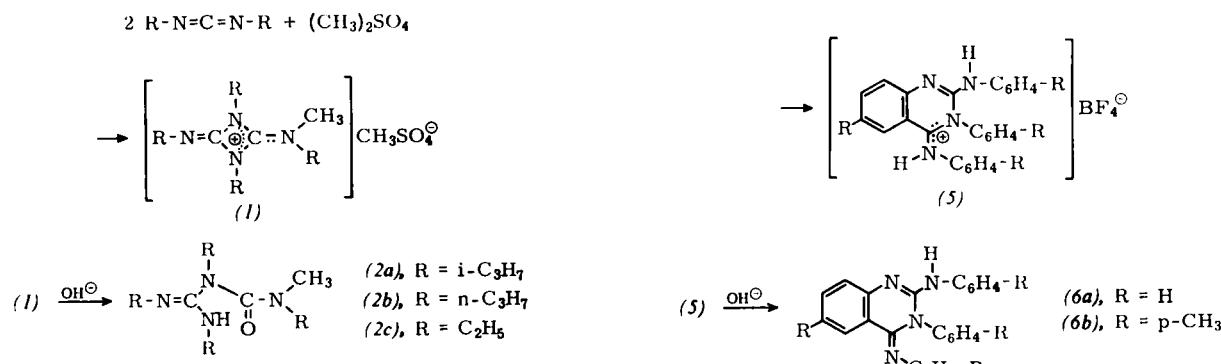


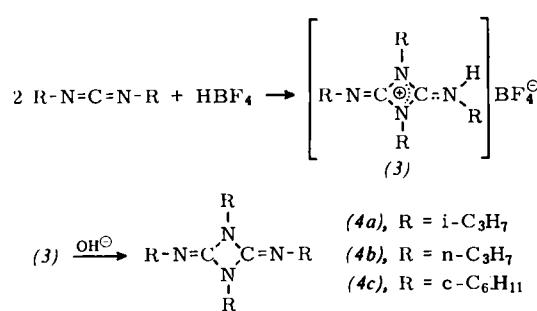
Dimerisierung von Carbodiimiden [1]

Von K. Hartke und F. Roßbach [1][2]

Aliphatische Carbodiimide reagieren leicht mit Alkylierungsmitteln wie Dimethylsulfat. Läßt man äquimolare Mischungen beider Verbindungen ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur stehen, so ist die $\nu\text{-N}=\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung beim Diisopropylcarbodiimid nach 5 Tagen, beim Di-n-propylcarbodiimid nach 30 Std. und beim Diäthylcarbodiimid nach 16 Std. nicht mehr nachweisbar. Nach Aussage der NMR-Spektren reagieren jeweils 2 mol Carbodiimid und 1 mol Dimethylsulfat zu *N*-Alkyl-*N*-methyl-1,3-dialkyl-2-alkyl-imino-1,3-diazetidin-4-iminium-methylsulfaten (1).



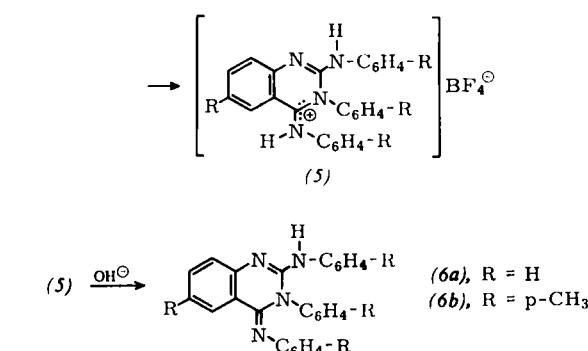
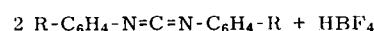
Die als zähe Öle anfallenden Salze (1) lösen sich in Wasser und werden bei Zusatz überschüssiger Natronlauge sofort zu den *N,N',N''*-Trialkyl-*N*-(alkyl-methylcarbamoyl)guanidinen (2) hydrolysiert, die sich als schwerlösliche Verbindungen abscheiden. (2a), $F_p = 102\text{--}103^\circ\text{C}$, 81 % Ausbeute, ist kristallin; Molekulargewicht 286 (acidimetrisch); IR (KBr): νNH 2,99 μ , νCO 6,09 μ , $\nu\text{C}=\text{N}$ 6,22 μ ; NMR (CDCl_3): Dublett bei 1,10 ppm [$3\text{C}(\text{CH}_3)_2$], Dublett bei 1,29 ppm [$1\text{C}(\text{CH}_3)_2$], Singulett bei 2,68 ppm [$1\text{N}-\text{CH}_3$], breites Singulett bei 3,4 ppm (NH). Die Verbindungen (2b) und (2c) sind flüssig und ließen sich bisher nicht analysenrein erhalten. Eine analoge Dimerisierung aliphatischer Carbodiimide zu Salzen der Struktur (3) beobachtet man nach dem Mischen mit $1/2$ mol wasserfreier, ätherischer Tetrafluoroborsäure [3] in wasserfreiem Methylenchlorid. Nach IR-spektroskopischen Untersuchungen läuft die Reaktion bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten ab.



Die Salze (3) wurden nicht isoliert, sondern durch vorsichtige Neutralisation mit Natronlauge oder durch Filtration über eine Säule von basischem Al_2O_3 in die 1,3-Dialkyl-2,4-bisalkylimino-1,3-diazetidine (4) übergeführt [(4a): $F_p = 52^\circ\text{C}$, Ausb. 90 %; (4b): $K_p = 90^\circ\text{C}/0,05$ Torr, Ausb. 70 %; (4c): $F_p = 122,5^\circ\text{C}$, Ausb. 95 %]. Die Struktur (4) wurde durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten gesichert; z.B. für (4a): Molekulargewicht 252 (acidimetrisch), 252 (massenspektrometrisch); IR (KBr): $\nu\text{C}=\text{N}$ 5,96 μ ; NMR (CCl_4): Dublett bei 1,12 ppm [$2\text{C}(\text{CH}_3)_2$], Dublett bei 1,29 ppm [$2\text{C}(\text{CH}_3)_2$]. Dimere aliphatische Carbodiimide (4) waren bisher praktisch unbekannt [4]. Sie sind bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar, zerfallen beim Erwärmen aber teilweise in die Monomeren. So sieht man im Massen-

spektrum von (4a) das Molekülion und Bruchstücke mit größerer Massenzahl als der des Monomeren nur bei niedrigen Verdampfungstemperaturen. Auch im frischen Destillat von (4b) läßt sich IR-spektroskopisch etwas Di-n-propylcarbodiimid nachweisen, das nach einigen Tagen aber wieder verschwunden ist.

Aromatische Carbodiimide dimerisieren auf Zusatz von $1/2$ mol wasserfreier Tetrafluoroborsäure in wasserfreiem Methylenchlorid ebenfalls innerhalb weniger Minuten. Dabei entstehen jedoch substituierte Chinazolumsalze der Struktur (5), aus denen man mit Basen die 3-Aryl-2-arylamino-4-arylimino-chinazoline (6) erhält [(6a): $F_p = 181\text{--}185^\circ\text{C}$ [5], Ausb. 85 %; (6b): $F_p = 246^\circ\text{C}$, Ausb. 82 %].



Die Struktur (6) wurde aus den IR-, NMR- und Massenspektren bewiesen. Die Verbindung (6a) wurde bereits 1897 von McCoy aus *N,N'*-Diphenylchlorformamidinium-chlorid mit Aluminiumchlorid dargestellt [6].

Eingegangen am 28. November 1967 [Z 660]

[*] Prof. Dr. K. Hartke und F. Roßbach
Institut für Pharmazeutische Chemie und
Lebensmittelchemie der Universität
355 Marburg, Marbacher Weg 6

[1] 9. Mitteilung über Carbodiimide. – 8. Mitteilung: K. Hartke, Arch. Pharmaz. 300, 766 (1967).

[2] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. Zahorsky, Marburg, und der Varian AG., Zürich, für die Aufnahmen der Massenspektren.

[3] Darstellung: K. Hafner, A. Stephan u. C. Bernhard, Liebigs Ann. Chem. 650, 57 (1961); U. Harder, E. Pfeil u. K.-F. Zanner, Chem. Ber. 97, 516 (1964).

[4] Lediglich F. Zetsche u. A. Friedrich, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1114 (1940), isolierten aus dem polymeren Destillationsrückstand des Dibenzylcarbodiimids in geringer Ausbeute eine kristalline Substanz, der sie auf Grund einer N-Analyse und einer nicht sehr genauen kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung eine 1,3-Diazetidinstruktur zuwiesen.

[5] Die Verbindung (6a) schmilzt teilweise bei 171°C , erstarrt wieder und schmilzt erneut unscharf bei $181\text{--}185^\circ\text{C}$.

[6] H. N. McCoy, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 1090 (1897); Die Struktur wurde durch Abbaureaktionen aufgeklärt: H. N. McCoy, ibid. 30, 1682 (1897).

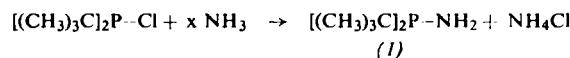
N,P-Organometall-phosphinimine aus Aminophosphinen

Von O. J. Scherer und G. Schieder [*]

N-Organometall-phosphinimine lassen sich aus Alkyl- oder Arylphosphinen und Organometallazid darstellen [1].

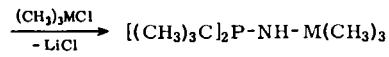
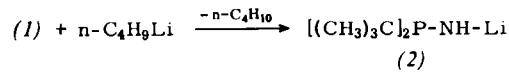
Di(tert.-butyl)chlorphosphin [2] ($K_p = 49\text{--}50^\circ\text{C}/5$ Torr; $J^{31}\text{PCCH} = 12,0$ Hz) bildet bei der Umsetzung mit überschüssigem Ammoniak in Äther bei ca. -50°C mit 81 % Ausbeute Aminodi(tert.-butyl)phosphin (1) als wasserklare, gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit empfindliche Flüssigkeit,

die auch in vier Wochen bei Raumtemperatur (im verschlossenen Kolben) nicht zu $\{[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}\}_2\text{NH}$ kondensiert.



(1): $K_p = 33-34^\circ\text{C}/2 \text{ Torr}$; $F_p = -1 \text{ bis } +1^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Varian A 60, 60 MHz; 10-proz. Lösung in Benzol; Tetramethylsilan als externer Standard): $J^{31}\text{PCCH} = 11,0 \text{ Hz}$.

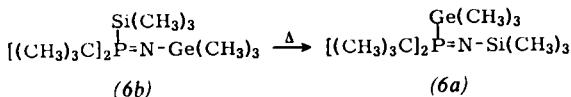
Eine ätherische Lösung von (1) läßt sich mit n-Butyllithium in Hexan bei 0°C glatt metallieren. Die Reaktion des N-Phosphinyl-lithiumamids (2) mit Trimethylchlorsilan oder -german liefert N-Di(tert.-butyl)phosphinyl-trimethylmetallamide (3).



(M = Si, Ge)

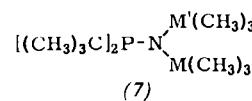
(6b): M=Ge, M'=Si; Sublimationstemperatur ca. $80^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$; Ausb. 75%; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$: $J^{31}\text{PCCH} = 11,9$, $J^{31}\text{PSiCH} = 2,2$ und $J^{31}\text{PGeCH} = 0 \text{ Hz}$.

Während das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ des Phosphinimins (6a) mit P-Ge/N-Si-Bindung vor und nach der Sublimation keinen Hinweis auf das Vorliegen des Isomers (6b) ergibt, lagert sich (6b) während der Sublimation langsam in (6a) um [das Isomerengemisch besteht nach der ersten Sublimation aus ca. 25% (6a) und 75% (6b); eine zweite Sublimation ergibt bereits ca. 60% (6a) und 40% (6b); $^1\text{H-NMR-Spektrioskopisch nachweisbar}$]. Um (6b) quantitativ in (6a) umzuwandeln, ist mehrstündigiges Erwärmen auf $120-130^\circ\text{C}$ erforderlich. Mehrtägiges Aufbewahren einer benzolischen Lösung des Isomerengemisches bei Raumtemperatur führt nicht zur Anreicherung von (6a).



Beide Phosphinimine (6) sind in Äther, Petroläther und Benzol gut löslich und reagieren mit CCl_4 [Gleiches gilt für (3)], (3a) und (6a) bilden dabei $\{[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{Cl})=\text{N-Si}(\text{CH}_3)_3$ ($K_p = 42^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$; $F_p = -13^\circ\text{C}$; Ausb. 90%; $J^{31}\text{PCCH} = 17,3$, $J^{31}\text{PNSiCH} = 0,5 \text{ Hz}$; IR: P=N 1340 cm^{-1}). (6a) besitzt im IR-Spektrum bei 1320/ cm eine starke P=N-Bande.

Daß die neue Verbindungsklasse *N,P*-Organometall-phosphinimine (6) über die Zwischenstufe des Additionsproduktes (5) und nicht durch eine Umlagerung vom Michaelis-Arbuzov-Typ über die Zwischenstufe (7) entsteht, ließ sich durch die Versuchsführung [(4a) M=Si + $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$; (4b) M=Ge + $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$] beweisen. Würde (7) gebildet, so müßte in beiden Fällen das gleiche Produkt (oder Isomerengemisch) entstehen.



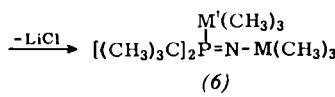
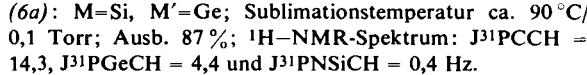
(3) liegt eindeutig in der Aminophosphin-Form vor, was durch das IR-Spektrum (fehlen einer P=N-Bande) sowie durch Oxidation mit Schwefel nachgewiesen werden konnte.

Eingegangen am 23. November 1967 [Z 663]

[*] Priv.-Doz. Dr. O. J. Scherer und cand. chem. G. Schieder
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] J. S. Thayer, Organometal. Chem. Rev. I, 157 (1966);
G. Singh u. H. Zimmer, ibid. 2, 279 (1967).

[2] W. Voskuil u. J. F. Arons, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 302 (1963).



(6a): M=Si, M'=Ge; Sublimationstemperatur ca. $90^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$; Ausb. 87%; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$: $J^{31}\text{PCCH} = 14,3$, $J^{31}\text{PGeCH} = 4,4$ und $J^{31}\text{PNSiCH} = 0,4 \text{ Hz}$.

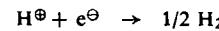
VERSAMMLUNGSBERICHTE

Untersuchung von Protonen-Transfer-Prozessen mit elektrochemischen Relaxationsverfahren

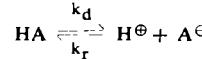
Von H. W. Nürnberg^[*]

Die Dissoziation und Rekombination von Carbonsäuren in wäßriger Lösung ist ein wichtiger Typ der für viele chemische und biochemische Reaktionen bedeutungsvollen Protonen-Transfer-Prozesse. Die Geschwindigkeitskonstanten dieser sehr schnellen Reaktionen ($\tau_{1/2} \approx 10^{-6}$ bis 10^{-8} sec) können beispielsweise mit voltammetrischen Techniken ermittelt wer-

den, indem man durch den angekoppelten Elektrodenvorgang der Wasserstoffabscheidung am Quecksilber



das Gleichgewicht



verschiebt und dabei die Geschwindigkeit über den die Elektrode passierenden Strom oder eine Komponente des Stroms mißt.

Aus dem Grenzstrom der resultierenden Strom-Spannungskurve (Polarogramm) folgen die Geschwindigkeitskonstanten k_d und k_r , wenn man den Strom so schnell ($t_1 \approx 30$ bis 1 μsec) mißt, daß für die Stromstärke nicht ausschließlich die