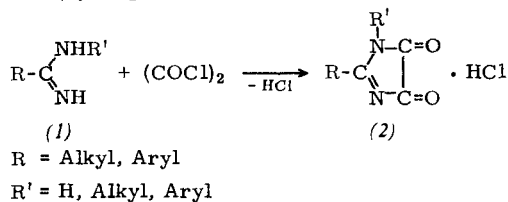


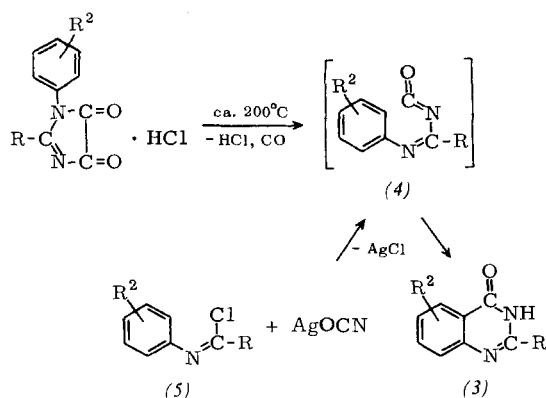
$\alpha$ -Iminoalkyl-isocyanate

Von L. I. Samaraj, W. A. Bondar und G. I. Derkatsch<sup>[\*]</sup>

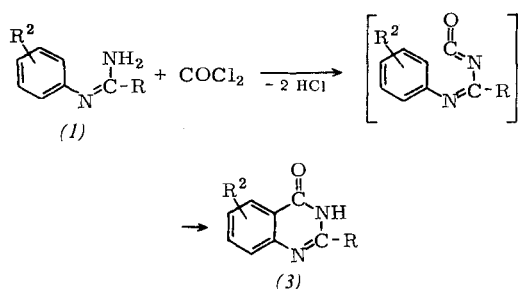
Kürzlich haben wir festgestellt, daß Amidine (1) mit Oxalsäuredichlorid sehr leicht zu Imidazolin-4,5-dion-hydrochloriden (2) reagieren<sup>[1, 2]</sup>.



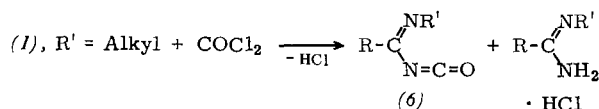
Die Produkte (2), R' = Aryl, spalten beim Erhitzen HCl und CO ab und wandeln sich in Chinazol-4-one (3) um. Dabei bilden sich als Zwischenstufen Iminoalkyl-isocyanate (4).



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, Xylol, Chlorbenzol usw.) beim Erhitzen (80–100°C) und geben gleichfalls Chinazol-4-one (3) mit praktisch quantitativer Ausbeute<sup>[3]</sup>.



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



	R	R'	Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>
(6a)	CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	40	63/8	1,5042	1,4658
(6b)	CCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	30	76/12	1,4954	1,3711
(6c)	CCl <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	44	53/0,2	1,4892	1,2734
(6d)	CCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	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. Vyborhskaja h. 80/17 Z. 76

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

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

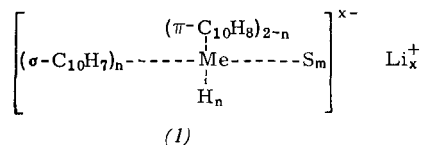
[3] L. I. Samaraj, W. A. Bondar u. G. I. Derkatsch, *Chim. heterocikličeskich Soedinenij*, im Druck.

Über die Herstellung von Tetramethylcyclobutadien-nickel(II)-bromid mit einem neuen Nickel(0)-Komplex<sup>[\*]</sup>

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé<sup>[\*]</sup>

Einige Übergangsmetall-Salze (z.B. VCl<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>, NiBr<sub>2</sub>, PtCl<sub>4</sub>) 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<sup>[1, 2]</sup>.

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



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<sup>[2]</sup> und Chrom<sup>[2a]</sup> durch ESR-Messungen nachgewiesen werden konnte. Das Metall liegt also nicht, wie früher<sup>[1]</sup> 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<sup>[2]</sup>.

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-