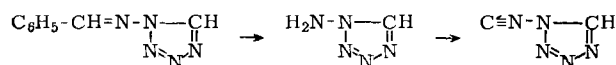
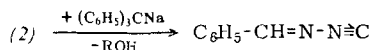


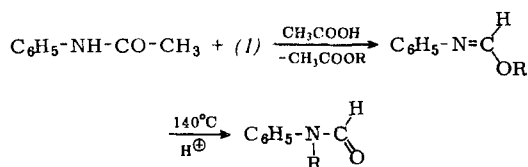
b) Mit HN_3 entsteht aus (2) 1-Benzylidenamino-tetrazol, dessen hydrolytische Spaltung 1-Amino-tetrazol ergibt. Dieses läßt sich mit CHCl_3 und KOH in das N-Isonitril überführen.



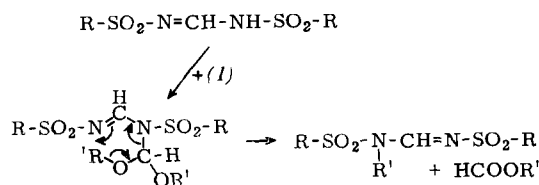
c) Triphenylmethyl-natrium bewirkt die α -Eliminierung von Alkohol aus (2) unter Bildung des konjugierten N-Isonitrils [2].



3. Acetanilid reagiert mit (1) in Gegenwart einer molaren Menge Eisessig zu N-Phenylformimidsäure-estern und Essig-ester. Bei Katalyse mit H_2SO_4 erhält man die Umlagerungsprodukte der Imidsäureester, N-Alkylformanilide.



4. N,N-Bis-arylsulfonyl-formamidine [3] werden durch (1) alkyliert.



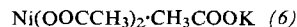
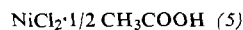
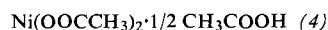
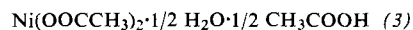
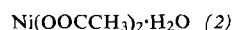
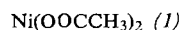
[3] H. Etling, Dissertation, Universität Freiburg, 1963; I. Hagedorn, U. Eholzer u. H. D. Winkelmann, Angew. Chem. 76, 583 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 647 (1964).

18

Eisessig-Solvate von Nickel- und Kupfersalzen

H. D. Hardt, H. Pohlmann und M. Eckle, Saarbrücken

Aus dem Tetrahydrat $\text{Ni}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ konnten in wasserfreier Essigsäure erstmals in reiner und kristalliner Form dargestellt werden:



Die Verbindung (4) läßt sich nicht zu (1) abbauen, und (1) läßt sich nicht zu (4) resolvatisieren, was als Hinweis für die Existenz mehrkerniger Aggregate im solvatreien Nickelacetat gewertet wird.

Im Gegensatz zu (5) ist das Solvat des Nickelbromids sehr instabil und zerfällt schon bei Zimmertemperatur. Mit Jodid-Ionen erhält man unmittelbar NiJ_2 .

Das Vorliegen von Acetatonickelat-Ionen in (6) wird aus einer Verschiebung der Absorptionsbande im Remissionsspektrum von 400 m μ für (1) nach 416 m μ für $\text{K}[\text{Ni}(\text{OOCCH}_3)_3]$ [(6), gelbgrün] entnommen, die sich ähnlich auch beim Erhitzen von Lösungen von (1) oder (4) in Essigsäure andeutet.

Kupfer(II)-chlorid fällt aus Lösungen von $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2$ in Eisessig mit CH_3COCl (1:1) zunächst als Sesquisolvat,

$\text{CuCl}_2 \cdot 3/2 \text{CH}_3\text{COOH}$ (7). Daraus kann das solvatreie CuCl_2 mit reinem Acetylchlorid direkt, oder über das Hemi-solvat $\text{CuCl}_2 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{COOH}$ (8) gewonnen werden.

Beim Waschen mit wasserfreiem Benzol oder Äther erhält man aus (8) leicht das solvatreie CuCl_2 . Es liefert mit wasserfreiem Aceton ein Trichlorocuprat(II) und einen schwarzen Bodenkörper. Dieser ist identisch mit einer beschriebenen Phase des valenzgemischten Kupfer(I, II)-chlorid-hemisolvats, $\text{Cu}_x(\text{CuCl}_2 + x) \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{COOH}$ [1].

Eine analoge valenzgemischte Phase tritt bei der Fällung von Kupferbromid mit 10 Äquivalenten Acetylchlorid in Eisessig auf. Sie zerfällt oberhalb 75°C in ein heterogenes Gemenge von CuBr_2 und CuBr und wird auch von Wasser zerlegt.

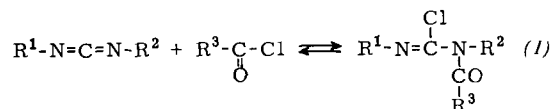
[1] H. D. Hardt u. M. Eckle, Südwestdeutsche Chemiedozenten-tagung Freiburg, 1964. — Vgl. Angew. Chem. 76, 584 (1964).

19

Die Reaktion von Carbodiimiden mit Säurechloriden

K. Hartke, Marburg und E. Palou, Concepción (Chile)

Carbodiimide reagieren mit Säurehalogeniden zu Acylchlorformamidinen (1), die infolge geringer thermischer Stabilität



meist nicht zu isolieren sind. Die Geschwindigkeit der Reaktion läßt sich IR-spektroskopisch bestimmen [Verschwinden der Valenzschwingung der Carbodiimidgruppe bei 4,7 μ und des Säurehalogenids bei 5,5–5,7 μ ; Auftreten von zwei neuen Banden um 6 μ (C=O - und -C=N- -Valenzschwingungen der Acylchlorformamidine)].

Bei den aliphatischen Carbodiimiden hängt die Reaktionsgeschwindigkeit und die Lage des Gleichgewichts von der Raumfüllung der Substituenten R^1 und R^2 sowie von der Reaktionsfähigkeit des Säurehalogenids ab. Sind R^1 und R^2 primäre aliphatische Reste (z.B. n-Propyl), so beobachtet man mit aliphatischen Carbonsäurechloriden eine praktisch momentane Reaktion. Die Acylchlorformamidine lassen sich durch Destillation isolieren und sind wochenlang bei Zimmertemperatur haltbar. Anorganische Säurehalogenide (Sulfonylchlorid, Thionylchlorid, Nitrosylchlorid) addieren sich im Lauf einiger Stunden. Mit zunehmender Größe von R^1 und R^2 nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab und die Zahl der Säurehalogenide, die sich noch vollständig addieren, wird geringer. Isopropyl-tert.butylcarbodiimid und Di-tert.butylcarbodiimid reagieren mit Carbonsäurehalogeniden nicht mehr. Aromatische Carbodiimide addieren Carbonsäurehalogenide nur bis zu einem Gleichgewicht. Lediglich mit Phosgen ist eine vollständige Umsetzung zu erzielen.

20

Struktur und Eigenschaften einiger Salze primärer Phosphorsäureester

K. Hartl, Heidelberg

Salze zweiwertiger Kationen mit primären Phosphorsäureestern sind zur eindimensionalen innerkristallinen Quellung mit Wasser und wasserähnlichen Flüssigkeiten sowie mit langkettigen polaren n-Alkylverbindungen befähigt [1].

Das Verständnis dieses Quellungsverhaltens konnte durch die röntgenographische Strukturaufklärung der einfachen Calcium-mono-n-alkylphosphorsäureester-hydrate vertieft wer-

[1] K. Hartl u. A. Weiss, Angew. Chem. 71, 379 (1959); Z. Naturforsch. 16b, 844 (1961); 17b, 11 (1962); Naturwissenschaften 49, 10 (1962).