

Synthesen, Struktur und Eigenschaften von 1,1-Dialkoxy-2-azapropenylum-Salzen

Magda Krestel^a, Rainer Kupfer^b, Rudolf Allmann^{*a} und Ernst-Ulrich Würthwein^{*b}

Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg^a,
Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn, und

Organisch-chemisches Institut der Universität Münster^b,
Orléansring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 12. Februar 1987

1,1-Dialkoxy-2-azapropenylum Salze **1** können durch *O*-Alkylierung am Carbonylkohlenstoff von *N*-Methylenecarbamidsäureestern **4** mit Trialkyloxonium-Salzen **5** erhalten werden, falls eine *N*-Alkylierung sterisch erschwert ist (**4a**); andernfalls werden die Iminium-Salze **6** gebildet. Eine allgemeinere Darstellungsmethode für die Salze **1** beruht auf der Umsetzung von *N*-(Alkoxyethyl)-imidokohlensäureestern **8** mit Acylium-Ionen (Acylspaltung). Die Salze **1** sind thermisch nicht sehr beständig; Phenylester-Derivate gehen leicht in 4*H*-1,3-Benzoxazin-Derivate **11** über. — Die Kristallstrukturanalyse von **1aa** ergibt eine allenische Struktur mit orthogonalen π -Systemen, wobei der C—N—C-Bindungswinkel auf ca. 150° reduziert ist (sterische Effekte). — Quantenmechanische Ab-initio-Berechnungen sagen hohe sterische Flexibilität der Salze **1** voraus, wobei beim Grundkörper allenische Strukturen (**16a**) geringfügig (ca. 2–3 kcal/mol) gegenüber allylischen Formen (**16d**) bevorzugt sind. Thermodynamisch günstiger als die Salze **1** (bzw. **16**) sind die isomeren Iminium-Salze **6** bzw. **17**. — Je nach Substitutionsmuster beobachtet man in Lösung (IR-, dynamische NMR-Spektroskopie) allenische (**1a**) oder allylische Strukturen (**1b**).

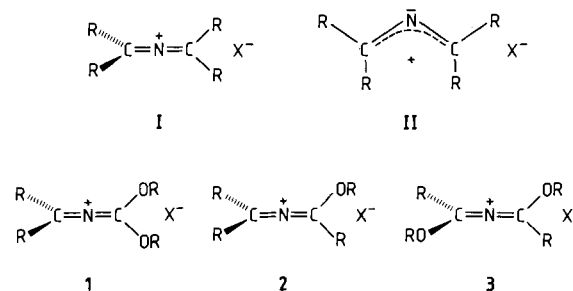
Quantenmechanische Berechnungen zur dynamischen Strukturchemie von 2-Azapropenylum-Ionen (**I**, **II**)^{1,2)} haben gezeigt, daß zur Untersuchung des stufenweisen Übergangs von den linear-orthogonal gebauten 2-Azaallenium-Salzen **I** zu den valenzisomeren gewinkelt-planaren 2-Azaallyl-Kationen **II** die Reihe der Hydroxy- bzw. Alkoxy-substituierten Derivate von **I** bzw. **II** besonders geeignet ist; der σ - und π -Substituenteneffekt der OH- bzw. OR-Gruppen auf das zentrale C—N—C-Gerüst wirkt so differenziert, daß durch die zunehmende Zahl solcher Substituenten das gesamte Strukturspektrum von **I** bis **II** lückenlos belegt und an Hand isolierbarer, strukturell und synthetisch interessanter Zwischenstufen studiert werden kann. In diesem Bericht teilen wir Synthesen von 1,1-Dialkoxy-2-azapropenylum-Salzen **1** und die Ergebnisse deren Strukturuntersuchungen im Feststoff, in der Gasphase und in Lösung mit^{3,4)}. Wir haben bereits über Synthese und dynamische und statische Stereochemie von 2-Azaallenium-Salzen **I**^{1,2,5)}, von 1-Alkoxy-2-azaallenium-Salzen **2**⁶⁾ und von den zu **1** isomeren 1,3-Dialkoxy-2-azaallenium-Salzen **3**⁷⁾ detailliert berichtet; ähnliche Untersuchungen zu den noch ausstehenden 1,1,3-Trialkoxy-2-azapropenylum- und 1,1,3,3-Tetraalkoxy-2-azapropenylum-Salzen sind in Vorbereitung^{4,8)}.

Die Serie dieser Salze beansprucht aus synthetischer Sicht besonderes Interesse wegen der variablen Oxidationszahl der zentralen Kohlenstoffatome, die im „C—N—C-Baustein“ in zahlreiche acyclische und heterocyclische Verbindungen eingesetzt werden können. Die Salze **1** zeigen je ein C—N—C-Kohlenstoffatom mit der Oxidationszahl eines Ketons und je eines mit der der Kohlen-

Syntheses, Structures, and Properties of 1,1-Dialkoxy-2-azapropenylum Salts

1,1-Dialkoxy-2-azapropenylum salts **1** were synthesized by alkylation at the oxygen atom of *N*-methylenecarbamates **4** with trialkyloxonium salts **5**, in cases, where steric hindrance makes *N*-alkylation difficult (**4a**); otherwise the iminium salts **6** are formed preferentially. A more general synthetic route to the salts **1** is based on the reaction of *N*-(alkoxymethyl)imidocarbonates **8** with acylium ions (acyl cleavage reaction). The salts are thermally not very stable; phenyl ester derivatives are easily converted into 4*H*-1,3-benzoxazine derivatives **11**. — An X-ray analysis of **1aa** shows an allenic structure with orthogonal π systems; for steric reasons the C—N—C bond angle is reduced to ca. 150°. — Quantum mechanical ab initio calculations predict high steric flexibility for the salts **1**; in the parent compound (**16a**) an allenic structure is slightly (2–3 kcal/mol) favored over allylic forms (**16d**). Thermodynamically more stable are the isomeric iminium salts **6** and **17**, respectively. — Depending on the substitution pattern in solution (IR, dynamic NMR spectroscopy) allenic (**1a**) or allylic (**1b**) structures are observed.

säure. Als Iminokohlensäureester-Abkömmlinge können die Salze **1** auch als „Acetale“ der von Jochims et al.⁹⁾ ausführlich untersuchten 1-Oxa-3-azabutatrienium-Salze aufgefaßt werden.

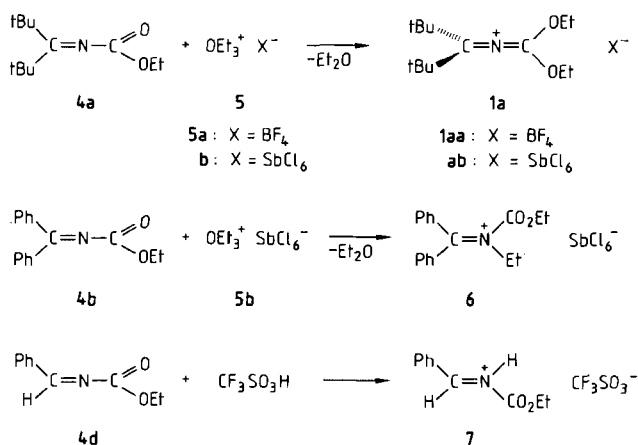


Die erste von uns zur Synthese der Titelverbindungen **1** untersuchte Darstellungsmethode basiert auf unseren früheren erfolgreichen Synthesen der 1-Alkoxy-2-azaallenium-Salze **2**⁶⁾ und der 1,3-Dialkoxy-2-azapropenylum-Salze **3**⁷⁾. Dazu werden entsprechende Acylimin-Derivate mit Hilfe starker Alkylierungsmittel (in der Regel Oxonium-Salze) am Sauerstoffatom der Carbonylgruppe zu den Verbindungen **2** und **3** alkyliert.

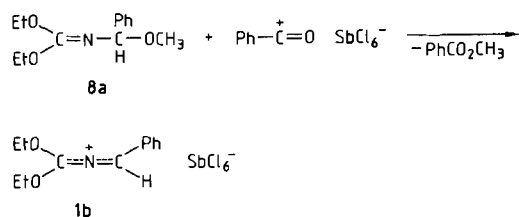
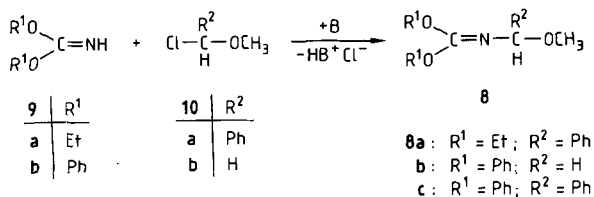
Zur Synthese der Salze **1** sind die *N*-Methylenecarbamidsäureester **4** notwendig, die durch Umsetzung von NH- oder *N*-Silyliminen mit Chlorameisensäureestern erhalten werden^{4,8)}. Tatsächlich konnte bei der Alkylierung des Di-*tert*-

butylderivates **4a** mit Triethyloxonium-hexachloroantimonat (**5b**) in 1,2-Dichlorethan bei Raumtemperatur das kristalline Salz **1ab** mit 68% Ausbeute erhalten werden. Dagegen lassen sich die spektroskopischen Daten (insbesondere die Lage des CH₂-Signals im ¹³C-NMR-Spektrum ist von hohem diagnostischem Wert) des ebenfalls kristallin anfallenden Alkylierungsproduktes des Diphenylderivates **4b** nicht mit einer Sauerstoff-Alkylierung, sondern mit der Bildung des Stickstoff-alkylierten Iminiums Salzes **6** vereinbaren. Zwei andere Verbindungen **4** (**4c**: R, R = Ph, *t*Bu; **4d**: R, R = Ph, H) führen bei der Alkylierungsreaktion zu schwarzen, teerigen Gemischen; die Protonierung mit Trifluormethansulfonsäure in flüssigem Schwefeldioxid bei -60°C von **4d** ergibt wiederum das Stickstoff-protonierte Salz **7**, das auf anderem Weg schon von Krow et al.¹⁰ hergestellt worden war. Die gut meßbare H-C-N-H-Kopplung (³*J* = 16.0 Hz) spricht eindeutig für die *N*-Protonierung und das Vorliegen der *E*-Konfiguration.

Im Gegensatz zu den früher untersuchten Darstellungen der Salze **2** und **3** sind also elektrophile Angriffsreaktionen zur Darstellung der Salze **1** nur in Einzelfällen geeignet.

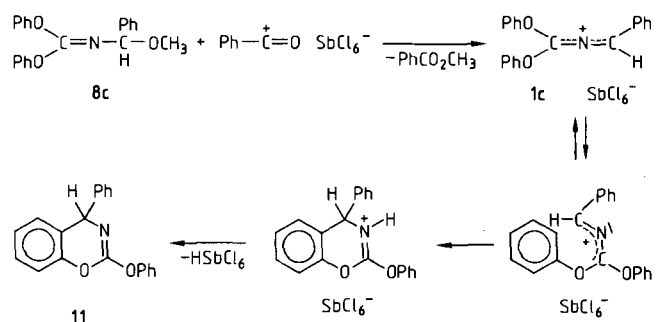


Als zweiter Syntheseweg für die Salze **1** wurde die Acylspaltung der Verbindungen **8** untersucht; diese Methode war bei den Salzen **2** erfolgreich¹¹. Die Ausgangsstoffe **8** konnten durch Umsetzung der Imidokohlensäureester **9** mit den α-Chlorethern **10** und einer Hilfsbase hergestellt werden. In

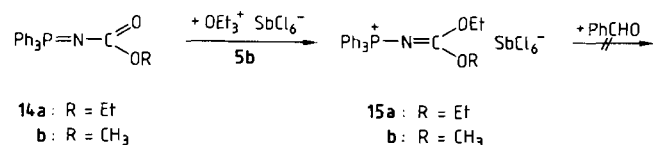
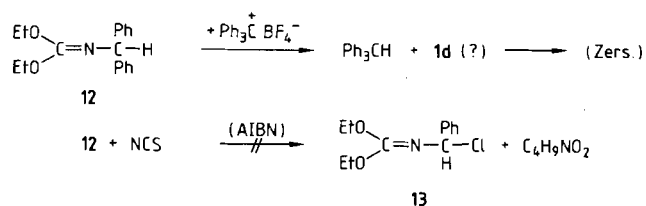


situ erzeugtes Benzoylium-hexachloroantimonat spaltet **8a** bei -78°C glatt in das Zielsalz **1b** und Benzoesäure-ethylester; **1b** zersetzt sich ab 80°C und ist in Lösung bei Raumtemperatur nur einige Stunden haltbar. Die Grenzen dieser Darstellungsmethode sind bei der Spaltung der Verbindung **8b** erreicht; man erhält Gemische aus mindestens sechs Produkten. Ein 2-Azapropenylium-Salz mit endständiger CH₂-Gruppierung ist nach unserer Erfahrung kaum isolierbar (vgl. Lit.¹²).

Eine Überraschung erlebten wir bei der Spaltung der Verbindung **8c**. Zwar konnte aus der Reaktionslösung ein Salz **1c** (?) ausgefällt werden, das aber wegen seiner extremen Zersetzlichkeit weder gereinigt noch eindeutig charakterisiert werden konnte. Mit Triethylamin als Base jedoch läßt es sich gut zu einer stabilen Neutralverbindung deprotonieren, der auf Grund der spektroskopischen Eigenschaften die Struktur **11** zuzuordnen ist. Offensichtlich greift das sehr elektrophile Kohlenstoffatom C3 der C-N-C-Einheit einen Phenoxysubstituenten in der *ortho*-Position an und führt im Sinne einer elektrophilen aromatischen Substitution zu dem 4*H*-1,3-Benzoxazin **11**, einer bisher nur wenig untersuchten heterocyclischen Substanzklasse.



Einige weitere Syntheseveruche der Salze **1** blieben erfolglos; die aus Imidokohlensäureestern und Ammoniumsalzen leicht zugänglichen substituierten *N*-Methylimine **12** reagieren bei Hydrid-Eliminierungsreaktionen nach Barton¹³ oder Reetz¹⁴ nur beim Erwärmen mit Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat; das neben dem gut nachweisbaren Triphenylmethan möglicherweise entstehende Salz **1d** zersetzt sich aber unter den Reaktionsbedingungen. Der Ver-



such, Verbindung **12** durch allylische Halogenierung mit *N*-Chlorsuccinimid in ein reaktiveres *N*-(Chlormethyl)imin **13** zu überführen, ergab auch nach 24 h Erhitzen in Tetrachlormethan nur Ausgangsprodukt und zersetztes Material (vgl. Lit.¹⁵). Aus *N*-(Alkoxy-carbonyl)phosphaniminen **14**¹⁶ und Oxonium-Salz **5b** sind die neuartigen Phosphonium-Salze **15** glatt und in guten Ausbeuten zugänglich (vgl. auch Lit.¹⁷). 7tägiges Erhitzen mit Benzaldehyd in Dichlormethan ergab nicht die gewünschten Salze **1**; offenbar ist das positiv geladene Ion von **15** nicht nucleophil genug, um eine Staudinger-Wittig-analoge Reaktion mit Benzaldehyd eingehen zu können. Versuche von Jochims et al., die Verbindungen **1** aus 1-Oxa-3-azabutatrienium-Salzen und Kohlensäureestern darzustellen, blieben erfolglos⁹. Diesen Autoren gelang jedoch auf einem unabhängigen Weg der Zugang zu Derivaten von **1** (s. unten¹⁸).

Kristallstrukturanalyse von 1,1-Di-*tert*-butyl-3,3-diethoxy-2-azapropenylum-tetrafluorborat (**1aa**)

Konfiguration und Konformation des gut kristallisierenden *tert*-Butyl-substituierten Derivates **1aa** wurden röntgenographisch bestimmt. Abb. 1 und die Tabellen 1 und 2 zeigen das Ergebnis der Strukturverfeinerung, die wegen der statistischen Besetzung der BF₄⁻-Gruppe und großer anisotroper Schwingungsellipsoide bei *R* = 0.089 abgebrochen wurde.

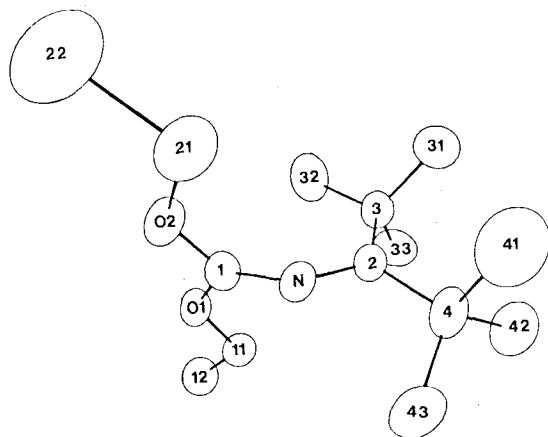


Abb. 1. Molekülgestalt des Kations von **1aa** (C₁₄H₂₈NO₂⁺ BF₄⁻) (ORTEP-Plot) mit Atomnumerierung und thermischen Schwingungsparametern (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

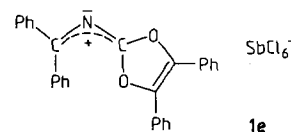
Demnach ist das Salz **1aa** in erster Näherung der topologischen Klasse der Cumulene (2-Azaallenium-Salz) zuzuordnen. Die beiden Molekülebenen N–C1–O1–O2 und N–C2–C3–C4 stehen fast orthogonal zueinander (93.2(2)°), wenn auch der zentrale C–N–C-Winkel mit 149.8(5)° deutlich von der geforderten Linearität abweicht; wir führen diese Abwinkelung weniger auf elektronische als auf sterische Faktoren zurück. Eine Betrachtung der gesamten Elementarzelle (in Abb. 1 ist das Anion nicht wiedergegeben) zeigt, daß die BF₄⁻-Gruppe durch ihren Platzbedarf die Diethoxymethylengruppe „nach hinten“ wegdrückt; offenbar ist jedoch eine solche Abwinkelung um immerhin ca. 30° energetisch leicht möglich (s. quantenmechanische

Tab. 1. Atomparameter für **1aa** (C₁₄H₂₈NO₂⁺ BF₄⁻). Die xyz-Werte sind mit 10⁴ multipliziert, $\bar{\sigma}$ ist der über die drei Koordinaten gemittelte Fehler in 10⁻³ Å, $\bar{u} = 1/3 (u_{11} + u_{22} + u_{33})$. Absolute Besetzung F_{2,3,4} 75%, F_{21,31,41} 25%

Atom	x	y	z	$\bar{\sigma}$	\bar{u}
B	8277	1341	5005	8	78
F ₁	7987	748	5365	3	107
F ₂	7267	1727	5063	5	129
F ₃	7729	1394	3282	–	–
F ₂₁	9030	1534	6505	7	177
F ₃₁	9438	1479	5118	–	–
F ₄₁	9092	1392	3908	7	205
F ₄₁	7835	1720	5923	–	–
N	3695	1006	5993	3	43
C ₁	3702	790	7472	4	42
O ₁	4724	742	8504	3	48
C ₁₁	5971	999	8053	5	52
C ₁₂	7000	812	9326	7	71
O ₂	2685	519	7994	3	55
C ₂₁	1456	475	6882	5	66
C ₂₂	483	142	7818	7	102
C ₂	3545	1458	4995	4	38
C ₃	3248	2102	5647	4	49
C ₃₁	2075	2393	4654	6	67
C ₃₂	4468	2513	5574	5	72
C ₃₃	2943	2066	7442	6	78
C ₄	3666	1291	3204	3	45
C ₄₁	2283	1159	2417	6	86
C ₄₂	4313	1788	2200	5	72
C ₄₃	4493	704	3104	5	74

Berechnungen), wobei die vier Substituenten um die C–N–C-Einheit „auf Lücke“ Platz finden. Allylische Strukturbeiträge mit entsprechender Planarisierung des Kations würden zu starken abstoßenden Wechselwirkungen zwischen Di-*tert*-butylmethyl- und Diethoxymethyl-Einheit führen. Die C1–N-Bindung ist mit 1.290(7) Å ähnlich lang wie die C2–N-Bindung (1.277(6) Å); die Abwinkelung am Stickstoffatom führt offenbar noch nicht zu einer wesentlichen Verschlechterung der Cumulen-artigen C–N-Bindungsordnungen. Die Ethoxygruppen zeigen *W*-Konformationen mit *s-cis*-Orientierung bezüglich der C1–O1- und C1–O2-Bindungen. Solche Vorzugskonformationen wurden schon bei den 1,3-Diethoxy-2-azaallenium-Salzen **3** beobachtet⁷.

Das sterisch stark befrachtete Kation von **1aa** ist im Feststoff also als 2-Azaallenium-Kation einzuordnen; vollkommen abweichende Bindungsparameter wurden von Jochims und Huttner¹⁸ hingegen für das Diphenyl-substituierte 2-Azapropenylum-Salz **1e** gefunden: Das Kation dieses Salzes ist eindeutig als 1,1-Diethoxy-2-azaallyl-Kation einzuordnen; die zentrale C–N–C-Brücke (Winkel: 124.2(8)°) befindet sich weitgehend in derselben Ebene mit beiden Sauerstoffatomen (Torsionswinkel C–N–C–O = 176.0(1.0)°). Beide C–N-Bindungslängen unterscheiden sich stark: N–C(Ph)₂: 1.280(12) Å, N–C(OR)₂: 1.345(10) Å und sind gut mit einer allylischen Grenzstruktur vom *N*-Methylenaminocarbenium-Typ vereinbar. Für die Struktur von **1e** sind vor allem elektronische Einflüsse maßgebend. Aus sterischen Gründen ist hier – im Gegensatz zu **1aa** – eine



Tab. 2. Atomabstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel für **1aa**

Atomabstände (in Å, 2. Wert längenkorrigiert, riding-Modell)								
N - C ₁	1.290 (7)	1.302	N - C ₂	1.277 (6)	1.280	C ₃ - C ₃₂	1.546 (8)	1.569
C ₁ - O ₁	1.291 (6)	1.302	C ₁ - O ₂	1.308 (7)	1.326	C ₃ - C ₃₃	1.536 (9)	1.559
O ₁ - C ₁₁	1.479 (7)	1.485	O ₂ - C ₂₁	1.492 (7)	1.505	C ₄ - C ₄₂	1.547 (7)	1.570
C ₁₁ - C ₁₂	1.473 (9)	1.487	C ₂₁ - C ₂₂	1.503 (11)	1.540	C ₄ - C ₄₃	1.538 (7)	1.564
C ₂ - C ₃	1.539 (7)	1.551	C ₂ - C ₄	1.503 (7)	1.540			
C ₃ - C ₃₁	1.527 (9)	1.547	C ₄ - C ₄₁	1.533 (8)	1.570			
CH-Abstände von 0.873 bis 1.173 Mittel: 1.006								
BF-Abstände von 1.231 bis 1.477 Mittel: 1.343								
Bindungswinkel (in °)								
C ₁ - N - C ₂	149.8(5)		O ₁ - C ₁ - O ₂	112.1(4)		C ₂ - C ₃ - C ₃₁	111.2(4)	
N - C ₁ - O ₁	125.0(5)		N - C ₁ - O ₂	122.3(5)		C ₂ - C ₃ - C ₃₂	108.9(4)	
C ₁ - O ₁ - C ₁₁	118.6(4)		C ₁ - O ₂ - C ₂₁	119.1(4)		C ₂ - C ₃ - C ₃₃	110.5(4)	
O ₁ - C ₁₁ - C ₁₂	107.5(5)		O ₂ - C ₂₁ - C ₂₂	106.6(5)		C ₂ - C ₄ - C ₄₁	106.9(4)	
C ₃ - C ₂ - C ₄	125.9(4)		N - C ₂ - C ₄	114.7(4)		C ₂ - C ₄ - C ₄₂	115.1(4)	
N - C ₂ - C ₃	119.5(4)					C ₂ - C ₄ - C ₄₃	110.1(4)	
Mittel der C-C-CH ₃ -Winkel: 110.4° ; Mittel der H ₃ C-C-CH ₃ -Winkel: 108.5° ;								
Mittel der F-B-F-Winkel: 109.1° .								
Einige Torsions- und Diederwinkel (in°)								
C ₁ - N - C ₂ - C ₃	2.5(12)	O ₁ - C ₁ - O ₂ - C ₂₁	-173.9(4)	C ₁ - O ₂ - C ₂₁ - C ₂₂	179.9(5)			
C ₁ - N - C ₂ - C ₄	-176.9(8)	O ₂ - C ₁ - O ₁ - C ₁₁	177.0(4)	N ₁ - C ₂ - C ₄ - C ₄₃	-24.0(6)			
C ₂ - N - C ₁ - O ₂	95.5(10)	C ₁ - O ₁ - C ₁₁ - C ₁₂	-172.6(5)	N ₁ - C ₂ - C ₃ - C ₃₃	-10.1(7)			
C ₂ - N - C ₁ - O ₁	-94.2(10)							
Die verwendeten Ebenen I, II laufen durch die folgenden Atome:								
I: N - C ₂ - C ₃ - C ₄		Diederwinkel (I,II) = 93.2(2)°						
II: N - C ₁ - O ₁ - O ₂								

Einebnung möglich und die zusätzlichen mesomer gut wirkenden Substituenten (Ph, Vinyl) fördern eine weitgehend delokalisierte allylische Elektronenstruktur.

Die beiden Beispiele **1aa** und **1e** zeigen also, daß 1,1-Dialkoxy-2-azapropenylum-Salze in sehr unterschiedlichen Strukturen kristallisieren können, wobei sterischen und elektronischen Bedürfnissen in weiten Grenzen Rechnung getragen wird. Die quantenmechanisch berechnete Strukturflexibilität (s. unten) solcher Kationen wird sowohl durch die Kristallparameter als auch durch die Untersuchungen in Lösung (s. unten) bestätigt.

Quantenmechanische Berechnungen

Die zu erwartende hohe Reaktivität des Grundkörpers der Substanzklasse **1**, das 1,1-Dihydroxy-2-azapropenylum-Ion **16**, wird seine experimentelle Untersuchung auch künftig kaum zulassen. Zur Ermittlung von Struktur, Ladungs-

verteilung und Energie von **16** im gasförmigen Zustand wurden deshalb wie früher^{2,6,7)} quantenmechanische Ab-initio-Berechnungen mit dem 3-21 G-Basisatz¹⁹⁾ der Gaussian-82-Programmserie²⁰⁾ herangezogen. Wie eingangs beschrieben, müssen sowohl allenische als auch allylische Strukturtypen berücksichtigt werden (Abb. 2). Rechnerisch wird bei der vollständigen Strukturoptimierung als günstigstes Isomer das 2-Azaallenium-Ion **16a** mit einer *s-cis*- und einer *s-trans*-ständigen Hydroxygruppe ermittelt ($E_{\text{tot}} = -280.39046$ a. u.; $E_{\text{rel}} = 0.00$ kcal/mol; C_s -Symmetrie). NMR-Studien an einfachen Dialkoxycarbenium-Salzen ergaben die gleiche Konformation in Lösung²¹⁾. Die beiden symmetrischeren (C_{2v}) Strukturen **16b** und **16c** sollen nach den Berechnungen energiereicher sein (**16b**: $E_{\text{rel}} = 5.72$ kcal/mol; **16c**: $E_{\text{rel}} = 5.87$ kcal/mol). Energieärmer jedoch als diese beiden Formen ist das 2-Azaallyl-Kation **16d** ($E_{\text{rel}} = 2.56$ kcal/mol; C_s -Symmetrie), das das gleiche OH-Konformationsmuster wie

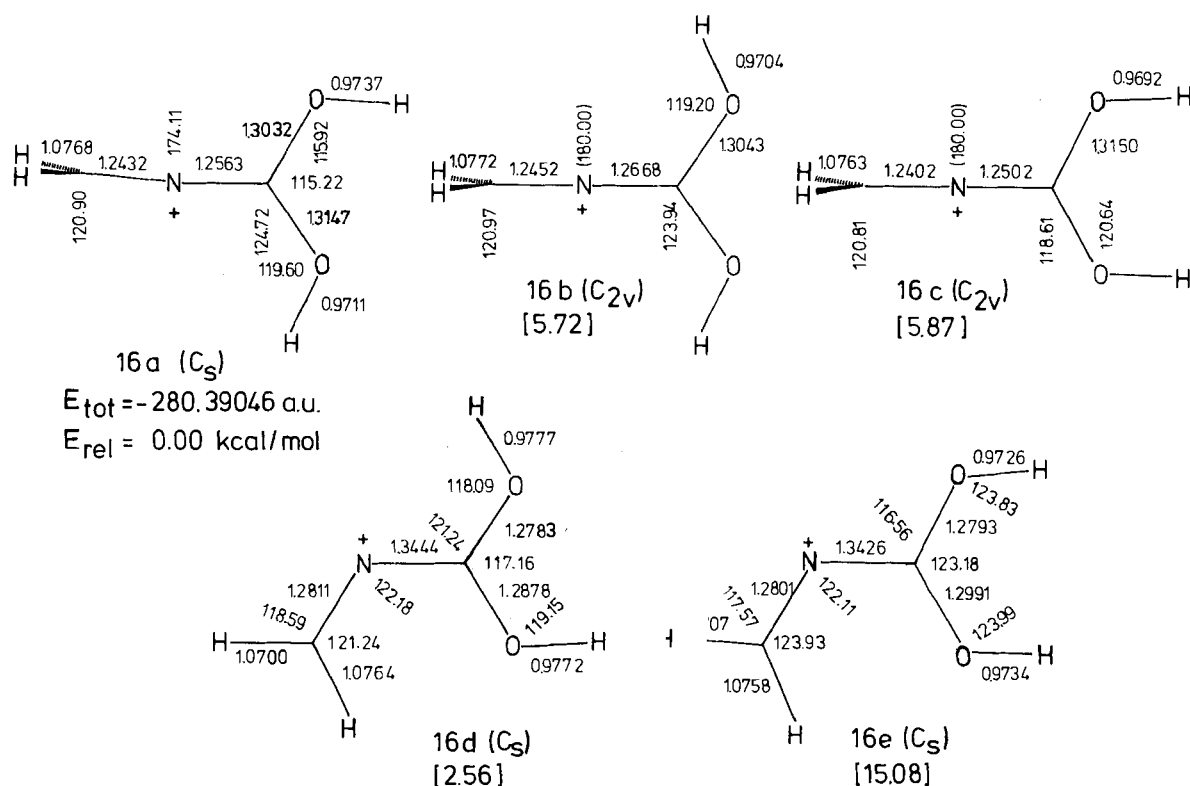


Abb. 2. Ab-initio-optimierte Strukturen der energieärmsten Konformere **16a–e** des 1,1-Dihydroxy-2-azapropenylum-Ions ($C_2H_4NO_2^+$). Bindungslängen (Å), Bindungswinkel ($^\circ$) und relative Energien (E_{rel} ; kcal/mol) (3-21 G//3-21 G-Ab-initio-Ergebnisse)

16a aufweist. Ein zweites 2-Azaallyl-Kation **16e** ist viel energiereicher ($E_{\text{rel}} = 15.08$ kcal/mol); andere Konformere mit *s-cis*-konfigurierter *endo*-OH-Gruppe sind als Modelle für die experimentell untersuchten Alkoxy-Derivate ungeeignet (sterische Wechselwirkungen!) und wurden nicht in den rechnerischen Vergleich einbezogen. Stereoelektronische, d. h. hyperkonjugative Wechselwirkungen²², sterische Abstoßung und Dipolektorenkompensation²³ bedingen die berechnete energetische Reihenfolge der Ionen. Die Isomeren **16a–d** werden wegen ihrer um maximal ca. 6 kcal/mol differierenden Bildungswärmen als wahrscheinlichste Strukturen des Grundzustandes der Berechnungen vorhergesagt. Vor allem sterische Faktoren dürften die kristallographisch gefundene, der Form **16b** entsprechende Konfiguration des Kations von **1aa** bedingen; für eine an der Kristallstruktur von **1aa** orientierte Berechnung einer auf 150° abgewinkelten orthogonalen Form erhält man eine um nur 1.07 kcal/mol höhere Energie als für **16b**. Hingegen trägt die Struktur des von Jochims und Huttner¹⁸) untersuchten Ions **1e** vor allem den Erfordernissen guter Elektronenverteilung Rechnung.

Nach den Berechnungen liegt der Energieinhalt des günstigsten Konformeren der 1,1-Dihydroxy-2-azapropenylum-Ionen **16** nur geringfügig (ca. 1 kcal/mol) über der energieärmsten Form der isomeren 1,3-Dihydroxy-2-azaallenium-Ionen⁷); bei vergleichbarer thermodynamischer

Stabilität sind die Salze **1** auf Grund ihrer unsymmetrischen Ladungsverteilung deutlich reaktiver als die Salze **3**.

Neben Aussagen zu Grundzustandsstrukturen gestatten Berechnungen auch Vorhersagen zum dynamischen Verhalten bisher unbekannter Moleküle. Exemplarisch wurde die Umwandlung von **16a** in **16d** rechnerisch simuliert, wobei bei ansonsten vollständiger Geometrieoptimierung der C–N–C-Bindungswinkel schrittweise variiert wurde (Abb. 3). Wie bei den früher untersuchten Umwandlungen anderer Hydroxy-substituierter 2-Azapropenylum-Salze^{6,7}) wurde auch hier kein signifikanter Aktivierungsberg zwischen beiden Formen gefunden, wenn auch **16a** und **16d** durch schwach ausgebildete Minima charakterisiert sind. Den Rechnungen nach erfordern Abwinkelungen von **16a** (C–N–C-Winkel ca. 176°) in **16d** (C–N–C-Winkel ca. 124°) nur 2–3 kcal/mol. Man muß also davon ausgehen, daß bei Raumtemperatur eine Vielzahl von konformeren Zuständen im Bereich zwischen **16a** und **16d** populiert sind. Die Aussage 2-Azaallenium- oder 2-Azaallyl-Form verliert somit ihren Sinn; 2-Azapropenylum ist eine struktureneutrale Bezeichnung für solche Ionen. Zum Vergleich sind in Abb. 3 auch die entsprechenden Energiehyperflächenanschnitte unserer früheren Arbeiten eingetragen. Der Vergleich zeigt, daß die Ionen **16a/d** noch strukturflexibler als die anderen Typen sind, die – je nach Hydroxy-Substituentenzahl und Substitutionsmuster – steilere Kurvenver-

läufe zeigen. Aus Abb. 3 sagen wir vorher, daß die Einführung einer dritten Hydroxygruppe zu einer energetischen Bevorzugung der gewinkelten Allylform führen wird.

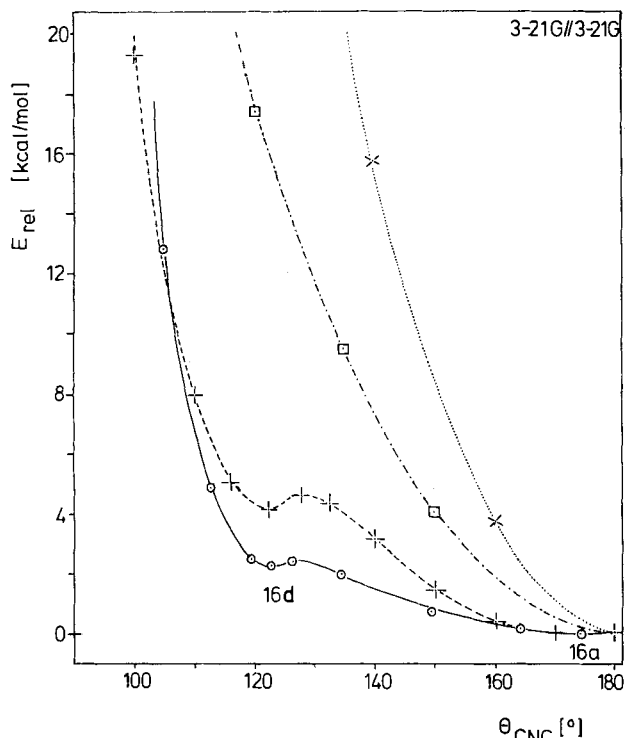
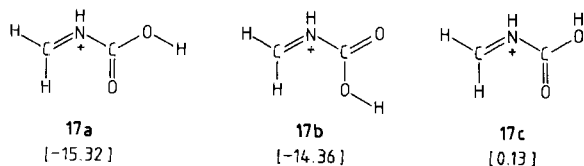


Abb. 3. Querschnitt durch die Energiehyperfläche der Umwandlung des 1,1-Dihydroxy-2-azaallyl-Kations **16d** in das 1,1-Dihydroxy-2-azaallenium-Ion **16a** (durchgezogene Kurve). Reaktionskoordinate: C—N—C-Bindungswinkel ($^\circ$); relative Energie (E_{rel} ; kcal/mol), bezogen auf die energieärmste Form (2-Azaallenium-Struktur). Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Kurven des 1,3-Dihydroxy-2-azapropenyl-Ions⁷⁾ (---), des 1-Hydroxy-2-azaallenium-Ions⁶⁾ (-·-·-) und des 2-Azaallenium-Ions²⁾ (·····) eingetragen (Ab-initio-3-21 G//3-21 G-Ergebnisse)

Die Ionen **16** sind nicht die energieärmsten $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2^+$ -Ionen mit C—N—CO₂-Gerüst. Um 15.32 bzw. 14.36 kcal/mol energieärmer werden die *N*-protonierten *N*-Methylen-carbamidsäuren **17a** und **17b** vorhergesagt; die dritte Form **17c** ist ungünstiger. Demnach kann die experimentell beobachtete *N*-Alkylierung der Verbindung **4b** thermodynamisch begründet werden.



Struktur von 1,1-Dialkoxy-2-azapropenyl-Ionen in Lösung

Die röntgenographische ermittelte 2-Azaallenium-Struktur des Salzes **1a** liegt nach den Ergebnissen der ¹³C-NMR-

Spektroskopie auch in Lösung vor. Bei Raumtemperatur (25.15 MHz, CD₃CN, Anion: SbCl₆[−]) findet man für **1a** neben den beiden Signalen für das C—N—C-Gerüst [(*t*-Bu)₂C 203.7 ppm; (EtO)₂C 161.7 ppm] nur je zwei Signale für beide *tert*-Butyl- und beide Ethoxygruppen; selbst bei −90 °C (CH₂Cl₂) treten keine signifikanten Veränderungen auf. Wir schließen daraus, daß die Kationen von **1a** in Lösung im Mittel eine Cumulen-artige C_{2v}-Struktur annehmen. Die IR-Daten für die breite, sehr intensive, fein aufgespaltene Bande der antisymmetrischen C—N—C-Valenzschwingung (in CH₂Cl₂ 1750 cm^{−1}; in Nujol 1775 cm^{−1}) unterstützen die formulierte lineare, allenische Struktur.

Das Kation von **1b** zeigt ein komplizierteres Strukturverhalten. Bei −5 °C (100.4 MHz, CD₂Cl₂) findet man im ¹³C-NMR-Spektrum zwei Signale bei tiefem Feld bei 171.05 und 183.3 ppm; das letztere kann auf Grund der C—H-Kopplung (¹J_{CH} = 169.4 Hz) der PhCH-Gruppierung zugeordnet werden, das erste der C(OEt)₂-Gruppe. Beide Ethoxygruppen geben bei −5 °C nur zwei Signale (14.33 und 75.94 ppm). Beim Abkühlen der Probe tritt bei ca. −54 °C Koaleszenz auf, darunter (−96 °C) findet man für jede Ethoxygruppe zwei Signale (14.09 und 14.60 ppm; 74.41 und 76.46 ppm); beide Ethoxygruppen sind also nicht mehr äquivalent, eine 2-Azaallenium-Struktur kann also ausgeschlossen werden. Wir nehmen an, daß analog zur Kristallstruktur von **1e** eine gewinkelte, planare oder vertwistete Struktur vom 2-Azaallyl-Typ vorliegt. Bei höheren Temperaturen vermuten wir unter Hinweis auf die quantenmechanisch ermittelte Strukturflexibilität rasche Bewegungen um die zentrale C—N—C-Einheit, wobei Bindungswinkel und Torsionswinkel entsprechend Abb. 3 in weiten Grenzen variiert werden; dabei werden als Übergangszustand C_s-Strukturen vom 2-Azaallenium-Typ durchlaufen. Aus der Signalaufspaltung bei tiefer Temperatur und der Koaleszenztemperatur²⁴⁾ schätzen wir für eine solche Automerisierungsreaktion gewinkelter Ionen eine Barriere von $\Delta G_{219}^\ddagger = 10.0$ kcal/mol ab. Aussagen über die Konformationen der Ethoxygruppen sind uns nicht möglich, doch vermuten wir, daß die charakteristischen *s-cis-s-trans*-Muster (analog zu **16a**) vorliegen, die an einfachen Dialkoxycarbenium-Ionen festgestellt wurden²¹⁾. Die IR-Daten unterstützen den Strukturvorschlag für **1b** zusätzlich. Die C—N—C-Valenzschwingungsbande tritt bei 1610 (Nujol) bzw. 1600 cm^{−1} (CH₂Cl₂) auf; die daraus ableitbare relativ niedrige C—N—C-Bindungsordnung steht im Einklang mit der allylischen Formulierung. Nach der von Jochims et al.²⁵⁾ gefundenen Korrelation zwischen der IR-Valenzschwingungsbande und dem kristallographisch ermittelten C—N—C-Bindungswinkel entspricht der gemessene Wert von **1b** einem C—N—C-Winkel von ca. 120°.

Die chemisch-experimentellen Untersuchungen wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung und dem Regionalen Rechenzentrum Erlangen für die Zusammenarbeit. Die Marburger Arbeiten erfolgten im Rahmen des SFB 127 der DFG — Kristallstruktur und chemische Bindung.

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 (0.00 ppm). — ^{13}C -NMR: JNM-PS-100 (25.15 MHz), JNM-GX 400 (100.4 MHz) der Fa. Jeol, TMS intern (0.00 ppm). — MS: MAT CH 4, MAT 311 A der Fa. Varian. — FD-MS: MAT 212 der Fa. Varian. — Schmelzpunkte: unkorrigiert.

1,1-Di-tert-butyl-3,3-diethoxy-2-azaallenium-tetrafluoroborat (1aa): Eine Lösung von 4.69 g (22 mmol) (Di-tert-butylmethyl)-carbamidsäure-ethylester (**4a**) und 3.80 g (20 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat (**5a**) werden in 30 ml wasserfreiem Dichlormethan **4 d** unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemp. filtriert man und versetzt das Filtrat in der Siedehitze bis zur beginnenden Trübung mit wasserfreiem Diethylether. Stufenweises Abkühlen auf Raumtemp., +5°C und –20°C liefert farblose, große Kristalle, die mit 2 × 20 ml Diethylether gewaschen und im Hochvak. getrocknet werden; Schmp. 85–88°C (Sintern ab 80°C), Ausb. 4.76 g (72%). — 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, Raumtemp.): δ = 1.45 (s, 18H, *t*Bu), 1.53 (t, 3J = 6.8 Hz, 6H, CH_3), 4.60 (q, 3J = 6.8 Hz, 4H, CH_2). — ^{13}C -NMR (25 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ = 13.56 (CH_3), 28.88 45.87 (*t*Bu), 72.38 (OCH_2), 160.72 [$C(OEt)_2$], 202.57 [$C(t-Bu)_2$]. — IR (CH_2Cl_2): 3080 cm^{-1} (vw), 2995 (m), 1765 (m-s, breit, strukturiert, C–N–C⁺), 1675 (w), 1540 (vw), 1500 (m), 1490 (m), 1445 (s), 1390 (m), 1355 (m), 1330 (s), 1275 (vw), 1055 (vs, BF_4^-). — IR (Nujol): 1915 cm^{-1} (vw), 1790 (m-s, breit, C–N–C⁺), 1695 (m), 1585 (vw), 1550 (m). — FD-MS (CH_3NO_2): m/z (%) = 242 (M^+ , 100).

$C_{14}H_{28}BF_4NO_2$ (329.2) Ber. C 51.08 H 8.57 N 4.26
Gef. C 50.87 H 8.46 N 4.18

Kristallstruktur von 1aa ($C_{14}H_{28}NO_2^+ BF_4^-$): Ein farbloser Kristall (aus CH_2Cl_2/Et_2O 1:1) von ca. $0.4 \times 0.4 \times 0.6$ mm³ wurde in einer Glaskapillare unter N_2 -Schutzgas auf einem Stoe-Diffraktometer des FB Mineralogie der Univ. Marburg mit Mo- K_α -Strahlung bis $\Theta_{max} = 23^\circ$ vermessen (Graphitmonochromator, Meßbreite in $\Theta = 1.2^\circ$, Meßzeit pro Reflex = 60 s). Kristalldaten: Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.292(2)$, $b = 21.713(3)$, $c = 8.204(3)$ Å, $\beta = 95.40(5)^\circ$, $V = 1825.2$ Å³, $D_x = 1.198$ g cm⁻³. Von 2520 unabhängigen Reflexen lagen 677 unter der Beobachtungsgrenze von $F_{min} = 2\sigma(F)$. Ein Strukturvorschlag wurde mit 500 starken Reflexen ($E_{min} = 1.20$) durch das MULTAN-Programm²⁶ bestimmt und für die 22 Nicht-H-Atome isotrop bis $R = 0.228$ in zwei Zyklen verfeinert. Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren und berechneter H-Lagen (isotrop, durch Differenz-Fourier-Synthese bestätigt) wurde $R = 0.137$ erreicht. Die Differenz-Fourier-Synthese zeigte eine Aufspaltung für 3 F-Atome (Drehung um B–F₁ um $\approx 60^\circ$). Diese F-Atomlagen wurden statistisch besetzt. Durch die statistische Besetzung der BF_4^- -Gruppe, die außerdem starke anisotrope Schwingungsparameter aufweist, und durch die ebenfalls stark schwingenden außenständigen C-Atome ergab sich ein relativ schlechter R -Wert, und die Verfeinerung wurde bei $R = 0.089$ für die 1843 beobachteten Reflexe abgebrochen ($R_w = 0.079$, individuelle Gewichte; für alle 2520 Reflexe: $R = 0.117$, $R_w = 0.089$). Die endgültigen Atomparameter sind in Tab. 1 angegeben, die Atomabstände, Winkel und Torsionswinkel in Tab. 2 (Abb. 1)²⁷.

1,1-Di-tert-butyl-3,3-diethoxy-2-azapropenylum-hexachloroantimonat (1ab): Zu 4.0 g (9.1 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat (**5b**) in 40 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan gibt man bei Raumtemp. unter Rühren 1.95 g (9.1 mmol) **4a** und läßt 20 h bei Raumtemp. rühren. Dann tropft man unter Rühren langsam 40 ml wasserfreien Diethylether zu; der entstehende Niederschlag wird

abgesaugt und aus CH_2Cl_2/Et_2O (1:1) umkristallisiert. Nach stufenweisem Abkühlen auf 5°C und –20°C, Waschen mit Diethylether und Trocknen im Hochvak. erhält man große, derbe Kristalle; Schmp. 128–130°C (Zers.), Ausb. 3.6 g (68%). — 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ = 1.47 (s, 18H, *t*Bu), 1.60 (t, 3J = 7.0 Hz, 6H, CH_3), 4.58 (q, 3J = 7.0 Hz, 4H, OCH_2). — ^{13}C -NMR (25 MHz, CD_3CN , 25°C): δ = 14.01 (q, CH_3), 29.30, 46.72 (*t*Bu), 73.11 (OCH_2), 161.74 [$C(OEt)_2$], 203.67 [$C(t-Bu)_2$]. Keine signifikanten Änderungen beim Abkühlen auf –90°C. — IR (Nujol): 1775 cm^{-1} (s, breit, strukturiert, C–N–C⁺), 1350 (s), 1325 (s), 1245 (m), 1210 (w), 1145 (m), 1100 (w), 1060 (m), 1040 (s), 1020 (m), 1000 (s). — FD-MS (CH_3NO_2): m/z (%) = 276 ($M^+ + Cl$, <1), 242 (M^+ , 100).

$C_{14}H_{28}Cl_6NO_2Sb$ (576.3) Ber. C 29.15 H 4.89 N 2.43
Gef. C 29.29 H 5.01 N 2.44

(Diphenylmethyl)ethyl(ethoxycarbonyl)ammonium-hexachloroantimonat (6): Zu 3.0 g (6.9 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat (**5b**) in 30 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan gibt man bei Raumtemp. unter Rühren 1.75 g (6.9 mmol) **4b**. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wird die dunkelrote Reaktionslösung (IR: Umsetzung vollständig) i. Vak. von allen leichtflüchtigen Bestandteilen befreit; der Rückstand wird in Acetonitril aufgenommen und die Lösung mit Diethylether versetzt. Es bilden sich zunächst farblose Nadeln, die sich beim Stehenlassen in massive Kristalle umwandeln. Diese werden nach Abkühlen auf –20°C abgesaugt und aus 5 ml $CH_3CN/50$ ml Diethylether umgefällt. Nach Absaugen, Waschen mit Diethylether und Trocknen im Hochvak. erhält man farblosen, feinkristallinen Feststoff; Schmp. 132–140°C (Zers.), Ausb. 2.0 g (47%). — 1H -NMR (60 MHz, CD_3CN , 25°C): δ = 1.04 (t, 3J = 7.0 Hz, 3H, NCH_2CH_3), 1.58 (t, 3J = 7.0 Hz, 3H, OCH_2CH_3), 4.30 (q, 3J = 7.0 Hz, 2H, NCH_2), 4.37 (q, 3J = 7.0 Hz, 2H, OCH_2), 7.35–8.10 (m, 10H, Ph). — ^{13}C -NMR (25 MHz, CD_3CN , 25°C): δ = 13.44, 13.86 (CH_3), 55.03 (NCH_2), 69.41 (OCH_2), 129.17 (*p*-C in Ph), 130.35, 130.47, 132.63 (*o*-, *m*-C), 132.81 (*i*-C), 133.11 (*o*-, *m*-C), 135.57 (*i*-C), 137.81 (*p*-C), 152.01 (CO), 190.57 (CN). — IR (Nujol): 1785 cm^{-1} (s, C=O), 1590 (m), 1575 (w), 1540 (s), 1485 (w), 1360 (m), 1350, 1335 (s), 1320 (w), 1280 (w), 1215 (s), 1170 (s), 1150 (sh), 1110 (m). — FD-MS (CH_3NO_2): m/z (%) = 282 (M^+ , 13), 233 (65), 231 (19), 229 (23), 227 (15), 182 ($Ph_2C=NH_2^+$, 100).

$C_{18}H_{20}Cl_6NO_2Sb$ (616.8) Ber. C 35.05 H 3.27 N 2.27
Gef. C 34.77 H 3.48 N 2.43

(Ethoxycarbonyl)(phenylmethyl)ammonium-trifluormethansulfonat (7): In ein ausgeheiztes, mit Stickstoff befülltes ^{13}C -NMR-Röhrchen (Durchmesser 10 mm, mit Septum) werden 0.60 g (3.4 mmol) **4d** eingewogen. Darüber wird über eine Kanüle bei –78°C trockenes Schwefeldioxid kondensiert (Füllhöhe ca. 4 cm). Man spritzt nun 0.50 g (3.4 mmol, 0.3 ml) Trifluormethansulfonsäure zu und schüttelt kräftig durch; es entsteht eine tiefgelbe Lösung, die man im Spektrometer auf –60°C aufwärmen läßt und sofort vermißt. — 1H -NMR (400 MHz, SO_2 , –60°C): δ = 1.39 (t, 3J = 7.1 Hz, 3H, CH_3), 4.54 (q, 3J = 7.1 Hz, 2H, CH_2), 7.78 (t, 3J = 7.5 Hz, 2H, *m*-H in Ph), 8.10 (t, 3J = 7.5 Hz, 1H, *p*-H), 8.42 (breit, 2H, *o*-H), 9.54 (d, J = 16.0 Hz, 1H, HC=N), 13.64 (d, 3J = 16.0 Hz, 1H, NH). — ^{13}C -NMR (100 MHz, SO_2 , –60°C): δ = 13.83 ($^1J_{CH} = 127.2$ Hz, CH_3), 68.78 ($^1J_{CH} = 151.8$ Hz, CH_2), 119.89 ($^1J_{CF} = 317.9$ Hz, CF_3), 125.36 (*i*-C in Ph), 131.89 ($^1J_{CH} = 166.3$ Hz, *m*-C), 144.75 ($^1J_{CH} = 164.8$ Hz, *p*-C), 130–150 (breit, *o*-C), 149.70 (C=O), 177.19 ($^1J_{CH} = 180.0$ Hz, HC=N).

1,1-Diethoxy-3-phenyl-2-azapropenylum-hexachloroantimonat (1b): Zu einer Lösung von 3.0 g (10 mmol, 1.3 ml) Antimonpentachlorid in 20 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren bei –78°C 1.4 g (10 mmol, 1.15 ml) Benzoylchlorid, gelöst in 10 ml

Dichlormethan. Zu der farblosen Suspension tropft man anschließend eine Lösung von 2.4 g (10 mmol) **8a** in 10 ml Dichlormethan. Man rührt noch 3 h bei -78°C , läßt auf Raumtemp. aufwärmen und tropft 120 ml Pentan zu, wobei sich nach Zugabe von ca. 30 ml Öltröpfchen abscheiden. Beim Anreiben entsteht ein pulveriger Niederschlag, der abgesaugt und mit 3×10 ml *n*-Pentan und 10 ml Tetrachlormethan gewaschen wird. Man nimmt den Feststoff in 20 ml Dichlormethan auf, filtriert und setzt dem Filtrat unter Rühren Tetrachlormethan bis zur beständigen Trübung zu; nach beendeter Fällung (Impfkristall!) wird der Niederschlag abgesaugt, mit Tetrachlormethan gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Hellgelbes, extrem feuchtigkeitsempfindliches Pulver; Zers. ab 80°C , Ausb. 3.5 g (65%). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3NO_2 , 25°C): $\delta = 1.68$ (t, $^3J = 7.3$ Hz, 6H, CH_3), 5.09 (q, $^3J = 7.3$ Hz, 4H, OCH_2), 7.4–8.4 (m, 5H, Ph), 9.54 (s, 1H, HCN). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , -5°C): $\delta = 14.33$ ($^1J_{\text{CH}} = 129.3$ Hz, CH_3), 75.94 ($^1J_{\text{CH}} = 155.7$ Hz, OCH_2), 130.57 ($^1J_{\text{CH}} = 163.9$ Hz, *o*-, *m*-C in Ph), 132.59 (*i*-C), 135.06 ($^1J_{\text{CH}} = 164.8$ Hz, *o*-, *m*-C), 140.45 ($^1J_{\text{CH}} = 161.8$ Hz, *p*-C), 171.05 (NCO), 183.30 ($^1J_{\text{CH}} = 169.4$ Hz, HCN). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , -96°C): $\delta = 14.09$ (CH_3), 14.60 (CH_3), 74.41 (CH_2), 76.46 (CH_2), 130.42 (verbreitert, *o*-, *m*-C in Ph), 132.15 (*i*-C), 139.71 (breit, *o*-, *m*-C), 140.33 (*p*-C), 170.75 (NCO), 183.59 (HCN). — IR (Nujol): 1610 cm^{-1} (s, strukturiert, C–N–C⁺), 1590 (s), 1570 (s), 1525 (s), 1495 (s), 1335 (s), 1305 (s), 1245 (w), 1220 (s), 1165 (s), 1145 (w), 1095 (w), 1050 (m), 1000 (m). — IR (CH_2Cl_2): 3000 (vw), 1600 (s), 1575 (s), 1540 (s), 1505 (s), 1485 (s), 1460 (s), 1445 (s), 1395 (m), 1345 (s), 1320 (m), 1230 (s), 1175 (m), 1100 (w), 1040 (w). — FD-MS (CH_3NO_2): m/z (%) = 206 (M^+ , 100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{Sb}$ (540.7) Ber. C 26.65 H 2.98 N 2.59
Gef. C 26.31 H 3.04 N 2.56

N-(Methoxyphenylmethyl)imidokohlensäure-diethylester (**8a**): Zu einer Lösung von 2.95 g (25 mmol) Diethyl-imidocarbonat²⁸) und 3.05 g (25 mmol, 3.35 ml) 2,4,6-Trimethylpyridin in 30 ml wasserfreiem Tetrachlormethan tropft man bei 0°C unter Rühren 3.9 g (25 mmol) (Chlorphenylmethyl)-methyl-ether²⁹), gelöst in 15 ml Tetrachlormethan. Man läßt auf Raumtemp. aufwärmen und rührt noch 5 h. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Tetrachlormethan gewaschen, und die Filtrate werden im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende gelbe Öl wird Kurzweg-destilliert. Farblose Flüssigkeit, Sdp. $77\text{--}86^{\circ}\text{C}$ (Badtemp.)/0.05 Torr; 3.5 g (59%). (Das thermisch empfindliche Produkt enthält noch geringe Mengen anderer, möglicherweise thermisch isomerisierter Verbindungen, die durch Destillation nicht entfernenbar sind.) — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.20$, 1.28 (2 t, $^3J = 7.0$ Hz, 6H, Et), 3.32 (s, 3H, OCH_3), 4.03, 4.08 (dq, $^1J = 10.4$ Hz, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2 , diast.), 4.24, 4.27 (dq, $^1J = 10.6$ Hz, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, OCH_2 , diast.), 5.63 (s, 1H, CH), 7.24 (t, $^3J = 6.1$ Hz, 1H, *p*-H in Ph), 7.31 (t, $^3J = 6.1$ Hz, 2H, *m*-H), 7.45 (d, $^3J = 6.1$ Hz, 2H, *o*-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.5 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 14.17$, 14.83 (Et), 54.27 (OCH_3), 63.55, 64.10 (OCH_2), 89.03 (CH), 127.59 (*p*-C in Ph), 126.86, 127.92 (*o*-, *m*-C), 142.30 (*i*-C), 151.56 (C=N). — IR (CCl_4): 3090 cm^{-1} , 3040 (w), 2990 (m), 2940, 2910 (w), 2870, 2830 (w), 1675 (vs, C=N), 1490, 1480 (w), 1450 (m), 1400 (w), 1385 (m), 1370 (m), 1360 (m), 1335 (w), 1300 (m), 1265 (s, br). — MS (70 eV/ 150°C): m/z (%) = 237 (M^+ , 21), 236 ($\text{M}^+ - 1$, 51), 206 (76), 178 (27), 160 (40), 144 (25), 135 (64), 133 (82), 121 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (237.3) Ber. C 65.80 H 8.07 N 5.90
Gef. C 65.38 H 7.97 N 6.03

N-(Methoxymethyl)imidokohlensäure-diphenylester (**8b**): Aus 8.05 g (40 mmol) Diphenyl-imidocarbonat³⁰) und 3.25 g (40 mmol, 2.95 ml) (Chlormethyl)-methyl-ether analog zu **8a**; 15 h Rühren bei

Raumtemp., anschließend 2.5 h Erhitzen unter Rückfluß. Nach Kugelrohr-Destillation farblose Flüssigkeit, Sdp. $88\text{--}98^{\circ}\text{C}$ (Badtemp.)/0.05 Torr, Ausb. 5.15 g (50%). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 3.27$ (s, 3H, OCH_3), 4.80 (s, 2H, CH_2), 7.12 (m, 10H, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.25 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 55.66$ (OCH_3), 79.75 (CH_2), 119.94, 120.70 (*o*-C in Ph), 125.13 (*p*-C), 129.20 (*m*-C), 147.28 (*i*-C), 152.25 (C=N). — IR (CCl_4): 3070 cm^{-1} , 3020 (vw), 2990–2820 (vw), 1705 (s, C=N), 1590 (m), 1485 (s), 1385 (m), 1295 (w), 1240 (s), 1210 (m), 1195 (s), 1165 (m), 1130 (m). — MS (70 eV/ 150°C): m/z (%) = 257 (M^+ , <1), 226 (8), 138 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (257.3) Ber. C 70.02 H 5.88 N 5.44
Gef. C 69.71 H 6.08 N 5.61

N-(Methoxyphenylmethyl)imidokohlensäure-diphenylester (**8c**): Aus 5.05 g (25 mmol) Diphenyl-imidocarbonat³⁰) (darf kein Phenol enthalten!) und 3.9 g (25 mmol) (Chlorphenylmethyl)-methyl-ether analog zu **8a**. 15 h Rühren bei Raumtemperatur. Farbloses Öl, Sdp. 133°C (Badtemp.)/0.01 Torr; Ausb. 5.9 g (71%). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , 25°C): $\delta = 3.27$ (s, 3H, OCH_3), 5.88 (s, 1H, CH), 6.80–7.60 (m, 15H, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 54.33$ (OCH_3), 89.19 (CH), 119.97, 120.74 (*o*-C in PhO), 125.13 (*p*-C in PhO), 126.83, *o*-, *m*-C in Ph, 128.04 (*o*-, *m*-, *p*-C in Ph), 129.11, 129.29 (*m*-C in PhO), 140.89 (*i*-C in Ph), 148.19 (*i*-C in PhO), 152.49 (C=N). — IR (CCl_4): 3070 cm^{-1} , 3050 (w), 3000, 2950, 2910, 2830 (w), 1700 (s, C=N), 1595 (s), 1490 (s), 1470, 1460 (m), 1445, 1370, 1345, 1335 (w), 1310, 1295 (m), 1245, 1195 (s), 1170 (m), 1095 (s). — MS (70 eV/ 60°C): m/z (%) = 333 (M^+ , 20), 332 ($\text{M}^+ - 1$, 25), 302 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$, 100), 256 (17), 240 (16), 181 (39).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (333.4) Ber. C 75.66 H 5.74 N 4.20
Gef. C 75.58 H 5.86 N 3.91

2-Phenoxy-4-phenyl-4H-1,3-benzoxazin (**11**): Zu 3.9 g (13 mmol, 1.7 ml) SbCl_5 in 25 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 tropft man bei -78°C unter Rühren 1.85 g (13.2 mmol, 1.55 ml) Benzoylchlorid (gelöst in 10 ml CH_2Cl_2) und dann 4.35 g (13 mmol) **8c** (in 15 ml CH_2Cl_2). Man läßt 2 h bei -78°C und 1 h bei Raumtemp. rühren und engt dann i. Vak. auf ca. die Hälfte des Volumens ein. Unter starkem Rühren werden nun 80 ml Tetrachlormethan zugetropft. Der entstandene gelbrote Niederschlag (Ausb. 7.7 g **1c** (?)) wird abgesaugt, in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung bei 0°C mit 2.5 g (25 mmol, 3.5 ml) Triethylamin versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemp. werden im Wasserstrahlvak. alle leichtflüchtigen Bestandteile entfernt, und der entstandene schwarze, teerige Rückstand wird mit 3×50 ml siedendem Toluol extrahiert. Nach Filtrieren wird das Filtrat im Rotationsverdampfer vom Toluol befreit; der hellbraune, feste Rückstand wird aus *n*-Hexan/Benzol umkristallisiert. Farblos, kristalliner Feststoff nach Trocknen im Hochvak., Schmp. $136\text{--}138^{\circ}\text{C}$, Ausb. 2.0 g (51%). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 5.65$ (s, 1H, CH), 6.85–7.40 (m, 14H, arom. H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , 25°C , Zuordnungsvorschlag): $\delta = 59.09$ (C-4), 115.58 (C-8), 120.94 (*o*-C in PhO), 122.58 (C-10), 124.92 (*p*-C in PhO), 125.19 (C-7), 127.05 (*o*-C in Ph), 127.17 (C-6), 128.10 (C-5), 128.38 (*m*-C in Ph), 129.17 (*p*-C in Ph), 143.85 (*i*-C in Ph), 148.67 (*i*-C in PhO), 149.55 (C-9), 151.83 (C-2). — IR (Nujol): 1700 cm^{-1} (s, C=N), 1595 (m), 1490 (s), 1340 (w), 1325, 1290, 1280 (m), 1240 (s), 1225 (s), 1205 (m), 1190 (s), 1180 (m). — MS (70 eV/ 55°C): m/z (%) = 301 (M^+ , 17), 224 ($\text{M}^+ - \text{Ph}$, 23), 182 (99), 181 ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}^+$, 100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (301.3) Ber. C 79.71 H 5.02 N 4.65
Gef. C 79.85 H 5.01 N 4.82

Diethyl-*N*-benzhydrylimidocarbonat (**12**): In eine Lösung von 4.0 g (34 mmol) Diethyl-imidocarbonat²⁸) in 30 ml wasserfreiem Ethanol trägt man unter Rühren portionsweise 7.5 g (34 mmol) Benzhydrylammonium-chlorid ein und läßt über Nacht bei Raum-

temp. rühren. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt, das Filtrat im Rotationsverdampfer vom Ethanol befreit und der Rückstand fraktioniert destilliert, Sdp. 134–136°C/0.07 Torr. Das Destillat wird in warmem *n*-Pentan gelöst; beim Abkühlen auf –20°C entstehen farblose Nadelbüschel, die abgesaugt werden (Benzhydrylcarbamidsäure-ethylester³¹). Einengen des Filtrats ergibt **12** (3.2 g; 33%). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1.07, 1.23 (2 t, ³J = 7.0 Hz, 6H, CH₃), 3.95, 4.28 (2 q, ³J = 7.0 Hz, 4H, OCH₂), 5.85 (s, 1H, CH), 7.0–7.7 (m, 10H, Ph). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 14.20, 14.86 (CH₃), 61.97 (CH), 63.19, 63.58 (CH₂), 126.04 (*p*-C in Ph), 127.41, 127.92 (*o*-, *m*-C), 146.15 (*i*-C), 150.79 (C=N). — IR (CCl₄): 3100 cm⁻¹, 3070, 3030 (w), 2980 (m), 2940 (w), 2910 (w), 1670 (vs), 1600 (w), 1580 (vw), 1490 (m), 1480 (m), 1450 (m), 1395 (w), 1385, 1370 (m), 1360 (w), 1306 (m), 1265 (s, br), 1175, 1165, 1135 (w). — MS (70 eV/150°C): *m/z* (%) = 283 (M⁺, 21), 254 (M⁺ – Et, 94), 226 (26), 206 (M⁺ – Ph, 40), 182 (71), 167 (Ph₂CH⁺, 100).

C₁₈H₂₁NO₂ (283.4) Ber. C 76.30 H 7.47 N 4.94

Gef. C 76.30 H 7.32 N 5.22

[*(Diethoxymethylen)amino*]triphenylphosphonium-hexachloroantimonat (**15a**): Zu einer Lösung von 6.65 g (15.2 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat (**5b**) in 60 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan gibt man 5.3 g (15.2 mmol) *N*-(Ethoxycarbonyl)triphenylphosphanimin (**14a**)¹⁶ und läßt 15 h bei Raumtemp. rühren. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt ein gelbes Öl zurück, das beim Waschen mit Diethylether erstarrt. Der Feststoff wird in 15 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ aufgenommen und die Lösung unter Rühren bis zur beständigen Trübung mit Diethylether versetzt. Stufenweises Abkühlen auf +5°C, und –20°C liefert massive, klare, hellgelbe Kristalle, die abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Hochvak. getrocknet werden. Schmp. 125–127°C, Ausb. 9.85 g (91%). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1.27 (t, ³J = 7.0 Hz, 6H, CH₃), 4.60 (q, ³J = 7.0 Hz, 4H, OCH₂), 7.67, 7.78 (m, 15H, Ph). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 13.86 (CH₃), 69.35 (OCH₂), 122.62 (¹J_{CP} = 103.8 Hz, *i*-C in Ph), 129.90 (²J_{CP} = 13.7 Hz, *m*-C), 132.79 (²J_{CP} = 11.4 Hz, *o*-C), 134.62 (⁴J_{CP} = 2.3 Hz, *p*-C), 160.38 (C=N). — ³¹P-NMR (40 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 26.42. — IR (Nujol): 1605 cm⁻¹ (s), 1570 (m), 1440 (s), 1425, 1355 (m), 1315 (s), 1190, 1165, 1155 (w), 1120 (m). — FD-MS (CH₃NO₂): *m/z* (%) = 413 (M⁺ + Cl, 5), 378 (M⁺, 100).

C₂₃H₂₅Cl₆NO₂PSb (712.9) Ber. C 38.75 H 3.53 N 1.96

Gef. C 38.82 H 3.53 N 2.06

[*(Ethoxymethoxymethylen)amino*]triphenylphosphonium-hexachloroantimonat (**15b**): Aus 6.6 g (15 mmol) **5a** und 5.1 g (15 mmol) **14b**¹⁶ analog zu **15a**. Farblose Kristalle; Schmp. 128–130°C, Ausb. 9.9 g (94%). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, Raumtemp.): δ = 1.22 (t, ³J = 7.0 Hz, 3H, Et), 4.17 (s, 3H, OCH₃), 4.53 (q, ³J = 7.0 Hz, 2H, OCH₂), 7.65, 7.78 (m, 15H, Ph). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 13.83 (CH₃), 59.30 (OCH₃), 69.47 (OCH₂), 122.05 (¹J_{CP} = 103.8 Hz, *i*-C in Ph), 129.88 (³J_{CP} = 13.0 Hz, *m*-C), 133.78 (²J_{CP} = 11.4 Hz, *o*-C), 134.61 (⁴J_{CP} = 2.3 Hz, *p*-C), 160.74 (C=N). Zur Zuordnung vgl. Lit.³²). — ³¹P-NMR (40 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 26.50. — IR (Nujol): 1590 cm⁻¹ (s), 1575 (sh), 1565 (m), 1465 (s), 1385 (m), 1305 (s), 1270 (s), 1180, 1155 (w), 1100 (m). — FD-MS (CH₃NO₂): *m/z* (%) = 399 (M⁺ + Cl, 4), 364 (M⁺, 100).

C₂₂H₂₃Cl₆NO₂PSb (698.7) Ber. C 37.81 H 3.32 N 2.00

Gef. C 37.99 H 3.28 N 2.25

CAS-Registry-Nummern

1a: 108593-59-5 / **1ab**: 100415-08-5 / **1b**: 108593-62-0 / **1c**: 108593-68-6 / **4a**: 100364-16-7 / **4b**: 25290-49-7 / (*E*)-**4d**: 51608-63-0 / **5a**: 368-39-8 / **5b**: 3264-67-3 / **6**: 100364-18-9 / (*E*)-**7**: 108593-60-8 / **8a**: 108593-63-1 / **8b**: 108593-64-2 / **8c**: 108593-65-3 / **9a**: 2812-77-3 / **9b**: 4513-71-7 / **10a**: 35364-99-9 / **10b**: 107-30-2 / **11**: 108593-66-4 / **12**: 108593-69-7 / **14a**: 17437-51-3 / **14b**: 40438-23-1 / **15a**: 108593-71-1 / **15b**: 108593-73-3 / **16a**: 108593-57-3 / **17a**: 108593-58-4 / Ph₂CHNH₂ · HCl: 5267-34-5 / F₃CSO₃H: 1493-13-6 / PhCHO: 100-52-7

- ¹ M. Al-Talib, I. Jibril, E.-U. Würthwein, J. C. Jochims, G. Huttner, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3365.
- ² E.-U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 2971.
- ³ R. Kupfer, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3547.
- ⁴ R. Kupfer, *Dissertation*, Univ. Erlangen 1986.
- ⁵ E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* **93** (1981) 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 99.
- ⁶ R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Nagel, R. Allmann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 643.
- ⁷ E.-U. Würthwein, R. Kupfer, R. Allmann, M. Nagel, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3632.
- ⁸ R. Kupfer, M. Krestel, R. Allmann, E.-U. Würthwein, in Vorbereitung.
- ⁹ M. Al-Talib, I. Jibril, J. C. Jochims, G. Huttner, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3211; M. Al-Talib, J. C. Jochims, *ibid.* **117** (1984) 3222.
- ¹⁰ G. R. Krow, C. Pyun, C. Leitz, J. Marakowski, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 2449.
- ¹¹ R. Kupfer, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **119** (1986) 857; R. Weidner, E.-U. Würthwein, in Vorbereitung.
- ¹² H. Böhme, G. Braun, A. Ingendoh, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 717.
- ¹³ D. H. R. Barton, R. D. Bracho, A. A. L. Gunatilaka, D. A. Widdowson, *J. Chem. Soc., Perkin 1*, **1975**, 579.
- ¹⁴ M. T. Reetz, W. Stephan, W. F. Maier, *Synth. Commun.* **10** (1980) 867.
- ¹⁵ J. C. Jochims, M. A. Rahman, *Chem. Ber.* **117** (1984) 502; vgl. auch H. Paul, A. Weise, R. Dettmer, *ibid.* **98** (1965) 1450.
- ¹⁶ H. R. Kricheldorf, *Synthesis* **1972**, 695; vgl. auch S. Bittner, Y. Assaf, P. Krief, M. Pomerantz, B. T. Ziemnicka, C. G. Smith, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 1712.
- ¹⁷ A. Schmidtpeter, W. Zeiß, *Chem. Ber.* **104** (1971) 1199.
- ¹⁸ J. C. Jochims, G. Huttner, unveröffentlicht. Wir danken Herrn Prof. Dr. J. C. Jochims sehr herzlich für die Mitteilung der unveröffentlichten Ergebnisse und Kristallstrukturparameter.
- ¹⁹ J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 939.
- ²⁰ J. S. Binkley, R. A. Whiteside, K. Raghavachari, R. Seeger, G. J. De Frees, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, J. A. Pople, L. A. Khan, Carnegie-Mellon University 1982; das Programm wurde in Erlangen für CDC-Computer adaptiert von Dr. A. Sawaryn und T. Kovar.
- ²¹ R. F. Borch, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5303.
- ²² A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin 1983.
- ²³ J. T. Edward, *Chem. Ind. (London)* **1955**, 1102.
- ²⁴ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Kap. 8, S. 222, Thieme, Stuttgart 1983.
- ²⁵ M. Al-Talib, I. Jibril, G. Huttner, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1877.
- ²⁶ G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **29** (1971) 368.
- ²⁷ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52270, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ²⁸ J. Houben, E. Schmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **46** (1913) 2447.
- ²⁹ F. Strauß, H. Heinze, *Liebigs Ann. Chem.* **493** (1932) 191.
- ³⁰ M. Hedayatullah, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 416.
- ³¹ K. N. Mehrotra, S. C. Joshi, *Indian J. Chem.* **19B** (1980) 794.
- ³² T. A. Albright, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 940.

[44/87]