

## Synthese und Eigenschaften von 1,3-Dialkoxy-2-azapropenylum-Salzen

Ernst-Ulrich Würthwein\* und Rainer Kupfer

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

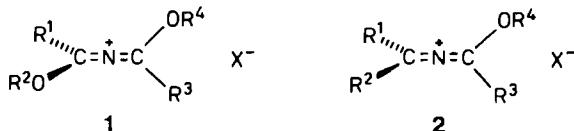
**Eingegangen am 24. Oktober 1985**

Durch Oxonium-Salz-Alkylierung am Carbonylsauerstoffatom von *N*-Acylimidsäureestern 3 konnten 16 neue 1,3-Dialkoxy-2-azapropenylium-Salze 1 erstmals hergestellt und spektroskopisch untersucht werden. Indirekte Hinweise auf eine konkurrierende *N*-Alkylierung ergaben sich bei der Darstellung der Salze 1ka und 1lc. Anhand der NMR-spektroskopisch bestimmten Symmetrieeigenschaften der Salze konnten für alle Salze (mit Ausnahme von 1ic und 1lc) chirale, gewinkelt oder annähernd linear gebaute Grundzustandsstrukturen vom Strukturtyp a) oder c) nachgewiesen werden, die auch im Einklang mit den IR-Daten stehen. Die spektroskopischen Daten der Verbindungen 1 ( $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR- und FD-Massen-Spektroskopie) werden mitgeteilt.

## Syntheses and Properties of 1,3-Dialkoxy-2-azapropenylium Salts

16 novel substituted 1,3-dialkoxy-2-azapropenylum salts **1** have been prepared by alkylation with trialkyloxonium salts at the oxygen atom of the *N*-acylimidates **3**. Indications for a competing *N*-alkylation reaction were found in the preparations of **1ka** and **1lc**. All new salts **1** (except for **1ic** and **1lc**) were proven by NMR spectroscopic studies to adopt a chiral, bent, or almost linear ground state geometry of structural type a) or c); this agrees well with the IR properties of the salts. Detailed spectroscopic data (<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, IR, and FD mass spectroscopy) are included.

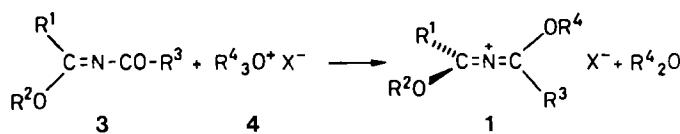
Unsere strukturchemischen Untersuchungen an 1,3-Dialkoxy-substituierten 2-Azaalium-Salzen bzw. 2-Azaallyl-Kationen **1** haben gezeigt, daß diese neuartigen Verbindungen mit zweifach koordinierten Stickstoffatomen über ganz ungewöhnliche sterische Flexibilität verfügen<sup>1)</sup>. So können diese Kationen nach den Ergebnissen von quantenmechanischen Berechnungen mit ganz geringem Energieaufwand (ab initio 3-21G: ca. 5 kcal/mol<sup>1)</sup>) aus der linearen Grundzustandskonfiguration über zunehmend verdrillte Zwischenformen in die gewinkelte Allylstruktur gebogen werden, wobei eine simultane Abwinkelung mit gleichzeitiger Drehung der Endgruppen (conrotatorische Bewegung) nahegelegt wird. Künftig wollen wir daher für diese Systeme auch den „strukturneutralen“ Namen 1,3-Dialkoxy-2-azapro-penylum-Salze **1** verwenden, weil die Grundzustandsstruktur der einzelnen Derivate in



empfindlicher Weise von den elektronischen und sterischen Eigenschaften des jeweiligen Substitutionsmusters abhängt. Die 2-Azaallen/2-Azaallyl-Nomenklatur hingegen berücksichtigt nur die beiden stereochemischen „Extremformulierungen“.

In dieser Arbeit teilen wir die Synthesen von 16 neuen, unterschiedlich substituierten 1,3-Dialkoxy-2-azapropenylium-Salzen 1 mit und berichten über ihre spektroskopischen Eigenschaften. Wie bei der Synthese der 1-Alkoxy-2-azaallenium-Salze 2<sup>2)</sup> bewährt sich auch für die Salze 1 als generelle Synthesemethode die Alkylierung von entsprechenden *N*-Acylimiden<sup>3,4)</sup> (für 1: *N*-Acylimidsäureester 3<sup>4)</sup>) mit Hilfe von Oxonium-Salzen 4 als Alkylierungsmittel. So können durch Umsetzung äquimolarer Mengen der Oxonium-Salze 4 mit den *N*-Acylimidsäureestern 3 in 1,2-Dichlorethan (bei Verwendung von 4a und 4b) bzw. in Nitromethan (für 4c) bei Raumtemperatur die neuen Salze 1 in meist guten bis ausgezeichneten Ausbeuten als kristallisierte Feststoffe nach Zugabe weniger polarer Lösungsmittel (Diethylether oder Tetrachlormethan) erhalten werden; lediglich die besonders gering substituierten Verbindungen 1ka und 1lc fielen in schlechterer Ausbeute an, wobei die Bildung von Nebenprodukten zu beobachten war (s. u.; vgl. Tab. 1). Die Natur des Anions wird durch die Wahl des entsprechenden Oxonium-Salzes 4 bestimmt; die Hexachloroantimonate zeichnen sich oft durch besseres Kristallisierungsvermögen und günstige spektroskopische Eigenschaften aus, sie eignen

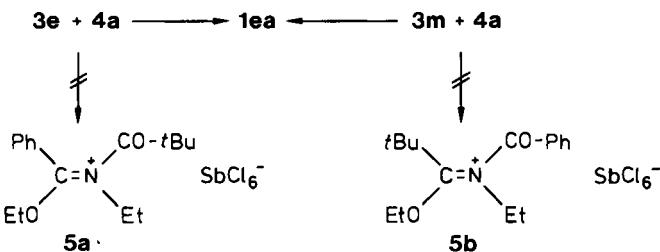
Tab. 1. Substitutionsmuster der Verbindungen 1, 3 und 4; Ausbeuten der Salze 1 und deren IR-CNC-Valenzschwingungsbande, gemessen in Nujol (Festkörpersuspension) und in Dichlormethan



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X <sup>-</sup>	% Ausb.	IR [cm <sup>-1</sup> ] Nujol	IR [cm <sup>-1</sup> ] CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
3a	<i>p</i> -Tol	Et	<i>p</i> -Tol	4a	Et	SbCl <sub>6</sub>	1 aa	92	1640
b	Ph	<i>i</i> Pr	Ph	b	Et	BF <sub>4</sub>	ba	84	1710
				c	Me	SbCl <sub>6</sub>	bc	68	1640
c	Ph	Et	Ph				ca	89	1620
							cb	90	1650
d	Ph	<i>i</i> Pr	<i>t</i> Bu				da	92	1690
							dc	68	1700
e	Ph	Et	<i>t</i> Bu				ea	78	1765
							eb	92	1740
f	Ph	Et	<i>i</i> Pr				fa	64	1710
g	Me	Et	Ph				ga	80	1735
h	<i>t</i> Bu	Et	<i>t</i> Bu				ha	90	1820
							hb	90	1830
i	<i>i</i> Pr	Me	<i>i</i> Pr				ic	72	1790
k	Me	Et	Me				ka	22	1710
l	Me	Me	Me				lc	54	1705
m	<i>t</i> Bu	Et	Ph						1685

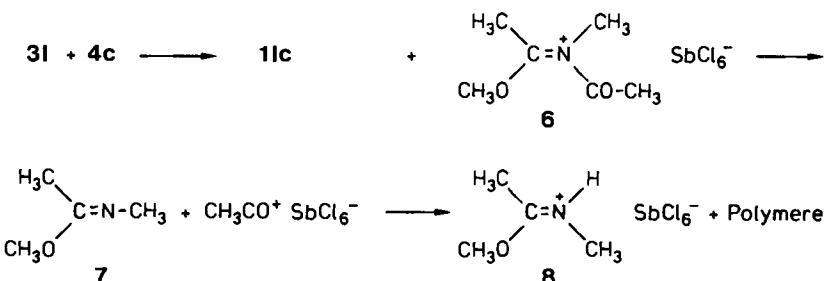
sich aber wegen ihrer chlorierenden bzw. oxidierenden Eigenschaften weniger für synthetische Umsetzungen. Die Tetrafluoroborate sind in dieser Hinsicht überlegen, doch ist ihre Kristallisation meist schwierig. Andere Anionen (z. B.  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , etc.) sind aus Kostengründen und wegen der umständlichen und oft verlustreichen Anionenaustauschprozeduren für synthetische Untersuchungen weniger gut geeignet.

Obwohl die neutralen Ausgangsverbindungen **3** drei nucleophile Zentren (das Stickstoffatom und die beiden Sauerstoffatome) besitzen, stellen wir bei fast allen untersuchten Umsetzungen die regiospezifische Monoalkylierung des *N*-Acyl-Sauerstoffatoms fest; die ebenfalls denkbaren *N*-Alkylierungsprodukte **5** oder auch Dialkylierungsprodukte sind nicht nachweisbar (Ausnahme: s. u.). Der Ort der Alkylierung ist NMR-spektroskopisch leicht und sicher bestimmbar, denn die chemischen Verschiebungen des neu eingeführten Alkylrestes sind für *O*- und *N*-Angriffsprodukte deutlich verschieden<sup>2)</sup>; zum zuverlässigen Vergleich dienen dabei die NMR- und IR-Spektren der Verbindung **1cb**, deren Konstitution und Konfiguration durch eine Kristallstrukturanalyse eindeutig bestimmt sind<sup>1)</sup>. Einen eleganten chemischen Beweis liefert die Alkylierung der beiden isomeren *N*-Acylimidsäureester **3e** und **3m**, die beide zum gleichen Salz **1ea** führen; eine *N*-Alkylierung hingegen würde die beiden verschiedenen, isomeren Salze **5a** und **5b** liefern, die spektroskopisch oder physikalisch (z. B. Misch-Schmelzpunkt) leicht unterscheidbar sind.



Nur bei der Darstellung der beiden 1,3-Dialkoxy-2-azaallenium-Salze **1ka** und **1lc** wurden kleine Mengen an Nebenprodukten beobachtet, die erst durch mehrmaliges Umkristallisieren abtrennbar waren und daher die Ausbeuten deutlich verringerten. In der Mutterlauge von **1lc** konnte neben weiteren, nicht identifizierbaren Substanzen *N*-Methylimidsäure-methylester-hydrohexachloroantimonat **8** an Hand von Vergleichsmaterial nachgewiesen werden, das durch die Alkylierung von *N*-Methylacetamid mit Trimethyloxonium-hexachloroantimonat (**4c**) erhalten worden war (vgl.<sup>3)</sup>). Seine Entstehung ist möglicherweise über eine in geringem Ausmaß eintretende *N*-Alkylierungsreaktion zu deuten, wobei als erstes, wenig stabiles Produkt das *N*-Acetyl(methoxyethyliden)methylammonium-Salz **6** zu vermuten ist. Offensichtlich dissoziiert **6** zu *N*-Methylimidat **7** und Acetylum-hexachloroantimonat; anschließende Protonenabstraktion (**7** ist eine mittelstarke Base) ergibt das Salz **8**, wobei Keten bzw. dessen Polymere gebildet werden. Ana-

loges Reaktionsverhalten konnten wir bei der Acylierung zahlreicher *N*-Alkylimine mit Acetylum-Salzen beobachten<sup>6</sup>.



## **NMR-Spektroskopische Konfigurations- und Konformationsuntersuchungen**

Die Symmetrieeigenschaften der Salze **1** erlauben die einfache und sichere Konfigurations- und Konformationsbestimmung der Salze in Lösung mit Hilfe von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Methoden. Dazu ist es nützlich, die hier betrachteten Salze **1aa** – **1lc** in zwei Gruppen einzuteilen: Gruppe I enthält die Salze, deren Kation symmetrisch substituiert ist mit  $\text{R}^1 = \text{R}^3$  und  $\text{R}^2 = \text{R}^4$  (**1aa**, **1ca**, **1cb**, **1ha**, **1hb**, **1ic**, **1ka** und **1lc**) und Gruppe II („unsymmetrisch“) solche Salze, deren Kation drei oder vier verschiedene Substituenten trägt (**1ba**, **1bc**, **1da**, **1dc**, **1ea**, **1eb**, **1fa**, **1ga**).

Für die Struktur des Grundzustandes kommen drei Möglichkeiten in Frage: a) allenartige Strukturen („2-Azaallenium-Salze“), wobei strenge Linearität ( $180^\circ$ ) aus Symmetriegründen unwahrscheinlich ist; b) planare, gewinkelte Allyl-Formen („2-Azaallyl-Kationen“) und c) unterschiedlich verdrillte Kompromißformen aus a) und b), die durch conrotatorische Drehung mit gleichzeitiger Abwinkelung entstehen. Solche Formen wurden z. B. im Kristall von  $1\text{cb}$  festgestellt<sup>10</sup>. Wenn es sich um Form a) oder c) handelt, so sind die Kationen beider Gruppen I (**Ia**, **Ic<sub>1</sub>**, **Ic<sub>2</sub>**: Punktgruppe  $C_2$ ; **Ic<sub>3</sub>**:  $C_1$ ) und II (**IIa, c**: Punktgruppe  $C_1$ ) chiral; bei Form b) hingegen liegen achirale, planare Molekülgerüste der Punktgruppen  $C_{2h}$  (**IB<sub>1</sub>**, **IB<sub>2</sub>**) oder  $C_s$  (**IB<sub>3</sub>**, **IIb<sub>4</sub>** bis **IIb<sub>7</sub>**) vor mit ihren *exo*-, *endo*-Isomerie-Möglichkeiten. Die Formen a) und c) sind von der Symmetrie her nicht zu unterscheiden; sie werden daher in der Diskussion gemeinsam als chirale, „allennartige“ Formen behandelt. Die Wahrscheinlichkeit ist jedoch groß, daß verdrillte c)-Formen nicht allein in einer Konfiguration, sondern in mehreren Strukturen nebeneinander vorliegen, die sich auch im raschen Gleichgewicht befinden können (Abb. 1).

Alle untersuchten Salze mit Ausnahme von **1lc** tragen Ethyl- oder Isopropylgruppen; Strukturen der chiralen Gruppen a) und c) lassen sich also an den diastereotopen Methylen- (<sup>1</sup>H-NMR) bzw. Methylgruppen (<sup>13</sup>C-NMR) spektroskopisch erkennen<sup>7</sup>.

**Ergebnisse:** Die Spektren der Salze **1aa** – **1ka** zeigen, daß zumindest bei tiefer Temperatur chirale Molekülstrukturen vorliegen, wenn auch ihr Energieabstand zu achiralen Formen unterschiedlich groß ist und entscheidend vom Substitutionsmuster bestimmt wird. Neben den typischen Signalen für die diastereotopen Gruppen spricht dafür auch die Beobachtung, daß jeweils nur eine einzige Spezies vorliegt. Für **b**)-Strukturtypen hätte man auch Gemische der *exo-endo*-Isomeren zu erwarten. Die größte Strukturflexibilität zeigen die rein aliphatisch substituierte

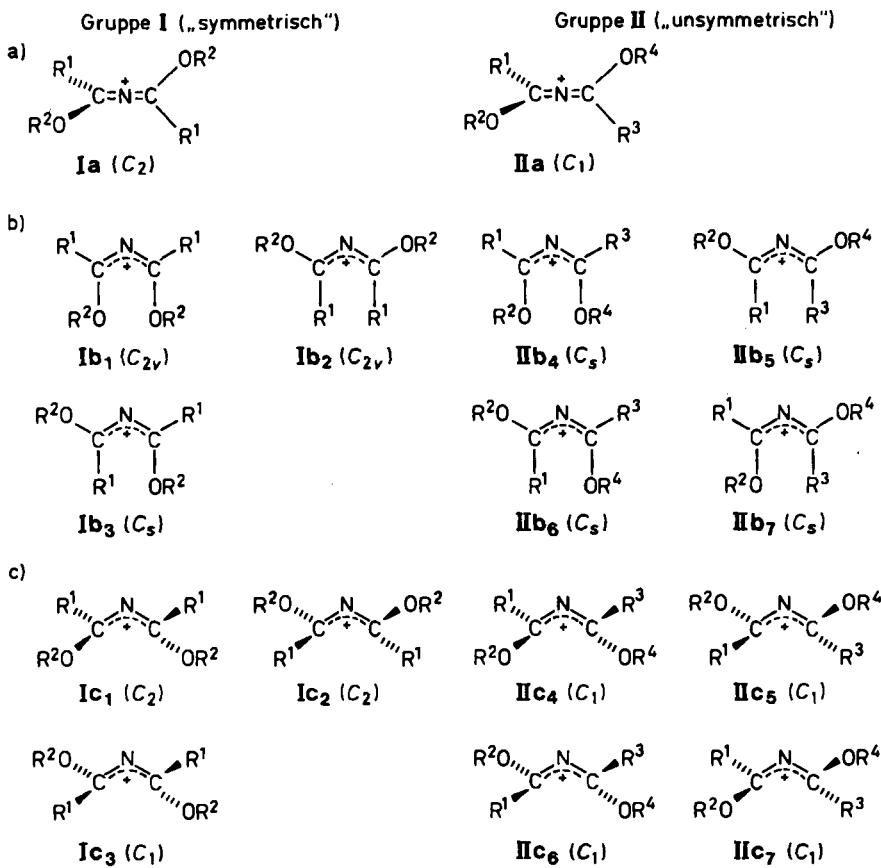


Abb. 1. Zusammenstellung der Strukturmöglichkeiten der Kationen der Salze 1

ten Salze **1ka** und **1ic**; bei **1ic** ist erst bei  $-91^\circ\text{C}$  eine schwache Signalverbreiterung zu beobachten. Salze mit den sterisch anspruchsvolleren Substituenten *p*-Tolyl- und *tert*-Butyl (**1aa**, **1da**, **1dc**, **1ea**, **1eb**, **1ha** und **1hb**) sind auch bei Raumtemperatur chiral. Die höchste Barriere wurde für **1dc** ( $\Delta G_{32}^{\ddagger}$  ca. 16.4 kcal/mol<sup>8</sup>) abgeschätzt. Die Salze **1ba** und **1bc** zeigen Koaleszenz nahe bei Raumtemperatur, die übrigen im Bereich zwischen  $-25^\circ$  und  $-70^\circ\text{C}$  (**1ca**, **1cb**, **1fa** und **1ga**; vgl. exp. Teil). Die NMR-Daten allein gestatten keine Unterscheidung zwischen den Strukturtypen a) und c), da diese gleiche Symmetrieeigenschaften besitzen, abgesehen von der Struktur **Ic<sub>3</sub>**, die auf Grund der NMR-Signalzahl ausgeschlossen werden kann. Im Hinblick jedoch auf die Kristallstruktur von **1cb**<sup>1</sup>), die eine deutliche Verdrillung im festen Zustand erkennen lässt, sowie auf die Strukturen aminosubstituierter 2-Azapropenylium-Salze<sup>9,10</sup>) können auch für die Salze 1 unterschiedliche, vom Substitutionsgrad abhängige Abwinkelungen mit gleichzeitiger Methylengruppen-Verdrillung erwartet werden; die IR-Daten (s. u.) weisen ebenfalls eher auf c)-Typ-Formen hin, denn die C–N-Bindungsordnungen variieren

zwar in einem weiten Bereich, die Banden liegen jedoch generell bei deutlich kleineren Wellenzahlen als die von typischen 2-Azaallenium-Salzen<sup>11,12)</sup>. Die quantenmechanischen ab-initio-3-21G-Berechnungen<sup>1)</sup> am unsubstituierten Kation der Salze 1 hatten chirale, allenartige Strukturen gegenüber planaren Formen favorisiert, wobei die Energiehyperfläche durch einen sehr weiten, extrem flachen Bereich gekennzeichnet war<sup>1)</sup>. Die NMR-Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit diesen Vorhersagen und spiegeln darüber hinaus, abgesehen von Lösungsmittelleffekten, auch die speziellen elektronischen und sterischen Einflussnahmen der jeweiligen Substituenten auf die Molekülstruktur wider. Aus den NMR-Daten sind keine unmittelbaren Informationen zur Konfiguration der Alkoxygruppen bezüglich der C—N—C-Gruppierung zu entnehmen; Kristallstruktur, quantenmechanische Berechnungen<sup>1)</sup> und die <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen von *Walter* und *Meese* an Imidsäureestern<sup>13)</sup> lassen jedoch übereinstimmend eine Z-Anordnung der R—O—C—N-Untereinheiten mit E-Struktur des O—C—N—C-Gerüstes in Lösung erwarten, wie sie z. B. in den Formen **Ic<sub>2</sub>** und **IIc<sub>5</sub>**, nicht aber in **Ic<sub>3</sub>** vorliegt.

### IR-Spektren

Alle Salze 1 zeigen die für 2-Azaallenium-Salze typische, oft mehrere 100  $\text{cm}^{-1}$  breite, stark strukturierte Bande im Bereich von 1620—1820  $\text{cm}^{-1}$  in Nujol (Festkörpersuspension) bzw. bei 1685—1830  $\text{cm}^{-1}$  (Dichlormethanlösung), die wir der antisymmetrischen CNC-Valenzschwingung zuordnen (Tab. 1; vgl. auch Lit.<sup>1)</sup>). Meist absorbieren die Lösungen bei höheren Wellenzahlen als die Festkörpersuspensionen, was auf eine höhere Bindungsordnung mit mehr Allen-Charakter hinweist (vgl. Lit.<sup>1)</sup>). Die *tert*-Butylderivate sind auch nach der Bandenlage eher als 2-Azaallenium-Salze einzuordnen, denn sie absorbieren generell im höheren Teil des Bereiches; die Methyl- und Phenylderivate zeigen hingegen in Lösung nur relativ kleine C—N-Bindungsordnungen. Im Vergleich zu den Monoalkoxy-2-azaallenium-Salzen **2<sup>2)</sup>** absorbieren die Salze 1 erwartungsgemäß bei geringerer Energie und geben so die mesomere Wechselwirkung des zusätzlichen Alkoxy-substituenten mit dem C=N=C-Gerüst zu erkennen. Die ungewöhnliche Halbwertsbreite der IR-Banden führen wir auf das gleichzeitige Vorliegen zahlreicher, energetisch sehr ähnlicher Konformerer mit unterschiedlichen C—N—C-Bindungswinkeln und Torsionswinkeln zurück<sup>1)</sup>.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für großzügige finanzielle Unterstützung und Herrn Dr. *Walter Bauer* für die Aufnahme der NMR-Spektren.

### Experimenteller Teil

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: IR: Acculab 8 der Fa. Beckman. — <sup>1</sup>H-NMR: PMX-60 (60 MHz), JMN-PS-100 (100 MHz) und JMN-GX 400 (400 MHz) der Fa. Jeol. — <sup>13</sup>C-NMR: JMN-PS-100 (25.15 MHz) und JMN-GX (400 MHz) der Fa. Jeol. — Die NMR-chemischen Verschiebungen beziehen sich auf TMS als Standard (intern,  $\delta = 0.00$ ). — FD-MS: MAT 212 der Fa. Varian (stets  $m/z$ -Werte). — Alle Umset-

zungen wurden unter Stickstoff als Schutzgas in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. — Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 1,3-Dialkoxy-2-azapropenylum-hexachloroantimonate durch Umsetzung der N-Acylimidsäure-alkylester 3a–h, k mit Triethyloxonium-hexachloroantimonat (4a):* Zu 4.38 g (10.0 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat (4a) in 40 ml 1,2-Dichlorethan gibt man bei Raumtemp. unter Rühren 10.0 mmol des entsprechenden N-Acylimidsäureesters 3 (evtl. in wenig 1,2-Dichlorethan gelöst) und läßt bei Raumtemp. 17 h röhren. Nach Kristallisieren und Reinigen wie angegeben werden die Salze abgefiltert, mit Tetrachlormethan oder Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

**1,3-Diethoxy-1,3-di-p-tolyl-2-azapropenylum-hexachloroantimonat (1aa):** Aus 3a (ungelöst) und 4a. Nach Einengen auf das halbe Lösungsmittelvolumen tropft man Tetrachlormethan bis zur beginnenden Trübung zu; bei gelindem Erwärmen klärt sich die Lösung; stufenweises Abkühlen auf Raumtemp., 5°C und –20°C ergibt farblose Kristalle mit 92% Ausb. Schmp. 145–148°C (Zers., Sintern ab 135°C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): δ = 1.73 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.42 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.88 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, (diast.)), 7.37, 7.70 (2d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 8H, Tolyl). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 25.15 MHz): δ = 14.20 (CH<sub>3</sub>), 21.96 (CH<sub>3</sub>), 71.86 (CH<sub>2</sub>), 123.22, 149.67 (i-Ph), 131.44, 131.55 (o-, m-Ph), 170.30 (C=N=C<sup>+</sup>). — IR (Nujol): 1640 (s, breit, strukturiert, C=N=C<sup>+</sup>), 1600 (s), 1405 (s), 1315 (s), 1290 (s), 1265 (m), 1245 (m), 1185 (m), 1165 (m), 1145 (m), 1125 (m), 1105 (m) cm<sup>–1</sup>. — FD-MS (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 310 (M<sup>+</sup>, 100%).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>Sb (644.9) Ber. C 37.25 H 3.75 N 2.17 Gef. C 37.10 H 3.73 N 2.38

**1-Ethoxy-3-isopropoxy-1,3-diphenyl-2-azapropenylum-hexachloroantimonat (1ba):** Aus 3b (ungelöst) und 4a. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. nimmt man den Rückstand in wenig heißem Acetonitril auf und tropft unter Röhren Diethylether bis zur beständigen Trübung zu. Stufenweises Abkühlen (wie bei 1aa) und Etherzugabe zur Mutterlauge ergibt farblose Kristalle (84%). Schmp. 135–136°C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz): δ = 1.61 (d, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.62 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.77 (m, breit, 2H, CH<sub>2</sub>, (diast.)), 5.49 (sept., <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 1H, CH), 7.50–7.56 (m, 4H, o-Ph), 7.72–7.81 (m, 6H, m-, p-Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 25.15 MHz): δ = 14.08 (CH<sub>3</sub>), 21.78 (CH<sub>3</sub>), 72.20 (CH<sub>2</sub>), 82.11 (CH), 125.86, 126.28 (i-Ph), 130.60, 130.65, 131.35 (o-, m-Ph), 137.36 (p-Ph), 169.81, 170.20 (C=N=C<sup>+</sup>). Bei –40°C spaltet das Signal bei 21.78 ppm in zwei Signale auf (21.20, 21.60 ppm). — IR (Nujol): 1710 (s, breit, strukturiert, C=N=C<sup>+</sup>), 1590 (m), 1500 (m), 1485 (m), 1400 (m), 1320 (s, breit), 1295 (s, breit), 1225 (w), 1190 (m), 1180 (m), 1165 (m) cm<sup>–1</sup>. — FD-MS (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 296 (M<sup>+</sup>, 100%).

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>Sb (630.9) Ber. C 36.17 H 3.51 N 2.22 Gef. C 36.16 H 3.21 N 2.05

**1,3-Diethoxy-1,3-diphenyl-2-azapropenylum-hexachloroantimonat (1ca):** Aus 3c und 4a. Durchführung und Aufarbeitung wie bei 1aa. Farblose Kristalle (89%). Schmp. 166°C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): δ = 1.71 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.87 (q, breit, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.30–7.93 (m, 10H, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25.15 MHz): δ = 14.01 (CH<sub>3</sub>), 71.74 (CH<sub>2</sub>), 124.38 (i-Ph), 130.23, 130.35 (o-, m-Ph), 137.12 (p-Ph), 169.51 (C=N=C<sup>+</sup>). Bei –60°C keine Veränderungen. — IR (Nujol): 1620 (s, breit, strukturiert, C=N=C<sup>+</sup>), 1595 (s), 1515 (m), 1495 (m), 1410 (m), 1405 (m), 1340 (s), 1325 (s), 1315 (m), 1305 (s), 1195 (m), 1185 (m) cm<sup>–1</sup>. — FD-MS (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 282 (M<sup>+</sup>, 100%), 283 (30%).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>Sb (616.8) Ber. C 35.05 H 3.27 N 2.27 Gef. C 34.81 H 2.97 N 2.34

**1-tert-Butyl-1-ethoxy-3-isopropoxy-3-phenyl-2-azapropenylum-hexachloroantimonat (1da):** Aus 3d und 4a. Durchführung und Aufarbeitung wie bei 1ba. Farblose Kristalle (92%). Schmp. 131–132°C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.32 (s, 9H, tBu), 1.64 (t,

$^3J = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.67 (d,  $^3J = 6.1$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 4.53, 4.68 (2 dq,  $^2J = 10.4$  Hz,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$  (diast.)), 5.34 (sept.,  $^3J = 6.1$  Hz, 1H, CH), 7.68–7.88 (m, 5H, Ph). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25.15 MHz):  $\delta = 13.80$  ( $\text{CH}_3$ ), 21.54, 21.69 ( $\text{CH}_3$ , diast.), 27.70 ( $t\text{Bu}$ ), 42.71 ( $t\text{Bu}$ ), 71.71 ( $\text{CH}_3$ ), 81.42 (CH), 127.68 (i-Ph), 130.53, 130.81 (o-, m-Ph), 137.54 (p-Ph), 164.57, 177.76 ( $\text{C}=\text{N}=\text{C}^+$ ). Beim Abkühlen auf  $-40^\circ\text{C}$  keine Veränderung. – IR (Nujol): 1690 (s, breit, strukt.,  $\text{C}=\text{N}=\text{C}^+$ ), 1590 (m), 1500 (m), 1315 (ss), 1290 (ss, breit), 1220 (m), 1175 (m), 1160 (m), 1130 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . – FD-MS ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ): 277 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{Sb}$  (610.9) Ber. C 33.43 H 4.29 N 2.29 Gef. C 33.67 H 4.35 N 2.24

**1-tert-Butyl-1,3-diethoxy-3-phenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1ea):** Aus 3e oder 3m und 4a. Durchführung und Aufarbeitung wie bei 1da. Hellelbe, große, klare Kristalle (64–78%). Schmp. 129–131 °C (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.33$  (s, 9H,  $t\text{Bu}$ ), 1.62, 1.72 (2t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 4.27–5.00 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  (diast.)), 7.60–7.93 (m, 5H, Ph). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25.15 MHz):  $\delta = 13.86$  ( $\text{CH}_3$ ), 27.82 ( $t\text{Bu}$ ), 42.23 ( $t\text{Bu}$ ), 71.55, 71.56 ( $\text{CH}_2$ ), 125.74 (i-Ph), 129.65, 130.47 (o-, m-Ph), 137.45 (p-Ph), 165.41, 176.95 ( $\text{C}=\text{N}=\text{C}^+$ ). – IR (Nujol): 1765 (s, breit, strukt.,  $\text{C}=\text{N}=\text{C}^+$ ), 1595 (m), 1510 (m), 1500 (m), 1400 (m), 1340 (s), 1330 (s), 1300 (s), 1230 (m), 1215 (m), 1185 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . – FD-MS ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ): 262 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{Sb}$  (596.9) Ber. C 32.20 H 4.05 N 2.35 Gef. C 32.05 H 3.82 N 2.40

**1,3-Diethoxy-1-isopropyl-3-phenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1fa):** Aus 3f (un gelöst) und 4a. Die Reaktionslösung wird auf 15 ml eingeengt und tropfenweise mit 200 ml Diethylether unter Rühren versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgetrennt, in 20 ml Dichlormethan gelöst und tropfenweise mit Diethylether bis zur beginnenden Kristallisation versetzt. Nach Abkühlen wie bei 1aa farblose Nadeln; Zugabe von Diethylether liefert weiteres Produkt (Ausb. 64%). Schmp. 98–100 °C. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.27$  (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.60, 1.72 (2t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.98 (sept.,  $^3J = 6.8$  Hz, 1H, CH), 4.68, 4.73 (2q,  $^3J = 7.0$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.50–8.10 (m, 5H, Ph). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25.15 MHz):  $\delta = 13.89$  ( $\text{CH}_3$ ), 19.60 (i-Pr), 37.68 (i-Pr), 71.53 ( $\text{CH}_2$ ), 72.17 ( $\text{CH}_2$ ), 127.05 (i-Ph), 130.84, 131.20 (o-, m-Ph), 137.97 (p-Ph), 169.15, 177.67 ( $\text{C}=\text{N}=\text{C}^+$ ). Bei  $-40^\circ\text{C}$  breites Koaleszenzsignal bei 19.51 ppm. – IR (Nujol): 1710 (s, breit, strukt.,  $\text{C}=\text{N}=\text{C}^+$ ), 1595 (m), 1510 (s), 1490 (m), 1405 (m), 1330 (ss), 1315 (ss), 1305 (ss), 1295 (ss), 1180 (m), 1160 (m), 1135 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . – FD-MS ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ): 249 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{Sb}$  (582.8) Ber. C 30.91 H 3.80 N 2.40 Gef. C 30.96 H 3.58 N 2.10

**1,3-Diethoxy-1-methyl-3-phenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1ga):** Aus 1g (gelöst in 10 ml 1,2-Dichlorethan) und 4a bei  $0^\circ\text{C}$ . Nach 3 h Rühren bei  $0^\circ\text{C}$  und 7 h bei Raumtemp. wird auf ein Drittel des Lösungsmittelvolumens eingeengt und tropfenweise mit Diethylether bis zur beginnenden Kristallisation versetzt. Nach Abkühlen wie bei 1aa massive, farblose Kristalle (80%). Schmp. 109–112 °C. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 60 MHz):  $\delta = 1.55$ , 1.65 (2t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.48 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.73, 4.81 (2q,  $^3J = 7.0$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.50–8.15 (m, 5H, Ph). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25.15 MHz):  $\delta = 13.98$  ( $\text{CH}_3$ ), 23.30 ( $\text{CH}_3$ ), 71.23, 72.47 ( $\text{CH}_2$ ), 126.44 (i-Ph), 130.81, 131.81 (o-, m-Ph), 138.27 (p-Ph), 173.12, 173.69 ( $\text{C}=\text{N}=\text{C}^+$ ). – IR (Nujol): 1735 (s, breit, strukturiert,  $\text{C}=\text{N}=\text{C}^+$ ), 1590 (m), 1510 (w), 1495 (w), 1480 (m), 1410 (m), 1220 (ss), 1210 (ss), 1190 (ss)  $\text{cm}^{-1}$ . – FD-MS ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ): 220 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100%), 255 ( $\text{M}^+ + \text{Cl}$ , 39%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{Sb}$  (554.8) Ber. C 28.15 H 3.27 N 2.52 Gef. C 28.32 H 3.35 N 2.37

**1,3-Di-tert-butyl-1,3-diethoxy-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1ha):** Aus 3h (gelöst in 10 ml 1,2-Dichlorethan) und 4a. Zur filtrierten, siedenden Reaktionslösung wird unter Rühren Tetrachlormethan bis zur beständigen Trübung zugetropft. Abkühlen wie bei 1aa ergibt

große, farblose, klare Kristalle (90%). Schmp. 188–189 °C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz):  $\delta$  = 1.30 (s, 18H, tBu), 1.43 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.18, 4.22 (2 dq, <sup>2</sup>J = 10.4 Hz, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 4H, CH<sub>2</sub> (diast.)). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 25.15 MHz):  $\delta$  = 13.62 (CH<sub>3</sub>), 27.15, 40.59 (tBu), 70.95 (CH<sub>2</sub>), 172.69 (C=N=C<sup>+</sup>). — IR (Nujol): 1820 (s, breit, strukt., C=N=C<sup>+</sup>), 1405 (m), 1305 (s), 1285 (ss), 1220 (s), 1180 (m), 1115 (m) cm<sup>-1</sup>. — FD-MS (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 242 (M<sup>+</sup>, 100%).

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>Sb (576.9) Ber. C 29.15 H 4.89 N 2.43 Gef. C 29.20 H 4.86 N 2.33

**1,3-Diethoxy-1,3-dimethyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1ka):** Aus 3k (gelöst in 10 ml 1,2-Dichlorethan) und 4a; 7 h Röhren bei Raumtemp. Nach Einengen auf die Hälfte des Lösungsmittelvolumens i. Vak. tropft man unter Röhren 120 ml Diethylether zu und kühlt dann auf –60 °C ab. Der farblose Niederschlag wird bei –60 °C abgefiltert, in 12 ml Dichlormethan aufgenommen und mit ca. 8 ml Diethylether bis zur beständigen Trübung versetzt. Nach Erwärmen und Abkühlen auf Raumtemp. erhält man gelbliche Kristalle, die aus Dichlormethan/Diethylether umkristallisiert werden (22%). Schmp. 119–125 °C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 60 MHz):  $\delta$  = 1.42 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.50 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.45 (q, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25.15 MHz):  $\delta$  = 13.83 (CH<sub>3</sub>), 23.57 (CH<sub>3</sub>), 71.38 (CH<sub>2</sub>), 176.46 (C=N=C<sup>+</sup>). — IR (Nujol): 1710 (s, breit, strukt., C=N=C<sup>+</sup>), 1530 (m), 1395 (m), 1320 (s), 1300 (s, breit), 1240 (w), 1210 (m), 1125 (m), 1100 (s) cm<sup>-1</sup>. — FD-MS (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 89 (100%), 158 (M<sup>+</sup>, 27%), 193 (M<sup>+</sup> + Cl, 13%).

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>Sb (492.7) Ber. C 19.50 H 3.27 N 2.84 Gef. C 19.41 H 3.08 N 2.60

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 1,3-Dialkoxy-2-azaallenium-tetrafluoroborate 1cb, 1eb, 1hb durch Umsetzung der N-Acylimidsäureester 3c, 3e und 3h mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat (4b):* Zu 2.85 g (15.0 mmol) 4b in 35 ml 1,2-Dichlorethan tropft man unter Röhren 15 mmol des entsprechenden N-Acylimidsäureesters 3, gelöst in 10 ml 1,2-Dichlorethan. Nach 17 h Röhren bei Raumtemp. entfernt man alle leichtflüchtigen Bestandteile i. Hochvak. Der Rückstand wird nach den folgenden Methoden aufgearbeitet.

**1,3-Diethoxy-1,3-diphenyl-2-azaallenium-tetrafluoroborat (1cb):** Darstellung nach Lit.<sup>1)</sup>.

**1-tert-Butyl-1,3-diethoxy-3-phenyl-2-azaallenium-tetrafluoroborat (1eb):** Nach Auflösen des Rückstandes in Acetonitril kühlt man auf –78 °C ab und tropft unter kräftigem Röhren Diethylether zu, bis keine weitere Fällung mehr erfolgt. Der Niederschlag wird bei –78 °C abgefiltert und nochmals wie oben umgefällt, dann mit Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Feinkristalliner, farbloser Feststoff (92%). Schmp. 84–88 °C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 1.30 (s, 9H, tBu), 1.63, 1.60 (2 t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.42, 4.72 (2 dq, <sup>2</sup>J = 10.4 Hz, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub> (diast.)), 4.57, 4.86 (2 dq, <sup>2</sup>J = 10.6 Hz, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub> (diast.)), 7.63–7.67 (m, 2H, o-Ph), 7.79–7.82 (m, 3H, p-, m-Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25.15 MHz):  $\delta$  = 12.95, 13.10 (CH<sub>3</sub>), 26.85, 41.38 (tBu), 70.50, 70.83 (CH<sub>2</sub>), 125.50 (i-Ph), 129.14, 129.65 (o-, m-Ph), 136.35 (p-Ph), 164.20, 175.52 (C=N=C<sup>+</sup>). — IR (Nujol): 1740 (s, breit, strukt., C=N=C<sup>+</sup>), 1595 (m), 1500 (m), 1410 (m), 1400 (m), 1320 (s), 1300 (s), 1280 (s), 1210 (s), 1200 (m), 1175 (m), 1125 (m), 1080 (m), 1040 (ss, BF<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>. — FD-MS (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 262 (M<sup>+</sup>, 100%).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> (349.2) Ber. C 55.04 H 6.93 N 4.01 Gef. C 55.27 H 6.80 N 4.11

**1,3-Di-tert-butyl-1,3-diethoxy-2-azaallenium-tetrafluoroborat (1hb):** Aus 3h und 4b. Der Rückstand wird mehrmals mit Diethylether gewaschen und i. Hochvak. von flüchtigen Bestandteilen befreit. Hellgelbes Öl (90%). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz):  $\delta$  = 1.37 (s, 18H, tBu), 1.47 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.35 (m, 4H, CH<sub>2</sub> (diast.)). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 25.15 MHz):  $\delta$  = 13.89 (CH<sub>3</sub>), 27.26, 41.01 (tBu), 71.50 (CH<sub>2</sub>), 173.00 (C=N=C<sup>+</sup>). — IR

(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1825 (s, breit, strukt., C=N=C<sup>+</sup>), 1500 (m), 1480 (m), 1465 (m), 1420 (m), 1390 (w), 1370 (m), 1250–1300 (s), 1220 (s), 1180 (m), 1065 (ss, breit, BF<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>. — FD-MS (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 241 (M<sup>+</sup> – 1, 43%), 242 (M<sup>+</sup>, 100%).

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>BF<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> (329.2) Ber. C 51.08 H 8.57 N 4.26 Gef. C 49.35 H 7.53 N 4.19

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 1-Alkoxy-3-methoxy-2-azaallenium-hexachloroantimonate 1bc, 1dc, 1ic, 1lc aus den N-Acylimidsäureestern 3b, 3d, 3i, 3l und Trimethyloxonium-hexachloroantimonat (4c):* Zu 2.75 g (7.0 mmol) 4c in 15 ml Nitromethan gibt man bei Raumtemp. 7.0 mmol des entsprechenden N-Acylimidsäureesters 3. Nach 17 h (1lc: 3 h) Röhren wird kristallisiert und gereinigt wie angegeben. Die Kristalle werden abgesaugt und i. Hochvak. getrocknet.

**1-Isopropoxy-3-methoxy-1,3-diphenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1bc):** Aus 3b und 4c. Nach Einengen der Lösung auf die Hälfte (Vak.) tropft man bei Raumtemp. unter Röhren Diethylether bis zur eben beginnenden Kristallisation zu. Nach Abkühlen wie bei 1aa und analoger Aufarbeitung der Mutterlauge erhält man farblose Kristalle, die aus Chloroform umkristallisiert werden (68%). Schmp. 132–133°C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 60 MHz): δ = 1.70 (d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.58 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.60 (sept., <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1H, CH), 7.30–8.10 (m, 10H, Ph). Bei –25°C (100 MHz) spaltet das Signal bei 1.70 ppm in zwei eng beieinander liegende Doublets auf. — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 25.15 MHz): δ = 21.78 (CH<sub>3</sub>), 61.46 (OCH<sub>3</sub>), 82.45 (CH), 125.74, 126.28 (i-Ph), 130.62, 130.74, 131.47 (o-, m-Ph), 137.48, 137.57 (p-Ph), 170.51, 170.78 (C=N=C<sup>+</sup>). Bei –40°C spaltet das Signal bei 21.78 ppm auf (21.20, 21.60 ppm). — IR (Nujol): 1640 (s, breit, strukt., C=N=C<sup>+</sup>), 1590 (m), 1505 (m), 1485 (m), 1410 (m), 1335 (ss), 1315 (s), 1295 (ss), 1245 (w), 1200 (m) cm<sup>-1</sup>. — FD-MS (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 267 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 17%), 282 (M<sup>+</sup>, 100%), 317 (M<sup>+</sup> + Cl, 12%).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>Sb (616.8) Ber. C 35.05 H 3.27 N 2.27 Gef. C 35.18 H 3.24 N 2.18

**1-tert-Butyl-3-isopropoxy-1-methoxy-3-phenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1dc):** Aus 3d und 4c. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. löst man den Rückstand in 10 ml CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7:3) und tropft unter Röhren Diethylether bis zur beginnenden Kristallisation zu. Nach Abkühlen wie bei 1aa und Aufarbeiten der Mutterlauge gelbliche Kristalle (68%). Schmp. 115–116°C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 60 MHz): δ = 1.37 (s, 9H, tBu), 1.65, 1.71 (2 d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub> (diast.)), 4.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.42 (sept., <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 1H, CH), 7.65–8.15 (m, 5H, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 25.15 MHz): δ = 21.54, 21.69 (CH<sub>3</sub>, diast.), 27.70, 42.74 (tBu), 61.22 (OCH<sub>3</sub>), 81.75 (CH), 127.65 (i-Ph), 130.62, 130.81 (o-, m-Ph), 137.69 (p-Ph), 165.38, 178.40 (C=N=C<sup>+</sup>). Koaleszenz bei ca. 50°C (100 MHz); daraus  $\Delta G_{323}^{\ddagger}$  ca. 16.4 kcal/mol. — IR (Nujol): 1700 (s, breit, strukt., C=N=C<sup>+</sup>), 1595 (m), 1515 (m), 1485 (m), 1420 (m), 1410 (m), 1315 (s), 1300 (s), 1230 (m), 1200 (w) cm<sup>-1</sup>. — FD-MS (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 220 (5%), 262 (M<sup>+</sup>, 40%), 263 (M<sup>+</sup> + 1, 100%).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>Sb (596.8) Ber. C 32.20 H 4.05 N 2.35 Gef. C 32.40 H 3.95 N 2.21

**1,3-Diisopropyl-1,3-dimethoxy-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1ic):** Aus 3i und 4c. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. nimmt man in 15 ml siedendem Dichlormethan auf und gibt unter Röhren Diethylether bis zur beständigen Trübung zu. Nach Abkühlen wie bei 1aa farblose massive Kristalle (72%). Schmp. 135–137°C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>CN = 1/1, 60 MHz): δ = 1.31 (d, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.05 (sept., <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H, CH), 4.08 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 25.15 MHz): δ = 19.14, 36.95 (iPr), 60.91 (OCH<sub>3</sub>), 175.98 (C=N=C<sup>+</sup>). Bei –91°C keine signifikanten Unterschiede (100 MHz). — IR (Nujol): 1790 (s, breit, strukt., C=N=C<sup>+</sup>), 1545 (m), 1335 (s), 1320 (s),

1300 (m), 1275 (s), 1200 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . — FD-MS ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ): 108 (60%), 186 ( $\text{M}^+$ , 100%), 221 ( $\text{M}^+ + \text{Cl}$ , 15%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{Sb}$  (520.7) Ber. C 23.07 H 3.87 N 2.69 Gef. C 23.23 H 3.86 N 2.60

**1,3-Dimethoxy-1,3-dimethyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat (1c):** Aus **3l** und **4c**. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. löst man den Rückstand in 22 ml  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$  (1/2) und tropft unter Röhren 120 ml Diethylether zu. Der farblose Niederschlag wird abgefiltert und in 5 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst. Nach Zugabe von Diethylether bis zur beständigen Trübung erwärmt man bis zur Klärung der Lösung. Abkühlen wie bei **1aa** ergibt gelbliche, klare Kristalle (54%). Schmp. 176–178°C (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 60 MHz):  $\delta$  = 2.52 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 4.10 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , –45°C, 25.15 MHz):  $\delta$  = 22.93 ( $\text{CH}_3$ ), 60.43 ( $\text{OCH}_3$ ), 177.89 ( $\text{C}=\text{N}=\text{C}^+$ ). — IR (Nujol): 1705 (s, breit, strukt.,  $\text{C}=\text{N}=\text{C}^+$ ), 1550 (w), 1310 (s, breit), 1295 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . — FD-MS ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ): 129 ( $\text{M}^+ - 1$ , 31%), 130 ( $\text{M}^+$ , 100%).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{Sb}$  (464.6) Ber. C 15.51 H 2.60 N 3.01 Gef. C 15.36 H 2.31 N 2.99

**(1-Methoxyethyliden)methylammonium-hexachloroantimonat (8):** 1.8 g (4.6 mmol) Trimethyloxonium-hexachloroantimonat (**4c**) und 0.4 g (5.5 mmol) *N*-Methylacetamid werden bei Raumtemp. unter Röhren gemischt, wobei das Reaktionsgemisch stark aufschlämt. Das entstandene Öl verfestigt sich langsam. Nach Waschen mit 10 ml *n*-Hexan und 10 ml Diethylether wird in 15 ml Dichlormethan aufgenommen und mit Diethylether bei 0°C ausgefällt. Nach Absaugen, Waschen mit Diethylether und Trocknen i. Hochvak. farbloser, feinkristalliner Feststoff (81%). Schmp. 108–111°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 60 MHz):  $\delta$  = 2.46 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.00 (d,  $^3J = 5.5$  Hz, 3H,  $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 4.22 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7–9 (breit, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25.15 MHz):  $\delta$  = 18.08 ( $\text{CH}_3$ ), 29.46 ( $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 61.34 ( $\text{OCH}_3$ ), 178.95 ( $\text{O}-\text{C}-\text{N}$ ). — IR (Nujol): 3340 (m), 3300 (NH), 1670 (s,  $\text{C}=\text{N}$ ), 1545 (m), 1400 (m), 1315 (m), 1185 (m), 1165 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### CAS-Registry-Nummern

**1aa:** 100656-22-2 / **1ba:** 100656-24-4 / **1bc:** 100656-26-6 / **1ca:** 100656-27-7 / **1cb:** 99277-18-6 / **1da:** 100656-29-9 / **1dc:** 100656-31-3 / **1ea:** 100656-33-5 / **1eb:** 100656-34-6 / **1fa:** 100656-36-8 / **1ga:** 100656-38-0 / **1ha:** 100656-40-4 / **1hb:** 100656-41-5 / **1ic:** 100656-43-7 / **1ka:** 100656-45-9 / **1lc:** 100656-47-1 / **3a:** 99028-38-3 / **3b:** 99028-37-2 / **3c:** 19344-10-6 / **3d:** 99028-36-1 / **3e:** 99028-48-5 / **3f:** 33243-89-9 / **3g:** 87277-54-1 / **3h:** 99028-46-3 / **3i:** 99028-45-2 / **3k:** 99028-44-1 / **3l:** 99028-43-0 / **3m:** 99028-47-4 / **4a:** 3264-67-3 / **4b:** 368-39-8 / **4c:** 54075-76-2 / **8:** 100656-48-2 / *AcNHMe:* 79-16-3

<sup>1)</sup> E.-U. Würthwein, R. Kupfer, R. Allmann und M. Nagel, *Chem. Ber.* **118**, 3632 (1985).

<sup>2)</sup> R. Kupfer und E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **119**, 857 (1986); R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Nagel und R. Allmann, *Chem. Ber.* **118**, 643 (1985); E.-U. Würthwein, R. Kupfer und C. Kaliba, *Angew. Chem.* **95**, 247 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 264; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 252 (1983).

<sup>3)</sup> R. Kupfer, S. Meier und E.-U. Würthwein, *Synthesis* **1984**, 688; R. Allmann, R. Kupfer, M. Nagel und E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **117**, 1597 (1984).

<sup>4)</sup> R. Kupfer, M. Nagel, E.-U. Würthwein und R. Allmann, *Chem. Ber.* **118**, 3089 (1985).

<sup>5)</sup> H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schrödt und J. Spille, *Chem. Ber.* **89**, 2060 (1956).

<sup>6)</sup> R. Kupfer, Dissertation, Univ. Erlangen, 1986.

<sup>7)</sup> W. B. Jennings, *Chem. Rev.* **75**, 307 (1975).

- <sup>8)</sup> H. Günther, NMR-Spektroskopie, 2. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart 1983.  
<sup>9)</sup> H. Gold, Angew. Chem. **72**, 956 (1960); H. Pritzkow und H. Hartl, Acta Crystallogr., Sect. B **29**, 1777 (1973).  
<sup>10)</sup> J. C. Jochims, R. Abu-El-Halawa, I. Jibril und G. Huttner, Chem. Ber. **117**, 1900 (1984).  
<sup>11)</sup> E.-U. Würthwein, Angew. Chem. **93**, 110 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 99 (1981).  
<sup>12)</sup> M. Al-Talib, I. Jibril, E.-U. Würthwein, J. C. Jochims und G. Huttner, Chem. Ber. **117**, 3365 (1984).  
<sup>13)</sup> W. Walter und C. O. Meese, Chem. Ber. **110**, 2463 (1977).

[247/85]