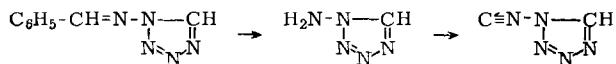
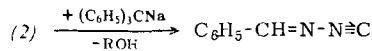


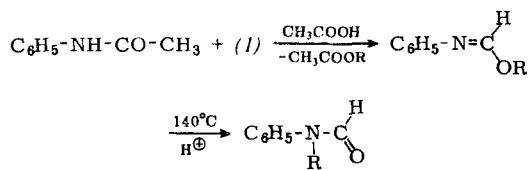
b) Mit  $\text{HN}_3$  entsteht aus (2) 1-Benzylidenamino-tetrazol, dessen hydrolytische Spaltung 1-Amino-tetrazol ergibt. Dieses läßt sich mit  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{KOH}$  in das N-Isonitril überführen.



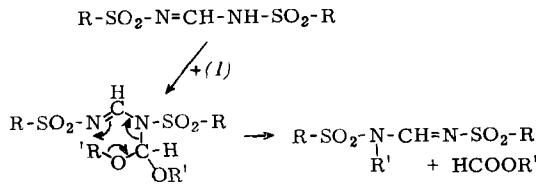
c) Triphenylmethyl-natrium bewirkt die  $\alpha$ -Eliminierung von Alkohol aus (2) unter Bildung des konjuguierten N-Isonitrils [2].



3. Acetanilid reagiert mit (1) in Gegenwart einer molaren Menge Eisessig zu N-Phenylformimidsäure-estern und Essigester. Bei Katalyse mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhält man die Umlagerungsprodukte der Imidsäureester, N-Alkylformanilide.



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



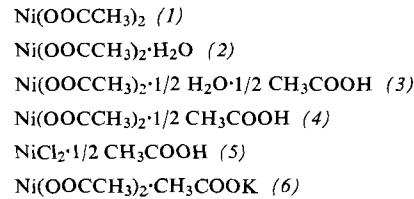
[3] H. Etling, Dissertation, Universität Freiburg, 1963; I. Hagedorn, U. Eholzer u. H. D. Winkelmann, Angew. Chem. 76, 583 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 647 (1964).

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 solvatfreiem 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  $\text{NiJ}_2$ .

Das Vorliegen von Acetonickelat-Ionen in (6) wird aus einer Verschiebung der Absorptionsbande im Remissionsspektrum von  $400 \text{ m}\mu$  für (1) nach  $416 \text{ m}\mu$  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  $\text{CH}_3\text{COCl}$  (1:1) zunächst als Sesquisolvat,

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

Beim Waschen mit wasserfreiem Benzol oder Äther erhält man aus (8) leicht das solvatfreie  $\text{CuCl}_2$ . 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  $75^\circ\text{C}$  in ein heterogenes Gemenge von  $\text{CuBr}_2$  und  $\text{CuBr}$  und wird auch von Wasser zerlegt.

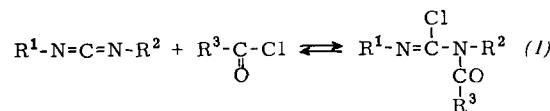
[1] H. D. Hardt u. M. Eckle, Südwestdeutsche Chemiedozententagung Freiburg, 1964. — Vgl. Angew. Chem. 76, 584 (1964).

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  $4,7 \mu$  und des Säurehalogenids bei  $5,5$ – $5,7 \mu$ ; Auftreten von zwei neuen Banden um  $6 \mu$  ( $\text{C}=\text{O}$ - und  $-\text{C}=\text{N}-$ -Valenzschwingungen der Acylchlorformamidine)].

Bei den aliphatischen Carbodiimiden hängt die Reaktionsgeschwindigkeit und die Lage des Gleichgewichts von der Raumfüllung der Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  sowie von der Reaktionsfähigkeit des Säurehalogenids ab. Sind  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  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 (Sulfurylchlorid, Thionylchlorid, Nitrosylchlorid) addieren sich im Lauf einiger Stunden. Mit zunehmender Größe von  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  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 werden.

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