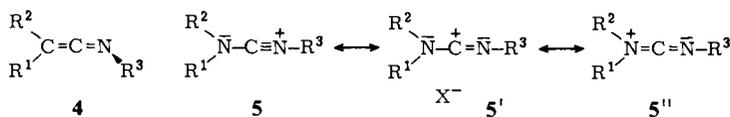


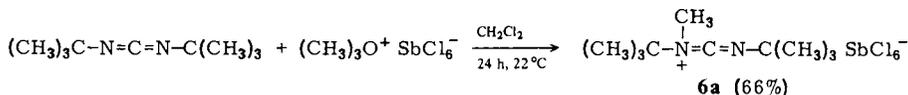
Isoharnstoffen und Carbamoylguanidinen, die sich aus den Dimeren **3** bilden⁴⁾. Carbodiimidiumsalze wurden gelegentlich zur Abspaltung von Wasser benutzt⁵⁻⁸⁾, sind im übrigen aber kaum untersucht.

Wir interessierten uns für Carbodiimidiumsalze (**2**) im Rahmen unserer Untersuchungen zur Stereochemie und innermolekularen Dynamik von Heterocumulenen⁹⁻¹¹⁾. Carbodiimidiumsalze (**2**) sollten wie Ketenimine (**4**) gebaut sein, das heißt wie diese ein Molekülgerüst mit C_s -Geometrie haben. Carbodiimidiumsalze **2** mit $R^1 \neq R^2$ wären chiral. Denkbar ist für die Verbindungen **2** jedoch auch die valenztautomere Konstitution **5**, bei der das $R^1-N \equiv C-N$ -Fragment linear und das R^1R^2NC -Ende planar gebaut ist.



Verbindungen **5**, die man als Cyanamidiumsalze bezeichnen würde, hätten ein $N-C \equiv N$ -Molekülgerüst mit C_{2v} -Symmetrie und wären im Gegensatz zu den Carbodiimidiumsalzen **2** für $R^1 \neq R^2$ achiral.

Um zwischen den alternativen Geometrien **2** und **5** zu entscheiden, stellten wir nach der Methode von *Hartke*¹⁾ das noch unbekannte Carbodiimidiumsalz **6a** durch Methylierung von Di-*tert*-butylcarbodiimid mit Trimethyloxonium-hexachloroantimonat her und unterzogen die gut kristallisierende Verbindung einer Röntgenstrukturanalyse.



Kristalldaten und Strukturbestimmung von Verbindung **6a***)

$[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2]^+ [\text{SbCl}_6]^-$, **6a**, orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62¹²⁾), $Z = 4$, $a = 12.48$ (2), $b = 10.21$ (1), $c = 15.77$ (2) Å, $V = 2009$ (4) Å³, $d_{\text{ber.}} = 1.67$ g cm⁻³, $\mu_{\text{Mo-K}_\alpha} = 21.7$ cm⁻¹, $T = 233$ K.

Die Bestimmung der Zellkonstanten erfolgte auf einem Syntex-P3-Diffraktometer; mit dem gleichen Gerät wurden die Beugungsdaten gesammelt: ω -Scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, $1 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, $2^\circ < 2\theta < 44^\circ$, Graphit-Monochromator, $\lambda(\text{Mo-K}_\alpha) = 0.71069$ Å, Kristallabmessungen: $0.2 \times 0.3 \times 0.4$ mm.

Die Struktur wurde auf der Basis von 1138 unabhängigen signifikanten ($I \geq 3.92 \sigma$) Reflexen mit direkten Methoden (Shel-XTL¹³⁾) gelöst.

Wasserstoffatome wurden auf den berechneten geometrisch idealen Positionen festgehalten und erhielten den invariablen isotropen Temperaturfaktor des benachbarten Kohlenstoffatoms. Die Berechnungen erfolgten unter Verwendung der Atomformfaktoren neutraler Atome. Die teilweise anisotrope Verfeinerung (anisotrop: Sb und Cl) mit voller Matrix (Programmsystem Syntex EXTL¹⁴⁾) führte zu Übereinstimmungsfaktoren von $R_1 = 0.047$ und $R_2 = 0.057$. Tab. 1 enthält die Strukturparameter. Abb. 1 zeigt den Molekülbau des Kations und gibt zugleich die wichtig-

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50021, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Strukturparameter von **6a**^{a)}

Atom	G	x/a	y/b	z/c	B	
Sb	0.5	0.28321 (5)	1/4	0.10367 (4)		
C11	1.0	0.3827 (2)	0.4135 (2)	0.0331 (1)		
C12	1.0	0.1823 (2)	0.4120 (3)	0.1740 (2)		
C13	0.5	0.4092 (3)	1/4	0.2140 (2)		
C14	0.5	0.1610 (3)	1/4	-0.0098 (2)		
C3	0.5	0.8322 (8)	1/4	0.0186 (6)	2.9 (2)	
C31	0.5	0.868 (1)	1/4	-0.0701 (9)	5.1 (3)	
C32	1.0	0.8675 (7)	0.1269 (9)	0.0632 (5)	4.4 (2)	
N3	0.5	0.7094 (7)	1/4	0.0174 (5)	3.1 (2)	
C3A	0.5	0.647 (1)	1/4	0.0924 (9)	5.7 (3)	
C2	0.5	0.6607 (9)	1/4	-0.0520 (7)	3.1 (2)	
N1	0.5	0.6109 (9)	1/4	-0.1142 (6)	4.4 (2)	
C1	0.5	0.5590 (9)	1/4	-0.1959 (7)	3.5 (2)	
C12	0.5	0.499 (1)	0.123 (2)	-0.2014 (9)	6.9 (3)	
C11X	0.25	0.443 (2)	1/4	-0.173 (1)	10.1 (4)	
C11	0.25	0.647 (2)	1/4	-0.258 (1)	7.2 (4)	
C12X	0.5	0.611 (1)	0.143 (2)	-0.2497 (9)	8.2 (3)	

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Sb	2.77 (4)	2.51 (4)	3.12 (4)	0.0	0.48 (2)	0.0
C11	4.70 (11)	3.22 (9)	4.07 (9)	-0.93 (8)	0.46 (7)	0.73 (8)
C12	5.60 (12)	4.86 (12)	6.68 (13)	1.71 (10)	2.06 (10)	-1.25 (11)
C13	4.91 (15)	5.67 (18)	2.81 (13)	0.0	-0.35 (11)	0.0
C14	3.99 (15)	5.13 (18)	6.23 (18)	0.0	-1.94 (13)	0.0

^{a)} G bezeichnet die Lagebesetzungszahlen. Die anisotropen Temperaturparameter beziehen sich auf den Ausdruck: $T = \exp(-1/4[h^2a^{*2}B_{11} + \dots + 2hka^*b^*B_{12} + \dots])$.

sten Abstände wieder. In Tab. 2 ist eine Auswahl von weiteren Bindungsabständen sowie von Bindungs- und Torsionswinkeln aufgeführt.

Diskussion der Struktur und synthetische Folgerungen

Die Kristalle von **6a** enthalten diskrete $[C_{10}H_{21}N_2]^+$ -Kationen und $[SbCl_6]^-$ -Anionen. Sowohl Anionen als auch Kationen besitzen kristallographisch bedingte Spiegelsymmetrie (alle Atome aus Tab. 1 mit $y/b = 1/4$ liegen auf einer Spiegelebene in der Raumgruppe $Pnma$).

Die Strukturanalyse wurde durch eine Rotationsfehlordnung der an N1 (Abb. 1) gebundenen *tert*-Butylgruppe erschwert, die für die Hälfte der Moleküle eine Anordnung entsprechend der in Abb. 1, oben, gezeigten Geometrie einnimmt, während sie in der anderen Hälfte der Moleküle gegenüber dieser Rotationsstellung um 60° um die Achse N1 – C1 verdreht ist (Abb. 1, unten).

Aus der Strukturanalyse ergibt sich eindeutig, daß Verbindung **6a** ein Cyanamidiumsals des Typs **5** mit C_{2v} -Gerüstsymmetrie und kein Carbodiimidiumsals mit C_s -Gerüst ist. Das N3 – C2 – N1 – C1-Fragment ist linear. Die in Tab. 2 angegebenen kleinen Abweichungen von der Linearität führen wir auf Kristallpackungskräfte zurück. Die Atome C31, C3, N3, C3a, C2, N1, C1, C11 bzw. C11x liegen alle in einer Ebene (Abb. 1).

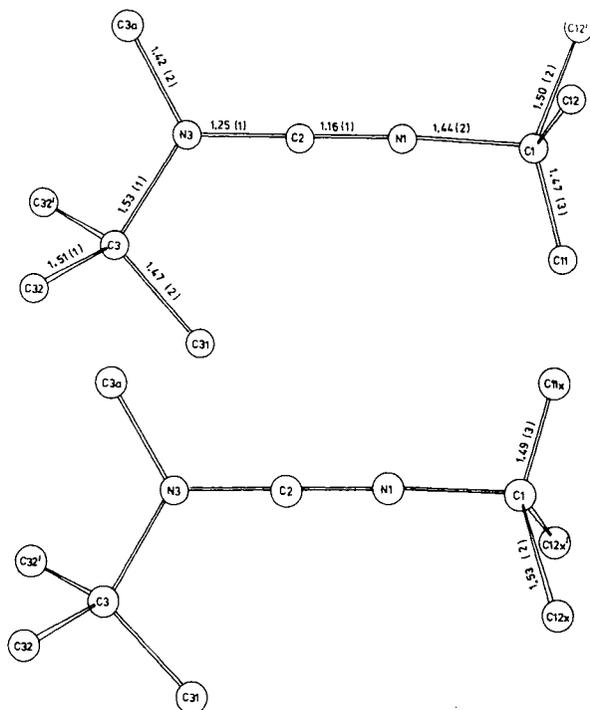


Abb. 1. Atomanordnung und Bindungslängen [\AA] im Kation von **6a** (Cij' bezeichnet das durch Spiegelung an der Ebene $y/b = 1/4$ aus Cij hervorgegangene Atom)

Tab. 2. Bindungsabstände [\AA], Bindungswinkel und Torsionswinkel [$^\circ$] in **6a**

Sb - C1	2.345 (3) - 2.360 (2)	C11 - C1 - N3 - C3a	180.0
C1 ∇ - Sb - C1	89.0 (1) - 90.4 (1)	C12 - C1 - N3 - C3a	64.6
	178.4 (1) - 179.4 (1)	C11 - C1 - N3 - C3	0.0
		C12 - C1 - N3 - C3	-115.4
C _{CH₃} - C1 - N1	103 (1) - 108 (1)	C2 - N3 - C3 - C31	0.0
C1 - N1 - C2	174.4 (9)	C2 - N3 - C3 - C32	119.1
N1 - C2 - N3	177 (1)	C3a - N3 - C3 - C31	180.0
C2 - N3 - C3a	117.7 (8)	C3a - N3 - C3 - C32	-60.9
C2 - N3 - C3	119.8 (7)	C11x - C1 - N3 - C3a	0.0
C _{CH₃} - C3 - N3	107.2 (7) - 107.3 (7)	C12x - C1 - N3 - C3a	131.9
C3 - N3 - C3a	122.5 (8)	C11x - C1 - N3 - C3	180.0
		C12x - C1 - N3 - C3	-48.1

Je eine Methylgruppe der *tert*-Butylgruppen steht erwartungsgemäß ekliptisch zum Mehrfachbindungssystem¹⁵⁾. Cyanamide sind um den Amidstickstoff um ca. 36° pyramidal abgeknickt¹⁶⁻¹⁸⁾. Das Cyanamidiumsals **6a** ist dagegen um N3 planar. Die Bindungslängen des Gerüsts von **6a** unterscheiden sich nicht signifikant von den entspre-

Tab. 3. Ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten der Cyanamidiumsalse **6** (δ -Werte, int. TMS)

Verb.	Lösungsmittel	Temp. ^{a)}	$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{N}-\text{C}^{\text{b)}$	$\text{C}-\text{N}^{\text{c)}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}$	CH_3	CH_2	CH_2
6 a	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$	251	119.5	65.1	63.6	34.9	29.7, 26.7		
b	CDCl_3	283	117.0	64.5	62.6	34.3	29.7, 26.7		
c	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/[\text{D}_6]\text{Aceton}$	268	?	64.9	63.1	34.8	29.8, 26.7		
d	CDCl_3	288	118.2	64.7	63.6		29.8, 27.1, 12.7	42.1	
e	CDCl_3	280	117.0	66.8	64.8	34.4	27.4, 24.5	46.5, 43.3	
f	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$	243	118.5	67.4	65.5	34.8	27.4, 24.6	46.3, 43.0	
g	CD_2Cl_2	293	117.2	68.0	66.0	35.3	28.1, 25.4	47.2, 44.0	
h	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$	223	120.0	65.2	57.9	37.7	29.7, 19.9		
i	CD_2Cl_2	273	119.4	66.9	135.6	40.8	30.2		
j	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/[\text{D}_6]\text{Aceton}$	253	115.0	65.0		41.7	30.0		

a) Meßtemperatur in K. – b) Kohlenstoff, welcher am sp²-hybridisierten Stickstoff gebunden ist. – c) Kohlenstoff, welcher am sp²-hybridisierten Stickstoff gebunden ist, außer CH_3 .

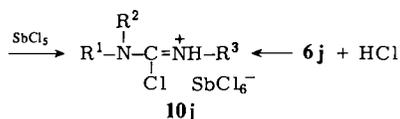
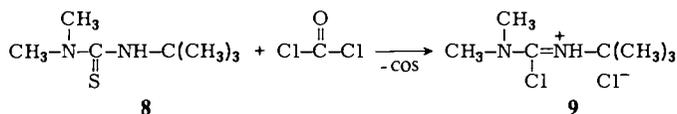
Tab. 4. Ausgewählte ^1H -NMR-Daten der Cyanamidiumsalse **6** bei 313 K (δ -Werte, int. TMS)

Verb.	Lösungsmittel	$\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{N}-\text{CH}_3$	CH_2-CH
6 a	CH_2Cl_2	1.69, 1.52	3.34	
b	CDCl_3	1.63, 1.48	3.25	
c	CH_2Cl_2	1.65, 1.48	3.27	
d	CDCl_3	1.65, 1.50, 1.42 (t, $J = 7$ Hz)		3.58 (q, $J = 7$ Hz)
e	CDCl_3	1.24, 1.35	3.29	2.80, 2.88
f	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$	1.37	3.50	3.00, 3.04
g	CD_2Cl_2	1.36	3.31	2.87, 2.90
h	CH_2Cl_2	1.73, 1.50 (d, $J = 7$ Hz)	3.44	3.90 (sept., $J = 7$ Hz)
i	CH_2Cl_2	1.80	3.85	
j	CH_2Cl_2 (253 K)	1.69	3.39	

Im Gegensatz zu den Carbodiimiden (Bildung von **3**) reagiert überschüssiges Cyanamid **7** unter den Versuchsbedingungen nicht mit den Cyanamidiumsalsen **6**.

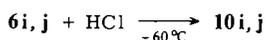
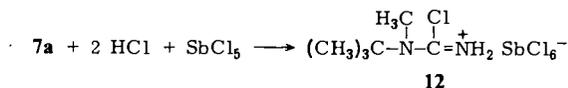
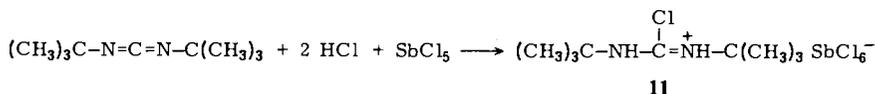
Ein Versuch, *tert*-Butylmethylcyanamid (**7a**) mit Pivaloylchlorid und Antimonpentachlorid zu acylieren, mißlang. Man beobachtet CO-Eliminierung und erhält in guten Ausbeuten das Cyanamidiumsals **6a**. Die Alkylierung der Cyanamide gelingt bisher nur mit *tert*-Butylchlorid, nicht aber mit Isopropylchlorid oder Benzylchlorid.

Weitere Ausgangsverbindungen zu Cyanamidiumsalsen könnten trisubstituierte Harnstoffe oder Thioharnstoffe sein, die nach Lit.^{27,28)} mit Phosgen, PCl_5 o.ä. zu den trisubstituierten Chlorformamidinium-chloriden und weiter, thermisch oder mit Basen, zu Chlorformamidinen reagieren, aus denen mit Antimonpentachlorid Cyanamidium-hexachloroantimonate **6** entstehen sollten.



Dieser Weg erwies sich als wenig geeignet. Trisubstituierte Harnstoffe oder Thioharnstoffe mit sterisch anspruchsvollen Resten reagieren mit Phosgen, PCl_5 oder Appels Reagenz^{29,30)} allenfalls zu Substanzgemischen. *N-tert*-Butyl-*N',N'*-dimethylthioharnstoff (**8**) bildet mit Phosgen zwar glatt das Chlorformamidinium-chlorid **9**, aus dem sich thermisch jedoch ohne Zersetzung kein HCl abspalten ließ³¹⁾. Umsetzung von **9** mit Antimonpentachlorid führt zum Chlorformamidinium-hexachloroantimonat **10j**, eine Verbindung, die man auch durch Reaktion des Cyanamidiumsalses **6j** mit HCl erhält.

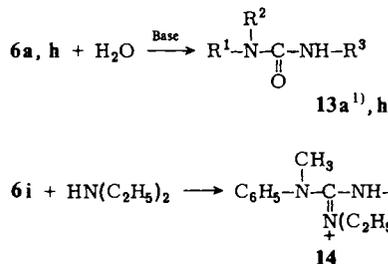
Ferner versuchten wir, 1,1- oder 1,3-disubstituierte Cyanamidiumsalsen durch Umsetzung von Di-*tert*-butylcarbodiimid bzw. von *tert*-Butylmethylcyanamid (**7a**) mit HCl und Antimonpentachlorid herzustellen. In beiden Fällen wurden jedoch 2 mol HCl aufgenommen, und es bildeten sich die disubstituierten Chlorformamidinium-chloride **11** und **12**²⁶⁾.



Daß Cyanamidiumsalsen selbst bei -60°C begierig mit HCl zu Chlorformamidiniumsalsen reagieren, zeigen die Umsetzungen von **6i, j** zu den Salzen **10i, j**.

Das synthetische Potential der Cyanamidiumsalsen dürfte in Umsetzungen mit Nucleophilen liegen. Hier sei nur die Hydrolyse von **6a, h** zu den trisubstituierten Harnstoffen **13a, h** erwähnt¹⁾, die einer Ritter-Reaktion gewöhnlicher Nitrile entspricht^{32,33)}.

Mit Diethylamin reagiert das Cyanamidiumsalz **6i** zum Guanidinium-hexachloroantimonat **14**.



Frau R. Naserke und Herrn S. Herzberger danken wir für technische Hilfe, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Förderung der Arbeit.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Jeol-JNM-100-Spektrometer. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker FHX-90 und Bruker WH-80-Spektrometer. Bei allen NMR-Spektren diente Tetramethylsilan als interner Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer IR 299. – Das verwendete Benzin hatte einen Siedebereich von 50–70°C. – Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

tert-Butylmethylcyanamid (**7a**): Analog Lit.^{20,34} wird zu einer gerührten Suspension von 4.4 g (42.0 mmol) Bromcyan + 8.5 g (80.0 mmol) Natriumcarbonat in 50 ml absol. Ether bei –20°C eine Lösung von 3.5 g (40.0 mmol) *tert*-Butylmethylamin in 5 ml absol. Ether getropft. Man rührt 24 h bei 22°C, filtriert, wäscht den Rückstand mit Ether, engt das Filtrat i. Vak. ein und destilliert den Rückstand. Ausb. 3.8 g (85%) farbloses Öl vom Sdp. 68–69°C. – IR (Film): $\text{C}\equiv\text{N}$ 2200 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): CH_3 δ = 1.25, 2.76. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 273 K): $(\text{CH}_3)_3$ δ = 26.8, CH_3 33.6, C 55.4, NCN 118.1.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ (112.2) Ber. C 64.24 H 10.78 N 24.98 Gef. C 64.34 H 10.72 N 25.21

Bis(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)carbodiimid: Man rührt ein Gemisch von 7.46 g (50.0 mmol) 1,1-Dimethyl-2-phenylethylamin und 9.56 g (50.0 mmol) 1,1-Dimethyl-2-phenylethylisothiocyanat³⁵ 70 h bei 22°C und kocht anschließend nach Zugabe von 40 ml absol. Ether 12 h unter Rückfluß. Es wird mit 40 ml Ether verdünnt, mit 20 ml 1 M HCl und 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, mit Aktivkohle filtriert und i. Vak. eingedampft. Man erhält 16.6 g (98%) farblosen, sirupösen *N,N'*-Bis(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)thioharnstoff, der in 100 ml Schwefelkohlenstoff gelöst wird. Man schüttelt die Lösung mit 38 g (175 mmol) aktivem³⁶ gelbem Quecksilberoxid 40 h bei 22°C, filtriert und engt i. Vak. ein. Der Rückstand wird zweimal i. Vak. destilliert. Ausb. 4.60 g (30%) zähes, farbloses Öl vom Sdp. 151–152°C/0.1 Torr. – IR (Film): $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ 2100 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 δ = 1.13, CH_2 2.66. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 δ = 29.3, CH_2 49.9, C 57.7, NCN 138.4.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (306.4) Ber. C 82.30 H 8.55 N 9.14 Gef. C 82.42 H 8.47 N 9.02

1,3-Di-tert-butyl-1-methylcyanamidium-hexachloroantimonat (**6a**)

1) Eine Suspension von 0.77 g (5.0 mmol) Di-*tert*-butylcarbodiimid³⁶ und 1.98 g (5.0 mmol) Trimethylxonium-hexachloroantimonat in 10 ml absol. Dichlormethan wird 24 h bei 22°C gerührt und dann filtriert. Aus dem Filtrat fällt **6a** nach Zugabe von 40 ml absol. Ether bei –10°C als dunkles Öl aus. Man dekantiert, löst den Niederschlag in 10 ml absol. Dichlormethan, filtriert

nach Zugabe von reichlich Aktivkohle und fällt erneut bei -10°C mit 40 ml absol. Ether. Ausb. 1.65 g (66%) farbloses Pulver vom Schmp. $122-123^{\circ}\text{C}$ (Zers.). Aus einer gesättigten Lösung in Dichlormethan kristallisieren beim langsamen (3–4 d) Abkühlen auf -25°C grobe farblose Prismen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. – IR (CH_2Cl_2): $\text{C}\equiv\text{N}$ 2250 cm^{-1} .

$[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2]\text{SbCl}_6$ (503.7) Ber. C 23.84 H 4.20 N 5.56 Gef. C 24.15 H 4.19 N 5.51

2) Zu 2.99 g (10.0 mmol) Antimonpentachlorid in 10 ml absol. Dichlormethan tropft man bei -10°C unter Rühren eine Lösung von 1.12 g (10.0 mmol) *tert*-Butylmethylcyanamid (**7a**) in 10 ml absol. Dichlormethan. Nach 5 min wird bei -10°C unter Rühren eine Lösung von 0.93 g (10.0 mmol) *tert*-Butylchlorid in 10 ml absol. Dichlormethan zugegeben. Man rührt weitere 30 min bei -10°C und fällt **6a** mit 80 ml absol. Ether aus. Es wird unter Feuchtigkeitsausschluss (Umkehrfritte) filtriert und mit 30 ml absol. Ether gewaschen. Das Rohprodukt wird durch Lösen in 30 ml absol. Dichlormethan und Ausfällen mit 80 ml absol. Ether bei -10°C gereinigt. Ausb. 4.80 g (95%) farbloses Pulver vom Schmp. $122-123^{\circ}\text{C}$ (Zers.), welches in allen spektroskopischen Daten mit der nach 1) hergestellten Verbindung übereinstimmt.

3) Zu 2.99 g (10.0 mmol) Antimonpentachlorid in 10 ml absol. Dichlormethan tropft man bei -10°C unter Rühren eine Lösung von 1.12 g (10.0 mmol) *tert*-Butylmethylcyanamid (**7a**) in 10 ml absol. Dichlormethan. Man rührt 5 min, kühlt auf -40°C und tropft unter Rühren eine Lösung von 1.21 g (10.0 mmol) Pivaloylchlorid in 10 ml absol. Dichlormethan hinzu. Es wird 1 h bei -40°C gerührt, mit 80 ml absol. Ether ausgefällt und aufgearbeitet wie unter 2) beschrieben. Ausb. 3.40 g (68%) farbloses Pulver vom Schmp. $121-123^{\circ}\text{C}$ (Zers.), welches in allen spektroskopischen Daten mit der nach 1) hergestellten Verbindung übereinstimmt.

1,3-Di-tert-butyl-1-methylcyanamidium-fluorsulfonat (6c): Zu 1.54 g (10.0 mmol) Di-*tert*-butylcarbodiimid in 10 ml absol. Dichlormethan tropft man bei -60°C unter Rühren eine Lösung von 1.14 g (10.0 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester in 2 ml absol. Dichlormethan. Nach 3 d bei -25°C ist **6c** zum Teil ausgefallen. Man gibt 20 ml auf -25°C gekühlten Diethylether hinzu, saugt bei 22°C unter Feuchtigkeitsausschluss ab und arbeitet wie für **6a** (Vorschrift 2)) beschrieben auf. Ausb. 1.40 g (52%) farbloses, bei Raumtemp. zersetzliches Pulver vom Schmp. $77-79^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

$[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2]\text{FSO}_3$ (268.4) Ber. N 10.44 Gef. N 10.39

1,3-Bis(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)-1-methylcyanamidium-tetrafluorborat (6e): Eine Lösung von 0.61 g (2.0 mmol) Bis(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)carbodiimid und 0.30 g (2.0 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluorborat in 10 ml Dichlormethan wird 24 h bei 22°C gerührt und filtriert. Man fällt **6e** bei -20°C mit 40 ml absol. Ether aus, dekantiert das Lösungsmittel, löst den öligen Rückstand in 10 ml Dichlormethan und fällt erneut bei -20°C mit 40 ml absol. Ether. Ausb. 0.36 g (44%) gelbliches, bei Raumtemp. 2-Methyl-1-phenyl-1-propen abspaltendes Öl. – IR (Film): $\text{C}\equiv\text{N}$ 2240 cm^{-1} .

1,3-Bis(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)-1-methylcyanamidium-fluorsulfonat (6f): Analog **6c** aus 0.61 g (2.0 mmol) Bis(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)carbodiimid und 0.23 g (2.0 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester. Ausb. 0.61 g (73%) farbloses, bei Raumtemp. rasch zersetzliches Pulver. – IR (Film): $\text{C}\equiv\text{N}$ 2240 cm^{-1} .

1,3-Bis(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)-1-methylcyanamidium-hexachloroantimonat (6g): Analog **6e** aus 0.61 g (2.0 mmol) Bis(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)carbodiimid und 0.79 g (2.0 mmol) Trimethyloxonium-hexachloroantimonat. Ausb. 1.10 g (84%) farbloses Pulver vom Schmp. $117-118^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): $\text{C}\equiv\text{N}$ 2240 cm^{-1} .

$[\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_2]\text{SbCl}_6$ (655.9) Ber. C 40.28 H 4.46 N 4.27 Gef. C 40.67 H 4.41 N 4.29

3-tert-Butyl-1-isopropyl-1-methylcyanamidium-hexachloroantimonat (6h): Analog **6a** aus 2.99 g (10.0 mmol) Antimonpentachlorid, 0.98 g (10.0 mmol) Isopropylmethylcyanamid³⁷⁾ und 0.93 g (10.0 mmol) *tert*-Butylchlorid. Ausb. 3.67 g (75%) farbloses Pulver vom Schmp. 102–104 °C (Zers.), welches sich bei 22 °C innerhalb einiger Tage zersetzt. – IR (CH₂Cl₂): C≡N 2250 cm⁻¹.

[C₉H₁₉N₂]SbCl₆ (489.7) Ber. C 22.07 H 3.91 N 5.72 Gef. C 22.12 H 3.92 N 5.56

3-tert-Butyl-1-methyl-1-phenylcyanamidium-hexachloroantimonat (6i): Analog **6a** aus 2.99 g (10.0 mmol) Antimonpentachlorid, 1.32 g (10.0 mmol) Methylphenylcyanamid³⁴⁾ und 0.93 g (10.0 mmol) *tert*-Butylchlorid. Alle Operationen werden bei –25 °C durchgeführt. Ausb. 4.20 g (80%) hellgelbes Pulver vom Schmp. 84–90 °C (Zers.), welches sich bei 22 °C innerhalb weniger Tage zersetzt. – IR (CH₂Cl₂): C≡N 2280 cm⁻¹.

[C₁₂H₁₇N₂]SbCl₆ (523.7) Ber. C 27.52 H 3.27 N 5.35 Gef. C 27.58 H 3.16 N 5.19

3-tert-Butyl-1,1-dimethylcyanamidium-hexachloroantimonat (6j): Analog **6a** aus 2.99 g (10.0 mmol) Antimonpentachlorid, 0.70 g (10.0 mmol) Dimethylcyanamid (Fluka) und 0.93 g (10.0 mmol) *tert*-Butylchlorid. Ausb. 3.65 g (79%) farbloses, bei Raumtemp. und in Lösung (CH₂Cl₂) rasch zersetzliches Pulver. – IR (CH₂Cl₂): C≡N 2270 cm⁻¹.

N'-tert-Butyl-N-methyl-N-phenylchlorformamidinium-hexachloroantimonat (10i): Zu 2.99 g (10.0 mmol) Antimonpentachlorid in 10 ml absol. Dichlormethan tropft man unter Rühren bei –25 °C eine Lösung von 1.32 g (10.0 mmol) Methylphenylcyanamid³⁴⁾ in 10 ml absol. Dichlormethan und anschließend eine Lösung von 0.93 g (10.0 mmol) *tert*-Butylchlorid in 10 ml absol. Dichlormethan. Es wird 1 h bei –25 °C gerührt und dann bei –60 °C trockenes HCl-Gas eingeleitet, bis nichts mehr fällt. Man dampft i. Vak. ein, löst den festen Rückstand in 20 ml absol. Dichlormethan, filtriert und fällt bei –10 °C tropfenweise mit 60 ml absol. Benzin. Es wird abgesaugt und zweimal mit je 30 ml absol. Benzin gewaschen. Nach Umfällen aus 25 ml Dichlormethan/60 ml Ether erhält man 4.90 g (88%) farbloses Pulver vom Schmp. 100–101 °C (Zers.). – IR (CH₂Cl₂): C=N 1615, 1590, NH 3350 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 1.64, 3.86. – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 258 K): (CH₃)₃ δ = 29.4, NCH₃ 45.2, 44.1, N–C 61.9, 60.8, CN 156.8.

[C₁₂H₁₈ClN₂]SbCl₆ (560.2) Ber. C 25.73 H 3.24 N 5.00 Gef. C 25.85 H 3.17 N 4.92

N'-tert-Butyl-N,N-dimethylchlorformamidinium-hexachloroantimonat (10j)

1) Zu 0.45 g (10.0 mmol) Dimethylamin in 20 ml absol. Dichlormethan tropft man bei –10 °C unter Rühren eine Lösung von 1.15 g (10.0 mmol) *tert*-Butylisothiocyanat in 5 ml absol. Dichlormethan. Es wird 1 h bei 22 °C Stickstoff und anschließend 3 h trockenes Phosgen durch die Lösung geleitet und dann 12 h bei 22 °C gerührt. Überschüssiges Phosgen wird mit Stickstoff ausgetrieben und die Lösung i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wird in 10 ml absol. Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird filtriert. Bei –50 °C tropft man unter Rühren eine Lösung von 2.99 g (10.0 mmol) Antimonpentachlorid in 10 ml absol. Dichlormethan hinzu, wärmt auf –10 °C auf und fällt mit 80 ml absol. Ether. Es wird bei 22 °C filtriert und der Rückstand zweimal mit je 20 ml absol. Ether gewaschen. Das Rohprodukt wird durch Lösen in 20 ml Dichlormethan und Ausfällen mit 80 ml absol. Ether gereinigt. Ausb. 4.47 g (90%) farbloses Pulver vom Schmp. 124–125 °C (Zers.). – IR (KBr): C=N 1630, NH 3380 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CH₂Cl₂): CH₃ δ = 1.63, 3.43.

[C₇H₁₆ClN₂]SbCl₆ (498.1) Ber. C 16.88 H 3.24 N 5.62 Gef. C 16.83 H 3.22 N 5.52

2) Man tropft unter Rühren bei –10 °C zu 2.99 g (10.0 mmol) Antimonpentachlorid in 10 ml absol. Dichlormethan eine Lösung von 0.70 g (10.0 mmol) Dimethylcyanamid (**7j**) in 10 ml Dichlormethan und anschließend eine Lösung von 0.93 g (10.0 mmol) *tert*-Butylchlorid in 10 ml ab-

sol. Dichlormethan. Es wird 30 min bei -10°C gerührt, auf -60°C gekühlt und trockenes HCl-Gas eingeleitet, bis nichts mehr fällt. Es wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 20 ml Dichlormethan gelöst. Man filtriert und fällt bei -10°C mit 80 ml absol. Ether aus, filtriert und wäscht den Rückstand zweimal mit je 20 ml absol. Ether. Nach Umfällen wie unter 1) beschrieben, erhält man 3.80 g (76%) farbloses Pulver vom Schmp. $124-126^{\circ}\text{C}$ (Zers.), das nach den spektroskopischen Daten mit der nach 1) hergestellten Verbindung übereinstimmt.

N,N'-Di-*tert*-butylchlorformamidinium-hexachloroantimonat (11): Zu 2.99 g (10.0 mmol) Antimonpentachlorid in 10 ml absol. Dichlormethan tropft man bei -60°C unter Rühren eine Lösung von 1.54 g (10.0 mmol) Di-*tert*-butylcarbodiimid in 10 ml absol. Dichlormethan. Dann wird bei -60°C 1 h lang trockenes HCl-Gas eingeleitet, mit 80 ml absol. Benzin gefällt, unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert und der Rückstand dreimal mit je 30 ml Benzin gewaschen. Das Rohprodukt wird in 40 ml absol. Dichlormethan/Aceton (3:1) gelöst und bei -10°C mit 80 ml Benzin wieder ausgefällt. Ausb. 4.30 g (82%) farbloses Pulver vom Schmp. 113°C (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): C=N 1620, NH 3310 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton/ CD_2Cl_2 (1:3)): CH_3 $\delta = 1.60$. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton/ CD_2Cl_2 (1:3)): CH_3 $\delta = 29.4$, C 59.3, NCN 155.0.

$[\text{C}_9\text{H}_{20}\text{ClN}_2]\text{SbCl}_6$ (526.2) Ber. C 20.54 H 3.83 N 5.33 Gef. C 20.78 H 3.82 N 5.20

N-tert-Butyl-N-methylchlorformamidinium-hexachloroantimonat (12): Zu 2.99 g (10.0 mmol) Antimonpentachlorid in 10 ml absol. Dichlormethan tropft man bei -10°C unter Rühren eine Lösung von 1.12 g (10.0 mmol) *tert*-Butylmethylcyanamid (7a) in 10 ml absol. Dichlormethan. Anschließend wird bei -70°C 1 h lang trockenes HCl-Gas in die Lösung geleitet und mit 80 ml absol. Benzin gewaschen. Das Rohprodukt wird in 25 ml absol. Dichlormethan gelöst. Es wird filtriert und bei -10°C mit 80 ml Benzin gefällt. Nach einer weiteren derartigen Umfällung erhält man 3.88 g (80%) farbloses Pulver vom Schmp. $119-121^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): C=N 1650, 1590, NH 3470, 3360 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): CH_3 $\delta = 1.72$, 3.52, NH 7.22. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton/ CD_2Cl_2): CH_3 $\delta = 29.1$, NCH₃ 40.0, C 66.7, NCN 155.5.

$[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ClN}_2]\text{SbCl}_6$ (484.1) Ber. C 14.89 H 2.91 N 5.79 Gef. C 15.00 H 2.85 N 5.77

N,N'-Di-*tert*-butyl-*N*-methylharnstoff (13a)¹⁾: Man tropft eine auf 5°C gekühlte Lösung von 5.04 g (10.0 mmol) 6a in 10 ml absol. Aceton unter Rühren in 50 ml Eiswasser, gibt 60 ml 10proz. Natronlauge von 5°C hinzu, rührt 10 min bei 22°C , filtriert über Kieselgur, wäscht den Rückstand zweimal mit je 20 ml Ether und extrahiert das Filtrat fünfmal mit je 20 ml Ether. Die vereinigten Etherextrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird aus 25 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 1.59 g (85%) farbloses Pulver vom Schmp. $59-60^{\circ}\text{C}$ (Lit.¹⁾ 60°C).

N'-tert-Butyl-N-isopropyl-N-methylharnstoff (13h): Analog 13a aus 4.90 g (10.0 mmol) 6h. Ausb. 1.14 g (66%) farblose Nadeln vom Schmp. $92-93^{\circ}\text{C}$. – IR (KBr): Amid 1640, 1530, NH 3370 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 $\delta = 1.07$ (d, $J = 7\text{ Hz}$), 1.35, 2.65, CH 4.44 (sept., $J = 7\text{ Hz}$), NH 4.16.

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (172.3) Ber. C 62.75 H 11.70 N 16.26 Gef. C 62.50 H 11.46 N 16.17

N'-tert-Butyl-N'',N'''-diethyl-N-methyl-N-phenylguanidinium-hexachloroantimonat (14): Zu 2.99 g (10.0 mmol) Antimonpentachlorid in 10 ml absol. Dichlormethan tropft man unter Rühren bei -25°C eine Lösung von 1.32 g (10.0 mmol) Methylphenylcyanamid (7i) in 10 ml absol. Dichlormethan und anschließend eine Lösung von 0.93 g (10.0 mmol) *tert*-Butylchlorid in 10 ml absol. Dichlormethan. Es wird 1 h bei -25°C gerührt und dann tropfenweise mit einer Lösung von 0.73 g (10.0 mmol) Diethylamin in 10 ml Dichlormethan versetzt. Man rührt 50 min bei 22°C und fällt bei -25°C mit 80 ml Ether aus. Es wird abgesaugt, dreimal mit je 30 ml Ether gewaschen und in 10 ml Dichlormethan gelöst. Aus der filtrierten Lösung fällt man mit 80 ml absol. Ether

5.40 g (91%) gelbes Pulver vom Schmp. 117–121 °C (Zers.). – IR (KBr): C=N 1580, NH 3360 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): CH_3 δ = 1.22, 1.44 (t's, J = 7 Hz), 1.27, 3.41, CH_3 3.30, 3.69 (q's, J = 7 Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 263 K): CH_3 δ = 12.5, 12.9, (CH_3)₃ 29.6, CH_2 40.2, 44.7, NCH_3 45.0, C 58.2, CN 158.8.

$[\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_3]\text{SbCl}_6$ (596.9) Ber. C 32.22 H 4.73 N 7.04 Gef. C 31.92 H 4.73 N 6.90

- 1) K. Hartke, F. Roßbach und M. Radau, Liebigs Ann. Chem. **762**, 167 (1972).
- 2) K. Hartke und F. Roßbach, Angew. Chem. **80**, 83 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 72 (1968).
- 3) R. Scheffold und E. Saladin, Angew. Chem. **84**, 158 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 229 (1972).
- 4) K. Hartke und M. Radau, Arch. Pharm. **305**, 654 (1972).
- 5) R. Scheffold und U. Mareis, Chimia **29**, 520 (1975).
- 6) R. C. Schnur und E. E. van Tamelen, J. Am. Chem. Soc. **97**, 464 (1975).
- 7) A. R. Gibson, D. M. Vyas und W. A. Szarek, Chem. Ind. (London) **1976**, 67.
- 8) H.-D. Jakubke und Ch. Klessen, J. Prakt. Chem. **319**, 159 (1977).
- 9) F. A. L. Anet, J. C. Jochims und C. H. Bradley, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2557 (1970).
- 10) J. C. Jochims und F. A. L. Anet, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5524 (1970).
- 11) J. C. Jochims, S. Herzberger, B. Gambke und F. A. L. Anet, Tetrahedron Lett. **1977**, 2255.
- 12) International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, 1969.
- 13) SHEL-XTL, Programmsystem von Prof. Dr. W. S. Sheldrick, Göttingen, Revision 1979.
- 14) Syntex EXTL, Programmsystem von Syntex Analytical Instruments, Cupertino, California, 95014 USA, Revision 2, 1976.
- 15) W. J. Hehre, J. A. Pople und A. J. Devaquet, J. Am. Chem. Soc. **98**, 664 (1976).
- 16) P. J. Guilhem, Acta Crystallogr. Sect. B **28**, 291 (1972).
- 17) Y. S. Li und J. R. Durig, J. Mol. Struct. **16**, 433 (1973).
- 18) J. K. Tyler, J. Sheridan und C. C. Costain, J. Mol. Spectrosc. **43**, 248 (1972).
- 19) A. K. Gjystdal und C. Rømming, Acta Chem. Scand., Ser. B **31**, 56 (1977).
- 20) J. V. Paukstelis und M. Kim, J. Org. Chem. **39**, 1494 (1974).
- 21) G. Fodor und S. Abidi, Tetrahedron Lett. **1971**, 1369.
- 22) F. A. L. Anet und I. Yavari, Org. Magn. Reson. **8**, 327 (1976).
- 23) G. A. Olah und T. E. Kiovsky, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4666 (1968).
- 24) C. Collier und G. A. Webb, Org. Magn. Reson. **12**, 659 (1979).
- 25) H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch und J. Spille, Chem. Ber. **89**, 209 (1956).
- 26) F. Klages, R. Ruhnau und W. Hauser, Liebigs Ann. Chem. **626**, 60 (1959).
- 27) H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger, Angew. Chem. **72**, 836 (1960).
- 28) H. Babad und A. G. Zeiler, Chem. Rev. **73**, 75 (1973).
- 29) R. Appel, Angew. Chem. **87**, 863 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 801 (1975).
- 30) Vgl. aber: J. Goerdeler und S. Raddatz, Chem. Ber. **113**, 1095 (1980).
- 31) Vgl. aber: G. Bock, Chem. Ber. **100**, 2870, 2882 (1967).
- 32) L. I. Krimen und D. J. Cota, Org. React. **17**, 213 (1969).
- 33) J. Anatol und J. Berecoechea, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 111.
- 34) A. F. Cockerill, A. Deacon, R. G. Harrison, D. J. Osborne, D. M. Prime, W. J. Ross, A. Todd und J. P. Verge, Synthesis **1976**, 591.
- 35) Aus 1,1-Dimethyl-2-phenylethylamin nach: J. C. Jochims und A. Seeliger, Angew. Chem. **79**, 151 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 174 (1967).
- 36) E. Schmidt, W. Striewsky und F. Hitzler, Liebigs Ann. Chem. **560**, 222 (1948).
- 37) A. D. Ainley, F. H. S. Curd und F. L. Rose, J. Chem. Soc. **1949**, 98.

[91/81]