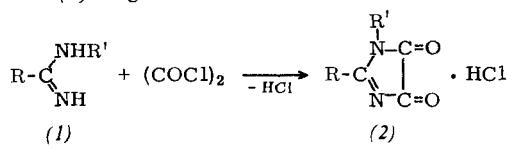


α -Iminoalkyl-isocyanate

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

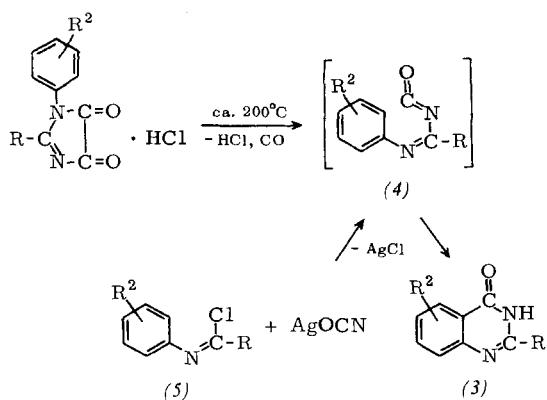
Kürzlich haben wir festgestellt, daß Amidine (1) mit Oxalsäuredichlorid sehr leicht zu Imidazolin-4,5-dion-hydrochloriden (2) reagieren^[1,2].



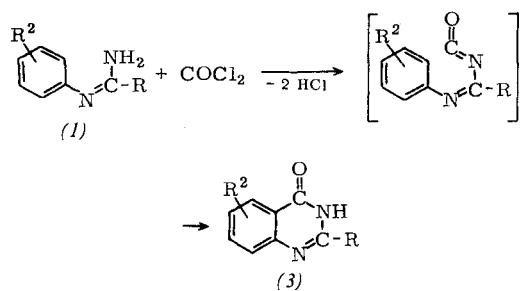
R = Alkyl, Aryl

R' = H, Alkyl, Aryl

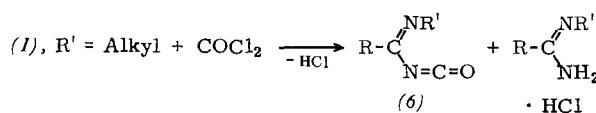
Die Produkte (2), R' = Aryl, spalten beim Erhitzen HCl und CO ab und wandeln sich in Chinazol-4-one (3) um. Dabei bilden sich als Zwischenstufen Iminoalkyl-isocyanate (4).



Die gleichen Chinazol-4-one (3) erhält man bei der Umsetzung der Chloralkylimine (5) mit Silbercyanat. N-Aryl-amidine (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^[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. Vyborhskaja 6. 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. heterociklickeskych Soedinenij, im Druck.

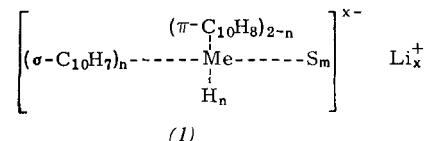
[3] L. I. Samaraj, W. A. Bondar u. G. I. Derkatsch, Chim. heterociklickeskych Soedinenij, im Druck.

Über die Herstellung von Tetramethylcyclobutadien-nickel(II)-bromid mit einem neuen Nickel(0)-Komplex^[]**

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé^[*]

Einige Übergangsmetall-Salze (z.B. VCl₃, CrCl₃, NiBr₂, PtCl₄) 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 < 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 Tetramethylcyclobutadien-di-