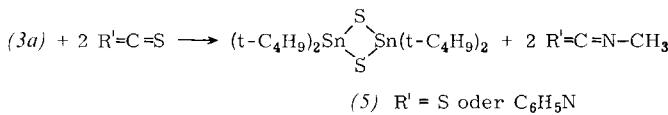
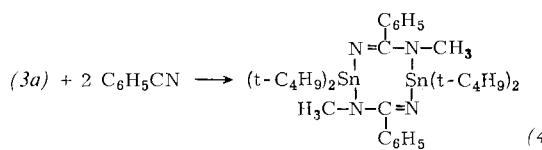


2,3 bzw. 4 t-C₄H₉; 345 Sn—N(CH₂C₆H₅)—Sn. Die Fragmente sind nur für ¹²⁰Sn angegeben.



¹H-NMR-Spektren (aufgenommen bei 37°C in C₆D₆, TMS intern, δ-Werte):

(3a): t-C₄H₉ = -1.07 (J_{H—C—N} = 74/76 Hz); H₃CN = -2.95 (J_{H—C—N} = 49/51 Hz).

(3b): t-C₄H₉ = -1.22 (J_{H—C—N} = 73.5/77 Hz); H₂C = -4.44 (J_{H—C—N} = 45/47 Hz); C₆H₅ = -7.42 bis -7.12 (m).

(5) wurde durch Vergleich mit einer auf anderem Wege hergestellten Probe^[4] identifiziert.

1,3-Disubstituierte 2,4-Di-tert.-butyl-1,3,2,4-diazadistannetidine (3)

Zu 3.21 g (10 mmol) (1) tropft man bei 0°C 20 mmol primäres Amin und erwärmt anschließend langsam auf 120°C (3 h). Durch Sublimation des Rohproduktes bei 120°C/0.2 Torr erhält man 2.35 g (94%) (3a) als farblose Kristalle, Fp = 155°C. Zur Isolierung von (3b) wird das überschüssige Benzylamin bei 120°C/0.1 Torr abgedampft und der feste Rückstand zweimal aus n-Heptan umkristallisiert; farblose Kristalle, Fp = 220°C (Zers.); Ausb. 1.00 g (30%).

Eingegangen am 11. Juni 1974 [Z 64]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52195-97-8 / (3a): 52195-98-9 / (3b): 52195-99-0 /

(4): 52196-00-6 / (5): 52196-01-7 / CH₃NH₂: 74-89-5 /

C₆H₅CH₂NH₂: 100-46-9 / C₆H₅CN: 100-47-0 / CS₂: 75-15-0 /

C₆H₅NCS: 103-72-0.

[1] B. A. Nett u. R. S. Tobias, Chem. Ind. (London) 1963, 40.

[2] H. J. Götz, Angew. Chem. 86, 104 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 88 (1974).

[3] K. Jones u. F. Lappert, J. Chem. Soc. 1965, 1944.

[4] H. Puff u. R. Zimmer, noch unveröffentlicht.

Umsetzung eines Vinylfluorides mit Antimonpentafluorid. Versuche zur Erzeugung eines stabilen Vinylkations^{[1][**]}

Von Hans-Ullrich Siehl, James C. Carnahan jr., Lothar Eckes und Michael Hanack^[1]

Vinylketionen sind bei vielen Solvolyse-, Additions- und Umlagerungsreaktionen als reaktive Zwischenstufen nachgewiesen worden^[2]. Es ist jedoch noch nicht gelungen, langlebige Vinylketionen zu erzeugen und spektroskopisch zu erfassen^[3].

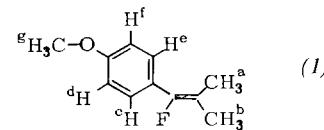
[*] Dipl.-Chem. H.-U. Siehl, Dr. J. C. Carnahan jr., Dipl.-Chem. L. Eckes und Prof. Dr. M. Hanack
Fachbereich 14, Organische Chemie, der Universität
66 Saarbrücken

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Prof. G. Olah für sachliche Hinweise bei der Interpretation der Spektren.

Wir berichten im folgenden über die ersten Versuche, die Methoden zur Erzeugung von trisubstituierten Carbenium-Ionen^[4] auf Vinylhalogenide anzuwenden und die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der erhaltenen Lösungen bei tiefen Temperaturen aufzunehmen.

In einem typischen Experiment wurde eine gekühlte Lösung von 1.5 mmol 1-Fluor-1-(p-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (1) in 2 ml SO₂ClF in sehr kleinen Tropfen unter intensivem Rühren und unter Stickstoff zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 17 mmol gereinigtem SbF₅ in 2 ml SO₂ClF getropft^[5]. Die rötliche, homogene Lösung wurde unter Stickstoff in ein vorgekühltes NMR-Röhrchen überführt^[5] und bis zur Aufnahme der Spektren in flüssigem Stickstoff eingefroren.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Spektren von (1) in CCl₄ bei 22°C und von [(1)+SbF₅] in SO₂ClF bei -73°C. δ-Werte in ppm bezogen auf externes TMS=0.



	(1)	[(1) + SbF ₅]
H ^a	{ 1.73 J _{H—F} = 3.4 Hz 1.80 J _{H—F} = 2.9 Hz	2.22
H ^b	7.24 J _{c—d} = 8.3 Hz	8.58
H ^c	6.78	7.41
H ^d	7.24	8.82
H ^e	6.78	7.57
H ^f	3.74	4.50

Im ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes von (1) mit SbF₅ [(1)+SbF₅] werden gegenüber dem Spektrum von (1) Verschiebungen nach tieferem Feld beobachtet (Tabelle 1). Bei -73°C ähnelt der aromatische Bereich des Spektrums von [(1)+SbF₅] dem Spektrum des von Olah unter gleichen Bedingungen untersuchten p-Methoxybenzylkations^[6] sowohl in bezug auf die chemische Verschiebung der Protonen als auch in bezug auf die Nichtäquivalenz der beiden o- und m-Protonen (H^c, H^e bzw. H^d, H^f).

In Abbildung 1 sind die ¹³C-NMR-Spektren von (1) (Abb. 1a) und von [(1)+SbF₅] (Abb. 1b) gegenübergestellt. Im Spektrum von [(1)+SbF₅] werden die nur wenig nach tiefem Feld verschobenen Methylgruppen (C¹⁰, C¹¹) durch ein einziges Signal angezeigt. Die C—F-Kopplungen sind nicht mehr sichtbar. Besonders weit nach tiefem Feld verschoben ist das Signal bei 187.5 ppm, das nach dem „Off-Resonanz“-Spektrum einem quartären C-Atom entspricht. Dieses Signal kann C⁴ zugeordnet werden, da es etwa um den gleichen Betrag nach tiefem Feld verschoben ist wie das entsprechende Signal im Spektrum des p-Methoxybenzylkations^[6]. Die Signale bei 148.6 und 144.2 ppm bzw. bei 126.8 und 119.6 ppm ergeben im „Off-Resonanz“-Spektrum Dubletts und können analog^[6] den o-(C², C⁶) bzw. m-Positionen (C³, C⁵) zugeordnet werden. Die Nichtäquivalenz von C² und C⁶ sowie C³ und C⁵ ist vermutlich auf die eingefrorene Rotation der CH₃O-Gruppe bei tiefen Temperaturen zurückzuführen^[6]. Die Zuordnung der Signale soll als vorläufig angesehen werden.

Daß die beiden Methyl-C-Atome (C¹⁰, C¹¹) in [(1)+SbF₅] nur ein Signal ergeben, ist mit der erwarteten Symmetrie für ein substituiertes lineares Vinylkation im Einklang. Eine Komplexierung von (1) mit SbF₅ an der p-Methoxygruppe kann durch den Vergleich der Spektren von (1) und (2) mit SbF₅ als alleinige Ursache der beobachteten Tieffeldverschiebung ausgeschlossen werden. Bei der Protonierung von

(1) und (2) mit $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ (1:1) entstanden die spektroskopisch nachgewiesenen Aryl(fluor)isopropylcarbenium-Ionen. Erste ^{13}C -NMR-Messungen an spezifisch am funktionellen C-Atom (C^8) ^{13}C -angereichertem (1)^[7] in $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ zeigen zwei intensive Signale bei 174.9 und 189.7 ppm. Bislang lassen sich daher eine zwicke Spezies oder Austauschprozesse nicht sicher ausschließen. – Alle ^{13}C -NMR-Spektren von

Unter den erwähnten Voraussetzungen interpretieren wir die hier mitgeteilten spektroskopischen Daten als den ersten Hinweis für das Auftreten eines stabilen langlebigen Vinylkations bei der Umsetzung eines Vinylhalogenides mit Antimonpentfluorid. Darauf deuten die beobachteten Tieffeldverschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale, besonders aber die Ähnlichkeit des Spektrums von [(1) + SbF_5] mit dem Spektrum

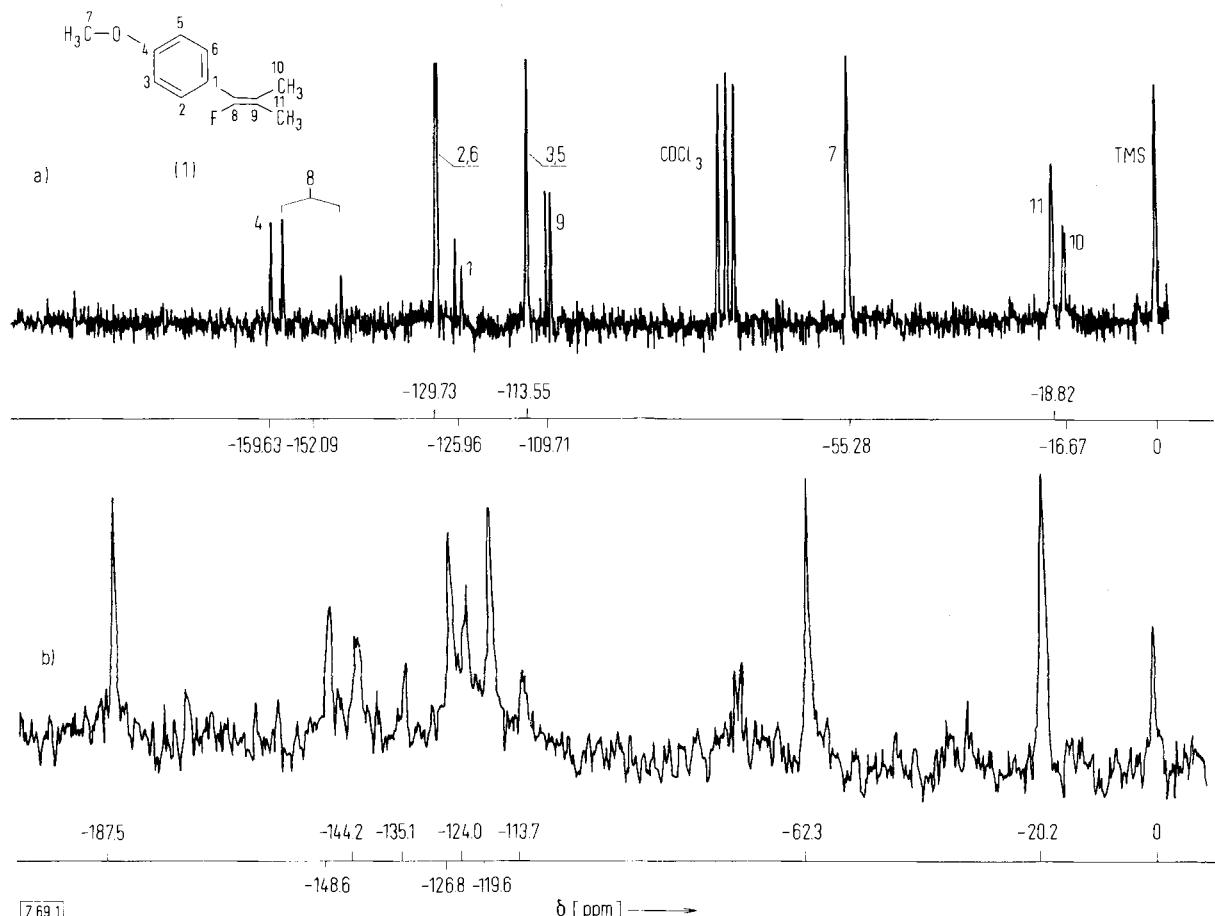


Abb. 1. a) FT- ^{13}C -NMR-Spektrum von (1) (protonenbreitbandentkoppelt, TMS=0 ppm) in CDCl_3 bei 22 °C. Kopplungskonstanten: $J_{\text{C}^1-\text{H}} = 30.9$, $J_{\text{C}^2-\text{H}} = 4.4$, $J_{\text{C}^8-\text{H}} = 236.8$, $J_{\text{C}^9-\text{H}} = 20.6$, $J_{\text{C}^{10}-\text{H}} = 9.6$, $J_{\text{C}^{11}-\text{H}} = 4.4$ Hz. b) FT- ^{13}C -NMR-Spektrum von [(1) + SbF_5] (protonenbreitbandentkoppelt, ext. TMS=0 ppm) in SO_2ClF bei -50 °C. Verunreinigungen bei -34 und -75 ppm.

[(1) + SbF_5] waren mindestens auf 0.9 ppm genau reproduzierbar.

[(1) + SbF_5] (mit spezifisch ^{13}C -angereichertem (1) bereitet) in SO_2ClF wurde in eine auf -78 °C gekühlte Suspension von K_2CO_3 in Methanol getropft und nach Aufarbeiten mit Pentan gaschromatographisch untersucht. Gefunden wurde

des *p*-Methoxybenzylkations in bezug auf die Signale im aromatischen Bereich und die Verschiebung der Methoxygruppe.

Eingegangen am 13. Mai 1974,
ergänzt am 16. Juli 1974 [Z 69]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52571-00-3 / [(1) + SbF_5]: 52571-01-4 / SbF_5 : 7783-70-2

[1] Vinylkationen, 18. Mitteilung. – 17. Mitteilung: H. Stutz u. M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1974, 2457.

[2] K. P. Jückel u. M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1974, 1637, und dort Lit.

[3] Vgl. G. A. Olah, Y. K. Mo u. Y. Halpern, J. Org. Chem. 37, 1169 (1972); vgl. auch Ch. U. Pittmann jr. u. G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5632 (1965); H. G. Richey jr., J. C. Philips u. L. E. Rennick, ibid. 87, 1381 (1965).

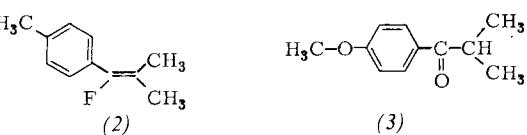
[4] G. A. Olah, Angew. Chem. 85, 183 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 173 (1973).

[5] Apparaturen M. Hanack et al., unveröffentlicht.

[6] G. A. Olah, R. D. Porter, C. L. Juell u. A. M. White, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2044 (1972). Für das *p*-Methoxybenzylkation wurden unter unseren Bedingungen die gleichen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erhalten wie von Olah et al. beschrieben.

[7] J. Salaun u. M. Hanack, unveröffentlichte Versuche.

[8] I. Inukai u. R. Yoshizawa, J. Org. Chem. 32, 404 (1967).



ausschließlich das Keton (3), das nach Isolierung zusätzlich durch sein NMR-, IR- und Massen-Spektrum identifiziert wurde^[8]. Die Absolutausbeute an Keton (3) lag bei mehreren Ansätzen zwischen 20 und 40%; das Fluorid (1) ist unter den angewendeten Bedingungen stabil. Quantitative massenspektroskopische Untersuchungen von (3) zeigen keine Veränderungen der Lage des markierten C-Atoms.