Jeol, TMS intern ($\delta = 0.00$). – FD-MS: MAT 212 der Fa. Varian. – Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

N-Chlorimidokohlensäure-dimethylester: Nach Lit.^[14] aus KCN, Methanol, NaOH und Chlorgas. Farblose Flüssigkeit, Sdp.

63–65°C/15 Torr, die bei ca. 20°C erstarrt; Ausb. 34%. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3020\text{ cm}^{-1}$ (w), 3000 (w), 2950 (m), 2850 (w), 1670 (w), 1625 (s, br, C=N), 1465 (s), 1425 (m), 1310 (s), 1195 (s), 1175 (w), 1080 (s), 1010 (s). – 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, 25°C): $\delta = 3.90$ (s, 3H, OCH₃), 3.93 (s, 3H, OCH₃). – ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 25°C): $\delta = 55.66$ (OCH₃), 56.20 (OCH₃), 160.60 (C=N).

Imidokohlensäure-dimethylester: Aus *N*-Chlorimidokohlensäure-dimethylester in Anlehnung an Lit.^[14] durch Reduktion mit As_2O_3 in alkalischer Lösung. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 45–47°C/60 Torr, Ausb. 32%. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 3370\text{ cm}^{-1}$ (w), 3340 (w, NH), 3010 (w), 2980 (w), 2940 (m), 2890 (w), 2840 (w), 1660 (vs, C=N), 1460 (s), 1445 (s), 1420 (m), 1320 (vs), 1185 (w), 1105 (m), 1070 (s). – 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, 25°C): $\delta = 3.75$ (s, 6H, OCH₃), 5.25 (s, br, 1H, NH). – ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 25°C): $\delta = 53.50$ (OCH₃), 54.93 (OCH₃), 160.61 (C=N).

N-(Methoxycarbonyl)imidokohlensäure-dimethylester (**7a**): Zu einer Lösung von 2.62 g (29.4 mmol) Imidokohlensäure-dimethylester in 20 ml CCl_4 tropft man bei 0°C zunächst eine Lösung von 3.56 g (3.89 ml, 29.4 mmol) 2,4,6-Trimethylpyridin in 10 ml CCl_4 . Anschließend tropft man innerhalb von 5 min eine Lösung von 2.78 g (2.27 ml, 29.4 mmol) Chlorameisensäure-methylester in 20 ml CCl_4 zu, wobei schon während des Zutropfens ein weißer Niederschlag auszufallen beginnt. Man rührt 20 h bei 25°C nach, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit $2 \times 10\text{ ml } CCl_4$ nach und engt die vereinigten Filtrate i. Vak. ein. Man erhält ein gelbes Öl, das sich nicht unzersetzt destillieren läßt, das aber für die weiteren Umsetzungen genügend rein ist. Ausb. 3.5 g (81%). – IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 3010\text{ cm}^{-1}$ (w), 2990 (w), 2940 (m), 2850 (w), 2830 (w), 1720 (s, C=O), 1675 (vs, C=N), 1460 (s), 1430 (m), 1300 (vs), 1280 (s), 1180

(s), 1085 (vs), 1015 (w). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , 25°C): $\delta = 3.63$ (s, 3H, OCH_3), 3.83 (s, 6H, OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 51.77$ (CO_2CH_3), 55.45 (OCH_3), 154.38 ($\text{C}=\text{N}$), 159.12 ($\text{C}=\text{O}$).

1,1,3,3-Tetramethoxy-2-azapropenylium-hexachloroantimonat (1a): Zu einer Lösung von 7.3 g (18.7 mmol) Trimethyloxonium-hexachloroantimonat (**8a**) in 30 ml Nitromethan tropft man bei 25°C eine Lösung von 2.75 g (18.7 mmol) **7a** in 20 ml Nitromethan und läßt noch 24 h rühren. Dann engt man i. Vak. bis zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in 50 ml CH_2Cl_2 auf, filtriert und tropft bei 25°C gerade soviel Diethylether zu, daß eine klare Lösung bestehen bleibt. Beim Abkühlen auf -25°C bilden sich farblose Kristalle, die über eine Schutzgasfritte abgesaugt, mit 20 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 5.5 g (59%), Schmp. 167–168°C (Zers.). — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2960$ cm^{-1} (w), 1570 (vs, br, CNC), 1530 (vs), 1500 (m), 1445 (w), 1415 (m), 1375 (vs), 1355 (m), 1220 (m), 1100 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CD_2Cl_2 , 18°C): $\delta = 4.28$ (s, OCH_3); bei -70°C : 4.15 (s, 6H, OCH_3), 4.22 (s, 6H, OCH_3); das Methylsignal koalesziert bei ca. -40°C . — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3NO_2 , 25°C): $\delta = 61.72$ (OCH_3), 166.43 (CNC). — FD-MS (CH_3NO_2): m/z (%) = 162 (100) [M^+], 147 (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$].

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_6\text{NO}_4\text{Sb}$ (496.6) Ber. C 14.51 H 2.44 N 2.82
Gef. C 14.54 H 2.50 N 2.98

1,1,3,3-Tetramethoxy-2-azapropenylium-tetrafluorborat (1b): Zu einer Lösung von 1.82 g (12.3 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluorborat (**8b**) in 25 ml CH_2Cl_2 tropft man bei 25°C eine Lösung von 1.81 g (12.3 mmol) **7a** in 25 ml CH_2Cl_2 und läßt noch 24 h bei Raumtemp. rühren. Dann engt man die Lösung bis zur Trockene ein, wobei ein harziger, blaßgelber Rückstand zurückbleibt. Es gelang nicht, den Rückstand zur Kristallisation zu bringen. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1570$ cm^{-1} (vs, br, CNC), 1525 (vs), 1415 (w), 1370 (s), 1350 (w), 1215 (w), 1155 (w). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3NO_2 , 25°C): $\delta = 4.30$ (s, OCH_3).

1,1,3,3-Tetraethoxy-2-azapropenylium-hexachloroantimonat (1c): Zu einer Lösung von 3.6 g (8.2 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat (**8c**) in 30 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan gibt man bei Raumtemp. unter Rühren 1.55 g (8.2 mmol) **7b**^[7]. Nach 20stdg. Rühren engt man das Lösungsmittelvolumen auf ca. 10 ml ein und gibt gerade soviel Diethylether zu, daß eine klare Lösung bestehen bleibt. Bei Abkühlen auf -20°C entstehen farblose Kristalle, die über eine Schutzgasfritte abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Wiederholung der Fällung mit der Mutterlauge liefert weiteres Produkt. Schmp. 77–79°C, Ausb. 3.25 g (71%). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1565$ cm^{-1} (s, breit, strukturiert, $\text{C}-\text{N}-\text{C}^+$), 1500 (s), 1475 (m), 1350 (m-s), 1330 (s), 1315 (m-s), 1285 (w). — (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2990$ cm^{-1} , 2930, 2890 (vw, CH-aliph.), 1550 (s, breit, strukturiert, $\text{C}-\text{N}-\text{C}^+$), 1505 (s), 1455, 1450 (m), 1440 (m-w), 1380 (m), 1345 (m-w), 1325 (m-s), 1285 (w). — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 1.49$ (t, $^3J = 7.2$ Hz, 12H, CH_3), 4.49 (q, $^3J = 7.2$ Hz, 8H, OCH_2). — (-102°C):

$\delta = 1.40$, 1.46 (2 t, $^3J = 6.9$ Hz, je 3H, CH_3), 4.44, 4.57 (2 q, $^3J = 6.9$ Hz, je 4H, OCH_2). Das OCH_2 -Signal koalesziert bei ca. -78°C . — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CH_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 14.14$ (CH_3), 72.14 (OCH_2), 164.17 ($\text{C}-\text{N}-\text{C}^+$). — (-95°C): $\delta = 14.14$ (CH_3), 70.80, 72.38 (OCH_2), 163.57 ($\text{C}-\text{N}-\text{C}^+$). Das OCH_2 -Signal koalesziert bei ca. -60°C . — FD-MS (CH_3NO_2): m/z (%) = 253 (8) [M^+ des Kations + Cl], 218 (100) [M^+ des Kations]. — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 217.18 (4.19), 270.52 nm (3.98).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_6\text{NO}_4\text{Sb}$ (552.7) Ber. C 21.73 H 3.65 N 2.53
Gef. C 21.43 H 3.82 N 2.54

1,1,3,3-Tetraethoxy-2-azapropenylium-tetrafluorborat (1d): Analog zu **1b** aus 2.35 g (12.4 mmol) Triethyloxonium-tetrafluorborat (**8d**) in 30 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 und 2.75 g (12.4 mmol) **7b**. Farbloses Öl nach Abdampfen der Lösungsmittel, zweimaligem Waschen mit je 10 ml Diethylether und *n*-Pentan und Trocknen im Hochvakuum. Ausb. quantitativ (3.75 g). — Spektroskopische Daten vgl. **1b**.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{NO}_4$ (305.1) Ber. C 39.37 H 6.61 N 4.59
Gef. C 38.79 H 6.58 N 4.56

^[1] R. Kupfer, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 3547–3550.

^[2] ^[2a] E.-U. Würthwein, R. Kupfer, P. H. M. Budzelaar, C. Strobel, H. P. Beck, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 327–328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 340–341. — ^[2b] M. Al-Talib, I. Jibril, E.-U. Würthwein, J. C. Jochims, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 3365–3373.

^[3] R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Nagel, R. Allmann, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 643–652.

^[4] E.-U. Würthwein, R. Kupfer, R. Allmann, M. Nagel, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 3632–3642.

^[5] M. Krestel, R. Kupfer, R. Allmann, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1271–1279.

^[6] R. Kupfer, M. Krestel, R. Allmann, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1657–1664.

^[7] R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Krestel, R. Allmann, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 3236–3246.

^[8] R. Kupfer, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1986**.

^[9] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, **1983**, Kap. 8, S. 229.

^[10] J. S. Binkley, R. A. Whiteside, K. Raghavachari, R. Seeger, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, J. A. Pople, L. R. Kahn, *GAUSSIAN 82*, Carnegie Mellon University, **1984**.

^[11] A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin **1983**; D. Bond, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1003–1013.

^[12] E.-U. Würthwein, unveröffentlichte Berechnungen.

^[13] J. O. Williams, C. van Alsenoy, L. Schäfer, *J. Mol. Struct.* **1981**, 76, 109–111; M. T. Nguyen, T.-K. Ha, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 599–602.

^[14] J. Houben, E. Schmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, 46, 2447; T. Sandmeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, 19, 862.

[150/92]

CAS-Registry-Nummern

1a: 142761-88-4 / **1b:** 142761-89-5 / **1c:** 100364-22-5 / **1d:** 142761-90-8 / **7a:** 142761-91-9 / **7b:** 42509-66-0 / Chlorameisensäure-methylester: 79-22-1 / Imidokohlensäure-dimethylester: 6263-27-0