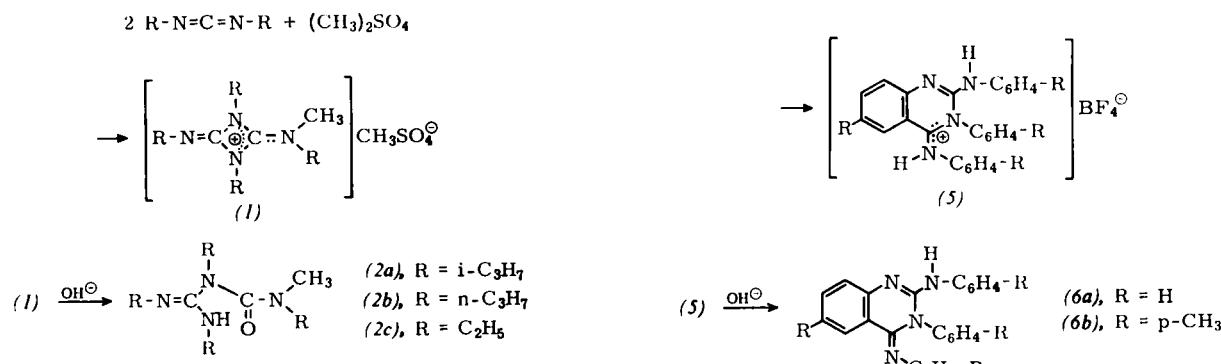


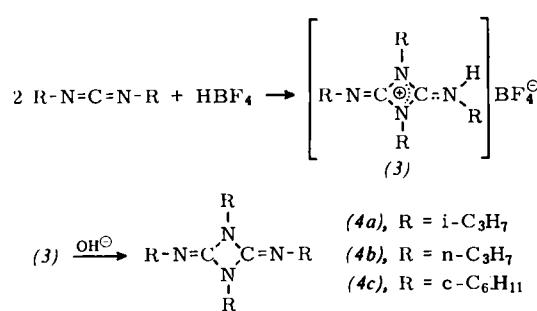
Dimerisierung von Carbodiimiden [1]

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).



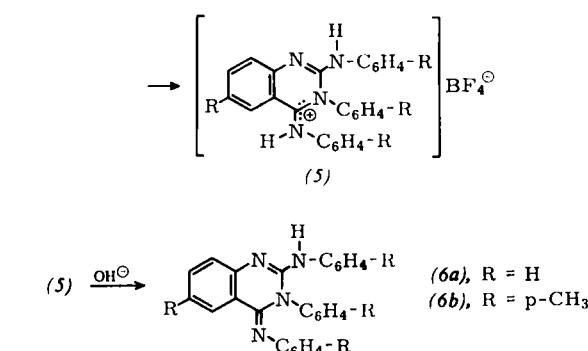
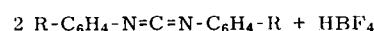
Die als zähe Öle anfallenden Salze (1) lösen sich in Wasser und werden bei Zusatz überschüssiger Natronlauge sofort zu den *N,N',N''*-Trialkyl-*N*-(alkyl-methylcarbamoyl)guanidinen (2) hydrolysiert, die sich als schwerlösliche Verbindungen abscheiden. (2a), $F_p = 102\text{--}103^\circ\text{C}$, 81 % 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,