

2-(Aminothio)acrylamidine aus Schwefeldiimiden und Inaminen mit 3-ständigem Wasserstoff

Hans Gotthardt^{*a}, Thomas Löhr^a und David J. Brauer^b

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie^a und Anorganische Chemie^b, Bergische Universität Wuppertal, Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 24. November 1986

Die Schwefeldiimide **1a–c** reagieren mit den Inaminen **2a** oder **2b** zu den Titelverbindungen **5a–d**. Spektroskopische Daten sowie die Ergebnisse der an **5a** durchgeführten Röntgenstrukturanalyse belegen die Konstitutionen.

Die synthetisch und strukturell interessanten Schwefeldiimide vom Typ **1** reagieren mit 1,3-Dienen nach dem Schema der [4 + 2]-Cycloaddition, während mit Enolethern oder Ketenen [2 + 2]-Cycloaddukte gebildet werden^{1,2)}. Mit elektronenanziehenden Gruppen substituierte Schwefeldiimide entfalten gegenüber geeigneten Alkenen hohe und regioselektive En-Reaktivität, wobei in der Regel die En-Produkte anschließend unter milden Reaktionsbedingungen eine sigmatrope [2,3]-Umlagerung in *N*-(2-Alkenyl)diaminosulfane erleiden^{1,3–5)}.

Obwohl die Chemie der Schwefeldiimide Gegenstand intensiver Forschung ist, ist unseres Wissens noch nicht über Reaktionen von **1** mit Inaminen berichtet worden. Nachstehend beschreiben wir neue Reaktionen von **1** mit Inaminen, die in 3-Position Wasserstoffatome enthalten, sowie die Röntgenstrukturanalyse des Produkts **5a**.

1. Umsetzungen von Schwefeldiimiden **1** mit Inaminen **2**

Im weiteren Verlauf unserer Studien über Cycloadditionen von Heterocumulenen^{6,7)} untersuchten wir auch das Reaktionsverhalten von Schwefeldiimiden vom Typ **1**¹⁾ gegenüber Inaminen mit 3-ständigem Wasserstoff.

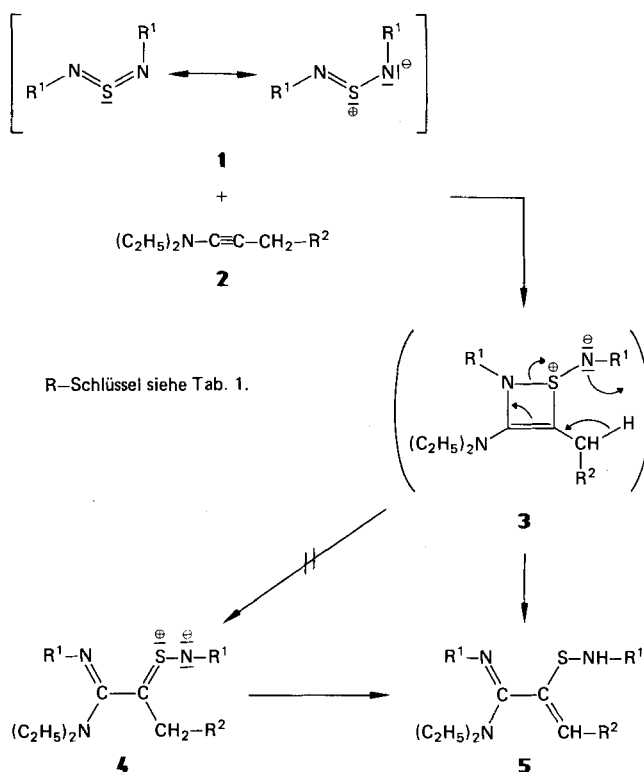
Behandelt man das Schwefeldiimid **1a** in Dichlormethan mit 1.03 Moläquivalent 1-(Diethylamino)-1-propin (**2a**) bei Raumtemperatur unter Stickstoff-Schutz, so erfolgt spontane Reaktion, und durch Kristallisieren erhält man 62% gelbe Nadeln von **5a**.

Schon die Elementaranalyse und das Molekül-Ion bei $m/z = 415$ (11%, M^+) im Massenspektrum sprechen für ein 1:1-Addukt. Neben anderen mit Formel **5a** übereinstimmenden Signalen bietet das ¹H-NMR-Spektrum ein mit D₂O austauschbares breites NH-Singulett sowie zwei Resonanzen bei $\delta = 5.06$ und 5.17 , mit $J = 1.1$ Hz zu Dubletts aufgespalten, die zwei nichtisochronen olefinischen Wasserstoffen entsprechen. Auch die N–H- und C=N-Bande im IR-Spektrum (Tab. 1) sowie die Tieffeldresonanz von C-1 bei $\delta = 157.94$ im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum sind wie das Ergebnis einer Röntgen-Einkristallstrukturanalyse (s. unten) in Einklang mit Konstitution **5a**.

2-(Aminothio)acrylamidines from Sulfur Diimides and Ynamines Containing Hydrogen in 3-Position

The sulfur diimides **1a–c** react with the ynamines **2a** or **2b** to produce the title compounds **5a–d**. Spectroscopic data as well as the results of an X-ray analysis of **5a** are consistent with the structures.

In gleicher Weise reagieren die Schwefeldiimide **1a–c** mit den Inaminen **2b** oder **2a** zu den 2-(Aminothio)acrylamidinen **5b–d** der Tab. 1. Wie **5a** zeigen auch **5b–d** im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum eine Tieffeldresonanz im für Aminokohlenstoffe erwarteten Bereich, während die C-2-Resonanz in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster an der CC-Doppelbindung zwischen $\delta = 129.64$ und 145.00 erscheint (Tab. 1). Bei der Elektronenstoßanregung spalten **5a–d** im Massenspektrometer in $M^+ - R^1NH$, und in den Fällen **5b–d** tritt noch $M^+ - R^1NHS$ als Schlüsselfragment-Ion auf.



Da Thion-S-imide vom Typ **4** thermisch unter Erhalt der Methylgruppe ($R^2 = H$) Schwefel abgespalten⁸⁾, nehmen wir

an, daß die 5-Bildung nicht über 4, sondern aus dem nicht isolierbaren [2 + 2]-Cycloaddukt 3 unter Protonenverschiebung und Ringöffnung im Sinne der Pfeile erfolgt.

Tab. 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der 2-(Aminothio)acrylamidine 5

Edukte 1 2	5	R ¹	R ²	IR (KBr) [cm ⁻¹] $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ C=N	¹³ C{ ¹ H}- NMR δ [ppm] C-1 C-2
a	a	a	4-NO ₂ C ₆ H ₄	H	3310 157.94 1560 138.28
a	b	b	4-NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	3320 158.21 1566 129.64
b	a	c	4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂	H	3100 160.91 1534 145.00
c	a	d	C ₆ H ₅	H	3355 153.53 1570 141.14

2. Röntgenkristallstruktur des 2-(Aminothio)acrylamidins 5a

Wie aus Abb. 1 zu entnehmen ist, besitzt 5a eine räumliche, kettenförmige Struktur. In Tab. 2 sind die wichtigsten Bindungslängen und Winkel zusammengefaßt.

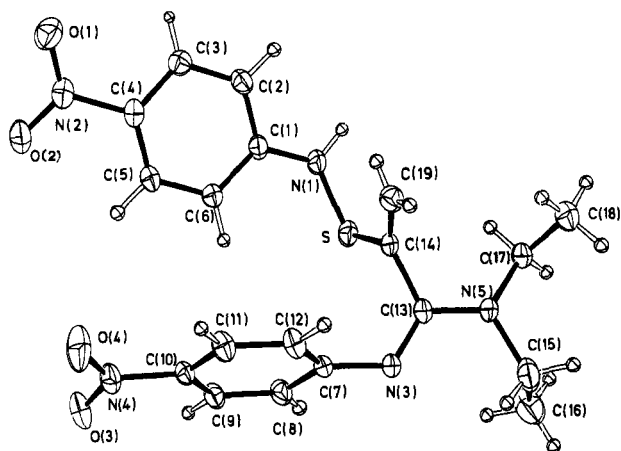


Abb. 1. Molekülstruktur von 5a nach ORTEP mit Indizierung der Atome

Der kurze N(5)–C(13)-Bindungsabstand von 1.349(4) Å deutet auf eine π -Delokalisierung in dieser Bindung hin. Dafür sprechen auch die nahezu planare Umgebung des N(5)-Atoms, das nur 0.084(4) Å aus der durch C(13), C(15) und C(17) gespannten Ebene liegt, und der N(3)–C(13)–N(5)–C(15)-Torsionswinkel von $-10.3(6)^\circ$. Sterische Abstoßungen zwischen der Diethylamino-Gruppe und den S- und CH₂-Substituenten am C(14)-Atom werden durch die gegenseitige Verdrillung der Ebenen C(19)=C(14)–S–C(13) und C(14)–C(13) [=N(3)]–N(5) [C(19)–C(14)–C(13)–N(5)-Torsionswinkel $-72.5(5)^\circ$] vermieden. Gleichzeitig wird eine nennenswerte Konjugation zwischen den N(3)–C(13)- und C(14)–C(19)-Doppelbindungen ausgeschaltet. Da die N(3)–C(7)- und C(13)–C(14)-Bindungen *cis*-Anordnung aufweisen, können

keine sterischen Wechselwirkungen zwischen dem *p*-Nitrophenyl-Rest am N(3)-Atom und der Diethylaminogruppe auftreten.

Die Schiefstellung des *p*-Nitrophenyl-Ringes an N(3) gegenüber dem N(3)–C(13)- π -System geht aus dem C(13)–N(3)–C(7)–C(8)-Torsionswinkel von $117.8(4)^\circ$ hervor. Entsprechende Anordnungen wurden für *N*²-(4-Nitrophenyl)amidine öfter beobachtet^{9–11}.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel von 5a (Standardabweichungen in Klammern)

a) Bindungsabstände (Å)			
N(1)–C(1)	1.391(4)	C(13)–N(5)	1.349(4)
N(1)–S	1.656(3)	N(3)–C(7)	1.395(4)
S–C(14)	1.750(4)	N(5)–C(15)	1.531(6)
C(14)–C(19)	1.306(5)	N(5)–C(17)	1.482(5)
C(13)–C(14)	1.492(5)	C(15)–C(16)	1.412(7)
C(13)–N(3)	1.288(4)	C(17)–C(18)	1.498(6)
b) Bindungswinkel ($^\circ$)			
C(1)–N(1)–S	124.9(3)	N(5)–C(13)–C(14)	115.5(3)
N(1)–S–C(14)	102.7(2)	C(7)–N(3)–C(13)	121.3(3)
S–C(14)–C(13)	112.1(3)	C(13)–N(5)–C(15)	118.2(3)
S–C(14)–C(19)	122.8(3)	C(13)–N(5)–C(17)	122.2(3)
C(13)–C(14)–C(19)	125.1(4)	C(15)–N(5)–C(17)	118.7(3)
N(3)–C(13)–N(5)	121.6(3)	N(5)–C(13)–C(16)	108.0(5)
N(3)–C(13)–C(14)	122.9(3)	N(5)–C(17)–C(18)	111.5(4)
c) Torsionswinkel ($^\circ$)			
N(1)–S–C(14)–C(19)	0.0(3)	C(19)–C(14)–C(13)–N(5)	$-72.5(5)$
C(1)–N(1)–S–C(14)	$-84.1(3)$	C(14)–C(13)–N(3)–C(7)	$-6.9(4)$
S–N(1)–C(1)–C(2)	164.3(8)	C(13)–N(3)–C(7)–C(8)	117.8(4)
N(3)–C(13)–N(5)–C(15)	$-10.3(6)$	C(14)–C(13)–N(5)–C(17)	$-23.6(6)$

Trotz des großen C(1)–N(1)–S-Winkels von $124.9(3)^\circ$ hat das N(1)-Atom eine pyramidale Umgebung. So neigt sich die N(1)–H(1)-Bindung um $23(3)^\circ$ zu der durch C(1), N(1) und S gespannten Ebene; diese Ebene ist um $16.7(3)^\circ$ zum *p*-Nitrophenyl-Ring am N(1)-Atom verdrillt.

Das N(1)–S–C(14)–C(19)-Fragment weist eine *cis*-Anordnung auf. Offensichtlich wird eine Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am N(1)-Atom und dem *p*- π -Elektronenpaar des S-Atoms vermieden, da der C(1)–N(1)–S–C(14)-Torsionswinkel $-84.1(3)^\circ$ beträgt.

Da die endgültige Differenz-Fourier-Synthese drei kleine Maxima (0.35 bis 0.55 e/Å³) in der Nähe der N(5)-, C(15)- und C(16)-Atome besitzt, könnten die ungewöhnlichen N(5)–C(15)- und C(15)–C(16)-Bindungsabstände auf Fehlordnung im Kristall zurückzuführen sein. Die anderen Strukturparameter weisen keine Besonderheiten auf.

Mit dem O(3')-Atom eines benachbarten Moleküls bildet das H(1)-Atom den kürzesten intermolekularen Kontakt [2.27(4) Å]. Vermutlich liegt hier eine schwache [N(1)...O(3') 2.961(5) Å] und deutlich gewinkelte [N(1)–H(1)–O(3') $137(4)^\circ$] Wasserstoffbrückenbindung vor.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir bestens für die Förderung dieses Forschungsprogramms.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 397 und 1420. – ¹H-NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian EM 360 (60 MHz) und EM 390 (90 MHz); wenn nicht anders erwähnt, wurden die Spektren bei 60 MHz registriert. – Massenspektren (70 eV): Varian MAT 311 A. – Schmelzpunkte: Modell Gallenkamp (Metallblock), unkorrigiert. – Säulenchromatographie (SC): Kieselgel 60 (Korngröße 0.040–0.063 mm) der Fa. Merck. Die Trennungen erfolgten nach der Methode der Flash-

Chromatographie¹²⁾. — Alle Umsetzungen wurden in absol. Lösungsmitteln unter Stickstoff-Schutz durchgeführt.

Allgemeine Arbeitsweise für die Darstellung von **5**: Zur gerührten Mischung aus **1** im angegebenen Lösungsmittel tropft man bei 20 °C die Lösung des Inamins **2** in 20 ml Solvens, engt nach der angegebenen Zeit i. Vak. ein und kristallisiert entweder direkt um oder arbeitet durch SC auf.

N',N'-Diethyl-*N*-(4-nitrophenyl)-2-(4-nitrophenylaminothio)acrylamidin (**5a**): Aus 1.00 g (3.29 mmol) Bis(4-nitrophenyl)schwefeldiimid (**1a**)¹³⁾, 100 ml Dichlormethan und 0.375 g (3.38 mmol) 1-(Diethylamino)-1-propin (**2a**) (15 min) erhält man 0.853 g (62%) gelbe Nadeln mit Schmp. 162–163.5 °C (aus Ethanol). — IR (KBr): 3310 cm⁻¹ (NH), 1600 sh und 1588 (C=C, N–H δ), 1560 (C=N), 1508, 1490, 1334 sh und 1320 (NO₂). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23 [t, *J* = 6.7 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂], 3.50 [q, *J* = 6.7 Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂], 5.06 und 5.17 (2 d, *J* = 1.1 Hz; 2H, =CH₂), 5.77 (s. br.; 1H, NH, mit D₂O austauschbar), 6.63–8.08 (AA'XX'; 4H, *p*-disubst. C₆H₄), 6.80–8.20 (AA'XX'; 4H, *p*-disubst. C₆H₄). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 13.37 (2C; 2CH₃), 42.18 [2C; N(CH₂)₂], 110.31 (1C; C-3), 113.94 und 122.66 (4C; 4*o*-C), 124.26 und 125.51 (4C; 4*m*-C), 138.28 (1C; C-2), 141.23 und 141.96 (2C; 2*p*-C), 151.50 und 152.55 (2C; 2*s*-C), 157.94 (1C; C-1). — MS (155 °C): *m/z* (%) = 415 (11, M⁺), 278 (49, M⁺ – O₂NC₆H₄NH), 138 (92), 65 (100).

C₁₉H₂₁N₃O₄S (415.5) Ber. C 54.93 H 5.10 N 16.86
Gef. C 54.95 H 5.08 N 16.80

N',N'-Diethyl-*N*-(4-nitrophenyl)-2-(4-nitrophenylaminothio)crotonamidin (**5b**): 1.26 g (4.15 mmol) **1a**¹³⁾, 110 ml Dichlormethan und 0.520 g (4.16 mmol) 1-(Diethylamino)-1-butan (**2b**)¹⁴⁾ (15 min) ergeben 1.07 g (60%) gelbe Nadeln mit Schmp. 136–137 °C (aus Ethanol). — IR (KBr): 3320 cm⁻¹ (NH), 1590 (C=C, N–H δ), 1566 (C=N), 1508, 1488, 1333 und 1314 (NO₂). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23 [t, *J* = 7.1 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂], 1.72 (d, *J* = 6.7 Hz; 3H, CHCH₃), 3.47 und 3.59 [2 q. br., *J* = 7.1 Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂], 5.51 (q, *J* = 6.7 Hz; 1H, CHCH₃), 5.98 (s. br.; 1H, NH, mit D₂O austauschbar), 6.76–8.15 (AA'XX'; 4H, *p*-disubst. C₆H₄), 6.81–8.21 (AA'XX'; 4H, *p*-disubst. C₆H₄). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 12.12 und 14.61 (2C; 2CH₃), 16.17 (1C; CHCH₃), 40.84 und 43.23 [2C; N(CH₂)₂], 114.14 und 122.41 (4C; 4*o*-C), 122.94 (1C; C-3), 124.39 und 125.60 (4C; 4*m*-C), 129.64 (1C; C-2), 140.90 und 141.99 (2C; 2*p*-C), 152.21 und 152.74 (2C; 2*s*-C), 158.21 (1C; C-1). — MS (165 °C): *m/z* (%) = 429 (57, M⁺), 356 (17), 292 (100, M⁺ – O₂NC₆H₄NH), 260 (43, M⁺ – O₂NC₆H₄NHS), 231 (47), 72 [97, N(CH₂H₃)₂].

C₂₀H₂₃N₃O₄S (429.5) Ber. C 55.93 H 5.40 N 16.31
Gef. C 55.95 H 5.27 N 16.28

N',N'-Diethyl-*N*-(tosyl)-2-(tosylaminothio)acrylamidin (**5c**): 1.50 g (4.05 mmol) Ditosylschwefeldiimid (**1b**)⁹⁾, 100 ml Dichlormethan und 0.460 g (4.14 mmol) **2a** (15 min) liefern nach SC mit Toluol/Essigester (1:1) 0.973 g (50%) farblose Kristalle mit Schmp. 129–130 °C (aus Chloroform/Hexan). — IR (KBr): 3100 cm⁻¹ (NH), 1595 (C=C), 1534 (C=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 und 1.21 [2 t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂], 2.40 (s; 6H, 2CH₃), 3.49 und 3.63 [2 q, *J* = 7.0 Hz; 4H, N(CH₂)₂], 5.33 und 5.57 (2 d, *J* = 1.8 Hz; 2H, =CH₂), 7.13 (s, br.; 1H, NH, mit D₂O austauschbar), 7.14–7.80 (AA'XX'; 4H, *p*-disubst. C₆H₄), 7.18–7.90 (AA'XX'; 4H, *p*-disubst. C₆H₄). — ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Aceton): δ = 12.23 und 14.65 (2C; 2CH₃), 21.33 und 21.45 (2C; 2*p*-CH₃), 43.09 und 45.39 [2C; N(CH₂)₂], 118.50 (1C; C-3), 127.13 und 128.14 (4C; 4*o*-C), 129.75 und 130.60 (4C; 4*m*-C), 138.31 und 139.65 (2C; 2*p*-C), 142.42 und 143.06 (2C; 2*s*-C), 145.00 (1C; C-2), 160.91 (1C; C-1). — MS (125 °C): *m/z* (%) = 481 (1.3, M⁺), 326 (0.8, M⁺ – Tos), 279

(4, M⁺ – TosNHS), 171 (23, TosNH₂⁺), 155 (24, Tos⁺), 91 (100, C₆H₄CH₃⁺).

C₂₁H₂₇N₃O₄S₂ (481.7) Ber. C 52.37 H 5.65 N 8.73
Gef. C 52.12 H 5.58 N 8.76

2-(Anilinothio)-*N',N'*-diethyl-*N*-(2-phenylacrylamidin (**5d**): 2.06 g (9.63 mmol) Diphenylschwefeldiimid (**1c**)¹⁵⁾, 20 ml Toluol und 1.08 g (9.73 mmol) **2a** (5 d) ergeben nach SC mit Toluol/Essigester (9:1) 1.78 g (57%) farblose Kristalle mit Schmp. 62.5–64 °C (aus wenig Hexan). — IR (KBr): 3355 cm⁻¹ (NH), 1612 sh und 1600 (C=C, N–H δ), 1570 (C=N). — ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 1.20

Tab. 3. Ortskoordinaten und äquivalente (1/3Σ_iΣ_jU_{ij}a_i^{*}a_j^{*}ä_iä_j) oder isotrope Temperaturfaktoren von **5a**

Atom	x	y	z	U
S	0.4748(1)	0.4044(1)	0.20114(9)	0.0638(4)
O(1)	0.8572(3)	-0.1419(3)	0.8665(3)	0.090(2)
O(2)	1.0072(3)	-0.0892(4)	0.7246(3)	0.103(2)
O(3)	1.1615(3)	0.3281(3)	0.2814(3)	0.090(2)
O(4)	1.0952(3)	0.3367(4)	0.4606(4)	0.117(2)
N(1)	0.4646(3)	0.2661(3)	0.3433(3)	0.067(2)
H(1)	0.383(4)	0.261(4)	0.371(4)	0.07(1)
N(2)	0.8877(4)	-0.0762(3)	0.7548(3)	0.071(2)
N(3)	0.5474(3)	0.7222(3)	0.0828(3)	0.071(1)
N(4)	1.0725(3)	0.3692(3)	0.3445(3)	0.067(2)
N(5)	0.3067(3)	0.7888(3)	0.0682(3)	0.083(2)
C(1)	0.5697(3)	0.1892(4)	0.4461(4)	0.057(2)
C(2)	0.5388(4)	0.1000(4)	0.5721(4)	0.064(2)
C(3)	0.6406(4)	0.0151(4)	0.6742(4)	0.063(2)
C(4)	0.7763(4)	0.0206(4)	0.6495(4)	0.059(2)
C(5)	0.8090(4)	0.1111(4)	0.5283(4)	0.067(2)
C(6)	0.7064(4)	0.1970(4)	0.4266(4)	0.067(2)
C(7)	0.6757(3)	0.6316(4)	0.1521(3)	0.061(2)
C(8)	0.7742(4)	0.5626(4)	0.0909(3)	0.067(2)
C(9)	0.9032(3)	0.4758(4)	0.1542(3)	0.062(2)
C(10)	0.9353(3)	0.4588(3)	0.2785(3)	0.053(2)
C(11)	0.8413(4)	0.5262(4)	0.3408(4)	0.067(2)
C(12)	0.7129(4)	0.6131(4)	0.2773(4)	0.068(2)
C(13)	0.4318(3)	0.6928(4)	0.1244(4)	0.065(2)
C(14)	0.4264(3)	0.5538(4)	0.2396(3)	0.057(2)
C(15)	0.3039(4)	0.9446(5)	-0.0313(5)	0.095(3)
C(16)	0.3118(5)	0.9490(7)	-0.1588(6)	0.120(4)
C(17)	0.1770(3)	0.7423(4)	0.0799(4)	0.076(2)
C(18)	0.0773(4)	0.7991(5)	0.1610(5)	0.096(3)
C(19)	0.3923(4)	0.5415(5)	0.3570(4)	0.067(2)
H(19A)	0.381(4)	0.461(4)	0.409(4)	0.058(8)
H(19B)	0.378(4)	0.608(4)	0.374(4)	0.058(8)

[t, $J = 7.1$ Hz; 6H, $N(CH_2CH_3)_2$], 3.47 [q, $J = 7.1$ Hz; 4H, $N(CH_2CH_3)_2$], 4.85 (s; 1H, NH, mit D_2O austauschbar), 4.94 und 5.03 (2 s; 2H, $=CH_2$), 6.43 (pseudo-d, $J = 7.50$ Hz; 2H, 2 o-H), 6.80 (pseudo-d, $J = 7.50$ Hz; 2H, 2 o-H), 6.97–7.27 (pseudo-quint; 6H, 4 m-, 2 p-H). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($[D_6]$ Aceton): $\delta = 13.92$ (2 C; 2 CH_3), 42.20 [2 C; $N(CH_2)_2$], 108.54 (1 C; C-3), 115.32 (2 C; 2 o-C von Anilinothio), 120.39 und 121.60 (2 C; 2 p-C), 123.34 (2 C; 2 o-C), 128.59 und 129.54 (4 C; 4 m-C), 141.14 (1 C; C-2), 146.84 (1 C; s-C), 152.37 und 153.53 (2 C; s-C von Anilinothio, C-1). — MS ($88^\circ C$): m/z (%) = 325 (45, M^+), 234 (16, $M^+ - C_6H_5N$), 233 (100, $M^+ - C_6H_5NH$), 201 (8, $M^+ - C_6H_5NHS$), 175 [15, $C_6H_5NCN(C_2H_5)_2^+$], 104 (34), 93 (15, $C_6H_5NH_2^+$), 92 (18, $C_6H_5NH^+$), 77 (39), 72 [20, $N(C_2H_5)_2^+$].

$C_{19}H_{23}N_3S$ (325.5) Ber. C 70.11 H 7.12 N 12.91
Gef. C 70.04 H 7.10 N 12.95

Röntgenstrukturanalyse von 5a: 5a, $C_{19}H_{23}N_3O_4S$, Molmasse 415.46, Siemens AED 1-Vierkreisdiffraktometer, Zr-filtrierter MoK_α -Strahl ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Kristallgröße: $0.14 \times 0.16 \times 0.57 \text{ mm}$. Triklin, $a = 9.963(3)$, $b = 10.546(3)$, $c = 11.230(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 64.46(1)$, $\beta = 87.37(2)$, $\gamma = 74.39(1)^\circ$, $Z = 2$, $D_c = 1.350 \text{ g/cm}^3$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $\mu = 1.82 \text{ cm}^{-1}$. 2θ - ω -Abtastung von 3602 unabhängigen Intensitäten bei $23^\circ C$, max. $(\sin \Theta/\lambda) = 0.594 \text{ \AA}^{-1}$, davon beobachtet ($F_o \geq 4\sigma(F_o)$) 2559, Intensitätsabfall 2%. Strukturlösung durch Direkte Methoden, Strukturverfeinerung nach der Vollmatrixmethode (SHELX-76), alle Atome — außer den H-Atomen — anisotrop, Lagekoordinaten der H(1)-, H(19A)- und H(19B)-Atome variiert. Restliche H-Atome geometrisch berechnet (C–H 0.95 \AA) und mittels Reitermodell mit gemeinsamen U -Werten für die H-Atome von jeder CH_3 -, CH_2 - bzw. C_6H_5 -Gruppe verfeinert. $R = 0.059$, $R_w = 0.078$, $w = (\sigma^2(F_o) + 0.0004 F_o^2)^{-1}$, 285 Parameter. Maximale Restelektronendichte $0.55 e/\text{\AA}^3$, Koordinaten

der nicht idealisierten Atome in Tab. 3¹⁶⁾. Absorptionskorrektur war nicht nötig¹⁶⁾.

CAS-Registry-Nummern

1a: 15148-19-3 / 1b: 851-06-9 / 1c: 3839-89-2 / 1a: 4231-35-0 / 2b: 50875-88-2 / 5a: 107010-62-8 / 5b: 107010-63-9 / 5c: 107010-64-9 / 5d: 107010-65-1

- ¹¹⁾ Übersichten: G. Kresze, W. Wucherpennig, *Angew. Chem.* **79** (1967) 109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 149; R. Bussas, G. Kresze, H. Münsterer, A. Schwöbel, *Sulfur Rep.* **2** (1983) 215.
- ¹²⁾ H. Natsugari, R. R. Whittle, S. M. Weinreb, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7867.
- ¹³⁾ N. Schönberger, G. Kresze, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1725.
- ¹⁴⁾ R. Bussas, G. Kresze, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 629.
- ¹⁵⁾ H. Münsterer, G. Kresze, V. Lamm, A. Gieren, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 2833.
- ¹⁶⁾ H. Gotthardt, T. Löhr, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 189.
- ⁷⁾ H. Gotthardt, T. Löhr, D. J. Brauer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 751, nachstehend.
- ⁸⁾ K. Oka, S. Hara, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2939.
- ⁹⁾ H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **53** (1970) 1747.
- ¹⁰⁾ H. Nakai, M. Shiro, K. Ezumi, S. Sakata, T. Kubota, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **32** (1976) 1827.
- ¹¹⁾ H. Nakai, K. Ezumi, M. Shiro, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **37** (1981) 193.
- ¹²⁾ W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923.
- ¹³⁾ J. Kuyper, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **86** (1974) 127.
- ¹⁴⁾ R. Buijle, A. Halleux, H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **78** (1966) 593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1966) 584.
- ¹⁵⁾ H.-H. Hörhold, J. Beck, *J. Prakt. Chem.* **311** (1969) 621.
- ¹⁶⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52372, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[303/86]