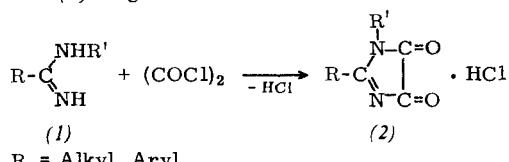


α -Iminoalkyl-isocyanate

Von L. I. Samarai, W. A. Bondar und G. J. Derkatsch^[*]

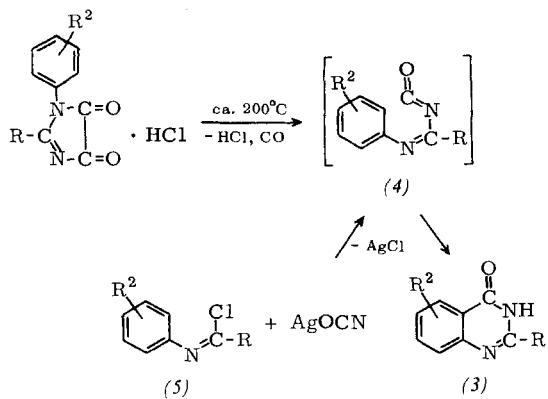
Kürzlich haben wir festgestellt, daß Amidine (1) mit Oxalsäuredichlorid sehr leicht zu Imidazolin-4,5-dion-hydrochloriden (2) reagieren^[1, 2].



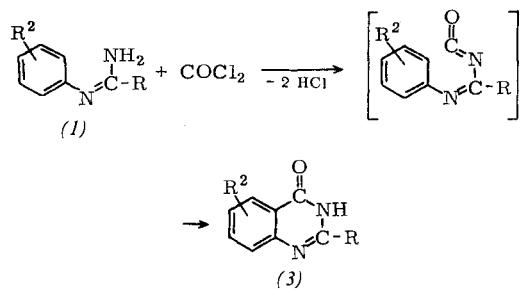
R = Alkyl, Aryl

R' = H, Alkyl, Aryl

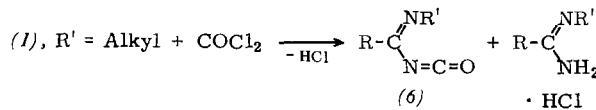
Die Produkte (2), R' = Aryl, spalten beim Erhitzen HCl und CO ab und wandeln sich in Chinazol-4-one (3) um. Dabei bilden sich als Zwischenstufen Iminoalkyl-isocyanate (4).



Die gleichen Chinazol-4-one (3) erhält man bei der Umsetzung der Chloralkylimine (5) mit Silbercyanat. *N*-Arylamidine (1), R' = Aryl, reagieren mit Phosgen in inerten Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Xylool, Chlorbenzol usw.) beim Erhitzen (80–100 °C) und geben gleichfalls Chinazol-4-one (3) mit praktisch quantitativer Ausbeute^[3].



Diese Reaktion gestattet die einstufige Darstellung von Chinazol-4-onen mit verschiedenen Substituenten am Benzolkern.



	R	R'	Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
(6a)	CCl ₃	CH ₃	40	63/8	1,5042	1,4658
(6b)	CCl ₃	C ₂ H ₅	30	76/12	1,4954	1,3711
(6c)	CCl ₃	n-C ₄ H ₉	44	53/0,2	1,4892	1,2734
(6d)	CCl ₃	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	63	90/0,03	1,5498	1,3312

Dagegen erhält man aus *N*-Alkylamidinen (1), R' = Alkyl, mit Phosgen unter gleichen Bedingungen Iminoalkyl-isocyanate (6).

Iminoalkyl-isocyanate (6) sind verhältnismäßig stabile, farblose Flüssigkeiten mit starkem Geruch, (6d) ist geruchlos. Durch Umsetzung der Iminoalkyl-isocyanate mit Aminen oder Alkoholen erhält man substituierte Harnstoffe bzw. Urethane. Mit Wasser reagieren sie sehr langsam. Die IR-Spektren der Verbindungen (6) stehen im Einklang mit den angegebenen Strukturen.

Eingegangen am 19. Juni 1967 [Z 564]

[*] Cand. chem. L. I. Samaraj, Aspirant W. A. Bondar und Prof. Dr. G. I. Derkatsch
Institut für Organische Chemie der Ukrainischen Akademie der Wissenschaften
Kiev-67 (UdSSR)
str. Vydrovskaja 80/17 Z. 76

- [1] L. I. Samaraj, W. A. Bondar u. G. I. Derkatsch, Ž. org. Chim. I, 2004 (1965).

[2] L. I. Samaraj, W. A. Bondar u. G. I. Derkatsch, Chim. heterociklickeskich Soedinenij, im Druck.

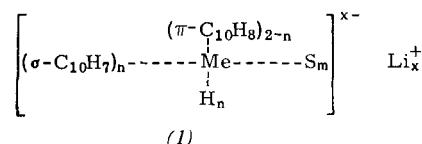
[3] L. I. Samaraj, W. A. Bondar u. G. I. Derkatsch, Chim. heterociklickeskich Soedinenij, im Druck.

Über die Herstellung von Tetramethylcyclobutadien-nickel(II)-bromid mit einem neuen Nickel(0)-Komplex^{1**}

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé [*]

Einige Übergangsmetall-Salze (z.B. VCl_3 , CrCl_3 , NiBr_2 , PtCl_4) lassen sich in Tetrahydrofuran (THF) mit Lithium-Naphthalid (LiNp) reduzieren, wobei sehr stabile, tief dunkle Lösungen entstehen, sofern man die Metallsalz-Lösung zur LiNp -Lösung gibt [1, 2].

Die außerordentliche Stabilität dieser Lösungen ist die Folge einer Komplexbildung des reduzierten Metalls mit Naphthalin unter intramolekularer Wasserstoffübertragung von der aromatischen Verbindung zum Metall^[2]. Die Komplexe sind in der Lage, bis zu sechs negative Ladungen aufzunehmen. Auf Grund von Deuterolyse und Elektronenspinresonanz-Daten wurde die Struktur (1) ($n = 1$ oder 2 ; S = Lösungsmittel; m = Zahl der von der Symmetrie des jeweiligen Metalls geforderten Lösungsmittel-Liganden; $x \leq 6$ = Zahl der negativen Ladungen, die mit zunehmendem Überschuß an LiNp zunimmt) vorgeschlagen^[2].



Im allgemeinen dürften mehrere Species (1) mit variierendem x im Gleichgewicht vorliegen. Bei geringem Überschuß an LiNp nimmt auch der Bis-Aromaten-Komplex (Sandwich-Komplex) am Gleichgewicht teil, was beim Vanadium^[2] und Chrom^[2a] durch ESR-Messungen nachgewiesen werden konnte. Das Metall liegt also nicht, wie früher^[1] angenommen, als fein verteiltes Me(0)-Kolloid, sondern monoatomisch in Komplexen gebunden vor, doch können besonders bei Übergangsmetallen mit hoher Belegung der d-Orbitale in geringem Maße Kolloide als Nebenprodukte entstehen^[2].

In den Komplexen (1) verhalten sich die Übergangsmetalle wie reaktionsfähiges Metall(0), etwa wie in den Metall-Carbonylen. Das erkennt man u.a. an der Reaktion des mit LiNp reduzierten Nickels mit Tetramethylcyclobuten-di-

bromid (TCD) zu Tetramethylcyclobutadien-Ni²⁺ (TCNi). Criegee et al. stellten das Chlorid^[3] und das Bromid^[4] des TCNi²⁺ aus Nickelcarbonyl her. Die Reaktanten mußten längere Zeit erhitzt werden. Mit dem Ni-Komplex (1) hingegen gelingt die Herstellung innerhalb weniger Minuten ohne Erwärmen mit quantitativer Ausbeute (bezogen auf eingesetztes Nickel).

Zu einer Lösung von LiNp in THF (Konzentration 7×10^{-2} mol/l, 5-proz. Überschuß) tropft man unter Argon eine Lösung von NiBr₂ in THF (Konzentration $1,2 \times 10^{-2}$ mol/l). Sofort anschließend wird unter Argon ein Überschuß von TCD zugegeben. Innerhalb von 10 bis 15 min tritt bei Raumtemperatur Farbumschlag von schwarz-braun zu dunkelviolett ein. Durch Eindampfen der filtrierten Lösung und Extraktion mit Wasser wird das Komplex-Salz TCNiBr₂ isoliert. Die Verbindung wurde spektroskopisch (sichtbar, IR)^[4] und durch Ausfällen des komplexen Kations mit Na-Dicyanäthylendithiolat^[3] identifiziert. Durch Umkristallisieren aus Chloroform-Butanol (1:1) erhält man lösungsmittel-freie Nadelkristalle^[5]. Röntgenanalyse^[**] an Einkristallen ergab folgende kristallographische Daten: $a = 16,2 \text{ \AA}$, $b = 8,5 \text{ \AA}$, $c = 17,5 \text{ \AA}$, $\beta = 108^\circ$; Volumen der Elementarzelle 2292 \AA^3 ; Raumgruppe P2₁/n(C_{2h}⁵, No. 14); 8 Moleküle in der Elementarzelle. TCNiBr₂ ist damit isomorph mit dem von Dunitz^[5] analysierten Dichlorid.

Über die Initierung der radikalischen Polymerisation, z.B. von Methylmethacrylat, mit Hilfe der mit LiNp reduzierten Übergangsmetalle statt mit Carbonylen wurde bereits berichtet^[6].

Gegenüber den Carbonylen zeichnen sich die neuen Komplexe durch einfache Handhabung und (in der Reaktion mit TCD) durch höhere Reaktionsfähigkeit aus.

Eingegangen am 17. Juli 1967 [Z 572a]

[*] Dr. G. Henrici-Olivé and Dr. S. Olivé
Monsanto Research S.A.
CH-8045 Zürich (Schweiz), Binzstraße 39

[**] Dr. P. J. Wheatley und Dr. J. J. Daly danken wir für die kristallographische Untersuchung.

[1] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Chimia 19, 46 (1965).

[2] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, J. organometallic Chem. 9, 325 (1967).

[2a] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, unveröffentlicht.

[3] G. Schröder u. R. Criegee, Liebigs Ann. Chem. 623, 1 (1959).

[4] J. F. Pfleiderer, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1961.

[5] J. D. Dunitz, H. C. Mez, O. S. Mills u. H. M. M. Shearer, Helv. chim. Acta 45, 647 (1962).

[6] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Chimia 19, 47 (1965); Makromolekulare Chem. 88, 117 (1965).

Stöchiometrische Stickstoff-Fixierung an neuen Übergangsmetall-Komplexen

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé[*]

Einige Übergangsmetall-Komplexe, die bei der Reduktion von Metall-Salzen mit Lithium-Naphthalid (LiNp) in Tetrahydrofuran entstehen^[1-3], vermögen molekularen Stickstoff zu fixieren und zu reduzieren. Die Fähigkeit dazu nimmt mit der Zahl der Elektronen, die der Komplex aufgenommen hat (d.h. bei zunehmendem Überschuß an LiNp), zu und kann in günstigen Fällen zur Fixierung von einem N₂-Molekül pro Molekül Metall-Komplex führen. Da die Zahl der vom Komplex aufgenommenen Elektronen maximal 6 beträgt^[2,3], ist anzunehmen, daß der Stickstoff in den Komplexen als N³⁻ vorliegt:



Das Ergebnis von Fixierungsversuchen (20 °C, Einwirkungszeit von Stickstoff auf die Lösung des Komplexes in Tetrahydrofuran 30 min) zeigt Tabelle 1. Zu den Versuchen bei einem N₂-Druck von einer Atmosphäre wurden Metallsalz-Lösung und LiNp-Lösung unter N₂ zusammengegeben. Nach

Tabelle 1. N₂-Fixierung an reduzierten Übergangsmetall-Lösungen.

Salz	LiNp/Metall	N ₂ -Druck (atm)	NH ₃ /Metall
VCl ₃	3	120	0,9
	5	120	1,2
	7	120	2,0
	10	1	0,9
CrCl ₃	10	120	1,2
	10	1	0,4
TiCl ₄ [a]	10	120	1,3
	15	120	1,7

[a] In Toluol.

einer halben Stunde wurde die Mischung hydrolysiert und auf NH₃ analysiert (Aufarbeitungsverfahren siehe^[4]). Für die Versuche unter erhöhtem Druck wurde die Metallsalz-Lösung in einer zugeschmolzenen Glasampulle in den Autoklaven gegeben, in welchem sich die LiNp-Lösung befand. Nach Aufpressen des Stickstoffs wurde die Ampulle durch den Rührmechanismus des Autoklaven zerschlagen. Im Blindversuch mit LiNp-Lösung (120 atm, 24 Std.) wurde kein NH₃ festgestellt.

Der durch Gleichung (1) angedeutete Mechanismus der Fixierung und Reduktion konnte durch Hydrolyse-Untersuchungen gestützt werden. Die im Komplex „gespeicherten“ Elektronen werden bei der Hydrolyse zur Zersetzung des Wassers verbraucht. Aus der Menge des entwickelten Wasserstoffs kann auf die Zahl der Elektronen geschlossen werden^[2]. Werden die Komplexe unter Stickstoff hergestellt, so vermindert sich die Menge des entwickelten Wasserstoffs gerade um den für die N₂-Reduktion verbrauchten Betrag an Elektronen. Dies ist in Tabelle 2 gezeigt. Das Verhältnis NH₃/Metall in der letzten Spalte wurde dabei berechnet nach der aus der Stöchiometrie der Gleichung (1) folgenden Beziehung

$$\text{NH}_3/\text{Metall} = 2(a-b)/3$$

Tabelle 2. Hydrolyse der unter Argon oder Stickstoff reduzierten Übergangsmetall-Lösungen. LiNp/Metall = 10; T = 20 °C; 1 atm N₂.

Metall	H ₂ /Metall unter Ar = (a)	H ₂ /Metall unter N ₂ = (b)	$\left(\frac{\text{NH}_3}{\text{Metall}}\right)$ exp.	$\left(\frac{\text{NH}_3}{\text{Metall}}\right)$ ber.
V	3,1	1,9	0,9	0,8
Cr	3,6	2,8	0,4	0,5
Ni	2,0	2,0	—	—

Die reduzierte Ni-Lösung, an der keine Stickstoff-Fixierung erfolgt, zeigte unter Argon und unter Stickstoff die gleiche Wasserstoff-Entwicklung.

Volpin et al.^[4,5] berichteten zuerst über die Fixierung von Stickstoff unter milden Bedingungen an nicht-enzymatische Systeme. Alle von diesen Autoren untersuchten Systeme setzen sich aus einer Übergangsmetall-Verbindung und einem Reduktionsmittel (Al-Alkyl, Grignard-Verbindung, LiAlH₄) zusammen. Die höchste Ausbeute wurde mit dem System Biscyclopentadienyl-titan dichlorid/Äthylmagnesiumbromid gefunden, welches bei 150 atm N₂ in 32 Std. 0,47 Moleküle N₂ pro Ti-Atom zu fixieren vermag^[5].

Eingegangen am 17. Juli 1967 [Z 572b]

[*] Dr. G. Henrici-Olivé und Dr. S. Olivé
Monsanto Research S.A.
CH-8045 Zürich (Schweiz), Binzstraße 39

[1] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Chimia 19, 46 (1965).

[2] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, J. organometallic Chem. 9, 325 (1967).

[3] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 79, 897 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Nr. 10 (1967).

[4] M. E. Volpin u. V. B. Shur, Doklady Akad. Nauk SSSR 156, 1102 (1964); Nature (London) 209, 1236 (1966); weitere Zitate dort.

[5] M. E. Volpin, V. B. Shur u. M. A. Ilatovskaya, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 19, 1728 (1964).