

## Cyanamidiumsalsze aus Isocyaniden und *N*-Chloraminen

Rajab Abu-El-Halawa und Johannes C. Jochims\*

Fakultät für Chemie der Universität Konstanz,  
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 13. September 1982

Aryl- und Alkylisocyanide (**6**) reagieren mit *N*-Chlordialkylaminen (**5**) und Antimonpentachlorid bei tiefen Temperaturen in Ausbeuten von 60–80% zu den isolierbaren Cyanamidium-hexachloroantimonaten (**2a–g**). Die durch Antimonpentachlorid beschleunigte Polymerisation der Isocyanide läßt sich durch Komplexbildung mit Zink- oder Quecksilber(II)-chlorid verhindern. Die Cyanamidiumsalsze (**2**) reagieren mit Alkoholen zu tetrasubstituierten Uronium-hexachloroantimonaten (**15a–s**), aus denen mit Base die Isoharnstoffe (**17**) freigesetzt werden können. Uroniumsalsze (**15**) erhält man auch durch Umsetzen von Isocyaniddichloriden (**18**) mit *N*-Chloraminen (**5**), Antimonpentachlorid und Alkoholen. Mit primären und sekundären Aminen setzen sich die Cyanamidiumsalsze (**2**) zu tetra- bzw. pentasubstituierten Guanidinium-hexachloroantimonaten (**16a–r**) um.

### Cyanamidium Salts from Isocyanides and *N*-Chloroamines

Cyanamidium hexachloroantimonates (**2a–g**) are isolated in 60–80% yield from the reaction of aryl or alkyl isocyanides (**6**) with *N*-chlorodialkylamines (**5**) and antimony pentachloride at low temperature. Polymerization of the isocyanides which is catalysed by antimony pentachloride is avoided through complexation with zinc- or mercury(II) chloride. The cyanamidium salts (**2**) react with alcohols to give tetrasubstituted uronium hexachloroantimonates (**15a–s**) from which isoureas (**17**) are obtained with base. Uronium salts (**15**) are also prepared from the reaction of isocyanide dichlorides (**18**) with *N*-chloroamines (**5**), antimony pentachloride and alcohols. Tetra- and pentasubstituted guanidinium hexachloroantimonates (**16a–r**) are obtained from cyanamidium salts (**2**) and primary or secondary amines.

Cyanamidiumsalsze (**2**) wurden erstmalig von Hartke et al.<sup>1,2</sup> durch Alkylierung von Carbodiimiden (**1**) erhalten. Da die entstehenden Salsze **2** jedoch im allgemeinen rasch mit noch unumgesetztem **1** zu Diazetidiniumsalszen **3** cyclisieren<sup>1–3</sup>, hat diese Methode zur Darstellung von **2** nur bei sterisch anspruchsvoll substituierten Carbodiimiden Bedeutung, bei denen die Weiterreaktion zu **3** ausbleibt.

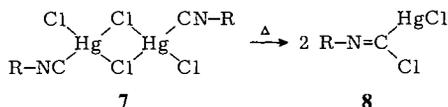
Das Problem der Weiterreaktion mit unumgesetztem Ausgangsmaterial entfällt bei der Alkylierung von disubstituierten Cyanamiden **4** mit Alkylchloriden in Gegenwart von Antimonpentachlorid. Lambrecht et al.<sup>4</sup> erhielten nach dieser Methode einige stabile Cyanamidiumsalsze **2**. Da die Alkylierung jedoch nur mit tertiären Alkylchloriden ( $R^3 = \text{tert-Alkyl}$ ) gelingt, ist die Anwendungsbreite dieser Methode ebenfalls beschränkt.

Wir fanden nun in der Umsetzung von *N*-Chloraminen (**5**) mit Isocyaniden (**6**) in Gegenwart von Lewis-Säuren eine neue Methode zur Darstellung von Cyanamidiumsalszen **2**, die im wesentlichen nur durch die Instabilität gewisser *N*-Chloramine (**5**) und Pro-



Ohne Katalysator reagieren Chloramine (**5**) und Isocyanide (**6**) nicht miteinander. Versetzt man Isopropylisocyanid in Dichlormethan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit einem Moläquivalent  $\text{HgCl}_2$ , so nimmt im IR-Spektrum (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) die Isonitrilbande bei  $2140\text{ cm}^{-1}$  stark ab, und es erscheint eine breite, intensive Bande eines komplexierten Isocyanids bei  $2250\text{ cm}^{-1}$  <sup>8)</sup>.

Derartige Quecksilberkomplexe, für die die dimere Struktur **7** vorgeschlagen wurde, sollen oberhalb Raumtemperatur in die  $\alpha$ -Additionsprodukte **8** übergehen <sup>9-11)</sup>.



Lösungen von **7** in Dichlormethan reagieren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  nicht mit Chloraminen **5**.

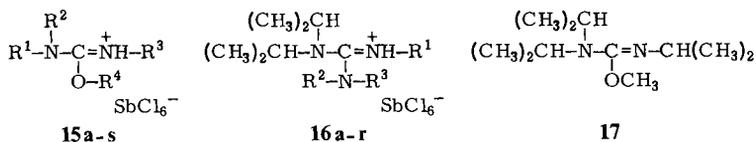
Versetzt man eine Suspension von wasserfreiem Zinkchlorid in Dichlormethan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit einem Moläquivalent Isopropylisocyanid, so löst sich das Zinkchlorid auf. Das IR-Spektrum dieser Lösung zeigt eine intensive Bande bei  $2220\text{ cm}^{-1}$ , die einem Isonitril-ZnCl<sub>2</sub>-Komplex unbekannter Struktur <sup>8)</sup> zuzuordnen ist. Gibt man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ein Moläquivalent *N*-Chlordiisopropylamin hinzu, so nimmt die Bande bei  $2220\text{ cm}^{-1}$  rasch an Intensität ab, und es erscheinen intensive C=N-Banden bei  $1650$ ,  $1630$  und  $1590\text{ cm}^{-1}$ . Läßt man diese Lösung 12 h bei Raumtemperatur stehen, so findet man zusätzlich eine breite, intensive Bande bei  $2230\text{ cm}^{-1}$ . Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Rückstands der eingedampften Lösung stimmt mit dem Spektrum von **2b** nahezu überein. Insbesondere beobachtet man ein Nitriliumsignal bei  $118.1\text{ ppm}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $263\text{ K}$ ), jedoch keine Resonanz einer C=N-Doppelbindung um  $160\text{ ppm}$ . Der Zinkkomplex **9** reagiert also bereits bei tiefen Temperaturen mit **5** zu einem Gleichgewicht eines komplexierten Chlorformamidins der wahrscheinlichen Struktur **12** und des Nitriliumsalzes **2b** ( $\text{X} = \text{ZnCl}_3$ ). Beim Eindampfen oder durch Zugabe von Antimonpentachlorid verschiebt sich dieses Gleichgewicht ganz in Richtung **2b**. Für die Reaktion von **9** (und entsprechend für **7**) mit **5** und Antimonpentachlorid ist also ein Mechanismus nach Schema 1 wahrscheinlich.

Cyanamidiumsals (2) entstehen nicht, wenn man Zink- bzw. Quecksilberchlorid durch andere Lewis-Säuren ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ) ersetzt. Isocyanide (**6**) bilden mit  $\text{AgBF}_4$  Komplexe, die mit *N*-Chloraminen (**5**) nicht zu **2** reagieren.

Chloramine (**5**) sind schwache Basen. Beispielsweise ist ein Komplex  $(\text{CH}_3)_2\text{NCl} \cdot \text{BF}_3$  vom Schmp.  $82-85^{\circ}\text{C}$  (Zers.) bekannt <sup>12)</sup>. Ein nucleophiler Angriff des Chloramins an das komplexierte C-Atom des Isocyanids erscheint daher plausibel. Dadurch wird dieses C-Atom elektronenarm und eine Wanderung des Zinks zum benachbarten Stickstoff begünstigt. Ein denkbare, aber wohl weniger wahrscheinliches Zwischenprodukt wäre der Carbenkomplex **14**. Carbenkomplexe postuliert man als Zwischenstufen der Umsetzung von Aminen mit Isocyaniden zu Formamidinen in Gegenwart von IB- oder IIB-Metallsalzen <sup>13)</sup>.

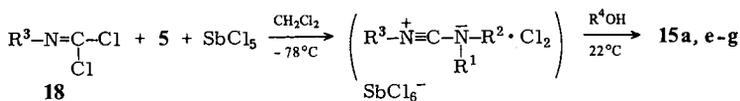
Rührt man eine Lösung von *tert*-Butylisocyanid, *N*-Chlordiisopropylamin und Zinkchlorid in Dichlormethan 12 Stunden bei Raumtemperatur und hydrolysiert mit wäßriger Kalilauge, so gewinnt man in 75% Ausbeute Diisopropylcyanamid (**13**). Neben den IR-Spektren spricht dieser Befund für die Zwischenstufe **12**, die thermisch *von-Braun*-Spaltung <sup>14)</sup> zu **13** erleidet.





15	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
a	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	CH <sub>3</sub>
b	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	CH <sub>3</sub>
c	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
d	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH
e	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
f	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>
g	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH
h	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
i	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
j	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH
k	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
l	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH
m	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
n	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>
o	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	CH <sub>3</sub>
p	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH
q		-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	CH <sub>3</sub>
r		-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	CH <sub>3</sub>
s	CH <sub>3</sub>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>

16	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
b	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
c	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH
d	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	
e	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH
f	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	
g	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C
h	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
i	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C
j	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
k	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	
l	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH
m	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C
n	CH <sub>3</sub>	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH
o	CH <sub>3</sub>	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C
p	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
q	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	
r	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH



Die Darstellung von Guanidiniumsalzen **16** gelingt durch entsprechende Eintopfreaktionen nicht befriedigend. Gute Ausbeuten an **16** erhält man, wenn man die Cyanamidiumsalse **2** zunächst isoliert und dann unter Kühlung mit Aminen umsetzt. Auf diese Weise wurden die Beispiele **16a–r** hergestellt. Die Cyanamidiumsalse **2** reagieren glatt mit *tert*-Butylamin oder Anilin zu **16**, jedoch nicht mit *tert*-Butylalkohol oder Phenol zu den entsprechenden Uroniumsalsen **15**.

Wir danken Frau *R. Naserke* und Herrn *S. Herzberger* für technische Hilfen und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Förderung dieser Arbeit. *R. Abu-El-Halawa* dankt der *Konrad-Adenauer-Stiftung* für ein Stipendium.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Jeol-JNM-100-Spektrometer, WM-250-Spektrometer der Firma Spectrospin. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: WM-250-Spektrometer der Firma Spectrospin. Bei allen NMR-Spektren diente Tetramethylsilan als interner Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer IR 299. – Alle Filtrationen wurden über Glasfilternutschen (G4) unter Feuchtigkeitsausschluß im geschlossenen System durchgeführt. – Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

*Darstellung der N-Chloramine 5<sup>21–23</sup>*: Zu 100 mmol des destillierten Dialkylamins in 150 ml absol. Ether gibt man portionsweise bei 22°C unter Rühren 100 mmol (13.4 g) *N*-Chlorsuccinimid. Es wird 1 h gerührt, filtriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und die zurückbleibende Flüssigkeit unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert. Ausb. um 70%. Die so dargestellten *N*-Chloramine waren <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch einheitlich und wurden direkt eingesetzt.

### 3-*tert*-Butyl-1,1-diisopropylcyanamidium-hexachloroantimonat (**2a**)

1) Zu 2.71 g (20 mmol) *N*-Chlordiisopropylamin und 1.66 g (20 mmol) *tert*-Butylisocyanid<sup>24</sup>) in 30 ml absol. Dichlormethan tropft man bei –78°C unter Rühren eine Lösung von 5.98 g (20 mmol) destilliertem Antimonpentachlorid in 20 ml absol. Dichlormethan. Man rührt 1 h bei –78°C, läßt auf –50°C aufwärmen und tropft unter Rühren 200 ml absol. Ether hinzu. Es wird unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert und der Rückstand zweimal mit je 25 ml absol. Ether gewaschen. Ausb. 8.80 g (85%) farbloses Pulver vom Schmp. 100–106°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.49 (d, *J* = 7 Hz), 1.68, CH 3.89 (m, *J* = 7 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 253 K): CH<sub>3</sub> δ = 21.8, 30.6, CH 56.2, C 66.3, C≡N 119.4. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): C≡N 2220 cm<sup>-1</sup>.

[C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>]SbCl<sub>6</sub> (517.8) Ber. C 25.51 H 4.48 N 5.41 Gef. C 26.13 H 4.40 N 5.05

2) In eine Suspension von 2.78 g (20.4 mmol) wasserfreiem Zinkchlorid in 40 ml absol. Dichlormethan tropft man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei –78°C eine Lösung von 1.66 g (20 mmol) *tert*-Butylisocyanid in 10 ml absol. Dichlormethan und anschließend eine Lösung von 2.71 g (20 mmol) *N*-Chlordiisopropylamin in 10 ml absol. Dichlormethan. Man rührt 10 min bei –78°C und tropft dann eine Lösung von 5.98 g (20 mmol) destilliertem Antimonpentachlorid in 20 ml absol. Dichlormethan hinzu. Es wird 1 h bei –78°C und 20 min bei 0°C gerührt und unter Feuchtigkeitsausschluß vom Zinkchlorid abfiltriert. Das Filtrat wird bei –50°C langsam mit 200 ml absol. Ether versetzt, der Niederschlag unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und

zweimal mit je 25 ml absol. Ether gewaschen. Ausb. 7.77 g (75%) farbloses Pulver vom Schmp. 113–115 °C (Zers.), das nach dem IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit der nach 1) dargestellten Verbindung identisch war.

*1,1,3-Triisopropylcyanamidium-hexachloroantimonat (2b)*

1) Analog der Darstellung 2) von **2a** aus 1.38 g (20 mmol) Isopropylisocyanid<sup>25</sup>). Ausb. 7.05 g (70%) farbloses Pulver vom Schmp. 116–120 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 263 K): CH<sub>3</sub> δ = 1.49 (12H, d, *J* = 6.7 Hz), 1.61 (6H, d, *J* = 6.4 Hz), CH 3.87 (2H, m, *J* = 6.7 Hz), 4.66 (1H, d, *J* = 6.4 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 263 K): CH<sub>3</sub> δ = 21.7 (4 C), 23.4 (2 C), CH 55.3 (1 C), 56.3 (2 C), C≡N 117.5. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): C≡N 2220 cm<sup>-1</sup> (br.).

[C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>]SbCl<sub>6</sub> (503.8) Ber. C 23.84 H 4.20 N 5.56 Gef. C 23.74 H 4.11 N 5.41

2) In eine Suspension von 5.70 g (21.0 mmol) HgCl<sub>2</sub> in 40 ml absol. Dichlormethan tropft man bei –78 °C unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 1.38 g (20.0 mmol) Isopropylisocyanid in 10 ml absol. Dichlormethan und anschließend eine Lösung von 2.77 g (20.4 mmol) *N*-Chlorordiisopropylamin in 10 ml absol. Dichlormethan. Man rührt 10 min bei –78 °C. Dabei löst sich das HgCl<sub>2</sub> zum Teil auf. Nun tropft man eine Lösung von 5.98 g (20 mmol) destilliertem Antimonpentachlorid in 20 ml absol. Dichlormethan hinzu, rührt 1 h bei –78 °C, läßt auf 0 °C aufwärmen, filtriert vom ausgefallenen HgCl<sub>2</sub> ab und versetzt das Filtrat bei –50 °C langsam mit 200 ml absol. Ether. Der Niederschlag wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und zweimal mit je 25 ml absol. Ether gewaschen. Ausb. 7.15 g (71%) farbloses Pulver vom Schmp. 116 bis 120 °C.

*3-Cyclohexyl-1,1-diisopropylcyanamidium-hexachloroantimonat (2c)*: Analog **2b** 2) aus 2.18 g (20 mmol) Cyclohexylisocyanid (Fluka). Ausb. 7.07 g (65%) farbloses Pulver vom Schmp. 104 bis 105 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 263 K): CH<sub>3</sub> δ = 1.49 (d, *J* = 6.4 Hz), CH 3.86 (m, *J* = 6.4 Hz), 4.43 (m). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 263 K): CH<sub>3</sub> δ = 21.6, CH<sub>2</sub> 23.8, 24.6, 33.1, CH 56.1, 60.3, C≡N 117.1. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): C≡N 2205 cm<sup>-1</sup> (br.).

[C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>]SbCl<sub>6</sub> (543.8) Ber. C 28.71 H 4.63 N 5.15 Gef. C 28.71 H 4.73 N 5.13

*1,1-Diisopropyl-3-methylcyanamidium-hexachloroantimonat (2d)*: Analog **2b** 2) aus 0.41 g (10.0 mmol) Methylisocyanid<sup>25</sup>). Ausb. 3.62 g (76%) farbloses Pulver vom Schmp. 150 °C (Erweichung zu einem gelartigen Zustand). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 263 K): CH<sub>3</sub> δ = 1.49 (d, *J* = 6.7 Hz), NCH<sub>3</sub> 3.96, CH 3.87 (m, *J* = 6.7 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 263 K): CH<sub>3</sub> δ = 21.5, NCH<sub>3</sub> 33.4, CH 55.9, C≡N 114.8. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): C≡N 2250 cm<sup>-1</sup> (br.).

[C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>]SbCl<sub>6</sub> (475.7) Ber. C 20.20 H 3.60 N 5.89 Gef. C 20.44 H 3.61 N 5.85

Analog **2a** 2) aus 0.82 g (20.0 mmol) Methylisocyanid. Ausb. 6.09 g (64%) farbloses Pulver vom Schmp. 150–151 °C.

*1,1-Diisopropyl-3-p-tolylcyanamidium-hexachloroantimonat (2e)*: Analog **2b** 2) aus 1.17 g (10.0 mmol) *p*-Tolylisocyanid<sup>26</sup>). Ausb. 4.51 g (80%) farbloses Pulver vom Schmp. 105–107 °C (Zers.), welches sich innerhalb weniger h in ein unbekanntes, in Dichlormethan schwer lösliches Produkt umwandelt. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 263 K): CH<sub>3</sub> δ = 1.59 (d, *J* = 6.4 Hz), 2.48, CH 4.09 (m, *J* = 6.4 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 263 K): CH<sub>3</sub> δ = 21.7 (4 C), 22.0 (1 C), CH 57.8, arom. C 122.0, 129.2, 131.6, 145.1, C≡N 123.0. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): C≡N 2200 cm<sup>-1</sup>.

[C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>]SbCl<sub>6</sub> (551.8) Ber. C 30.47 H 3.84 N 5.08 Gef. C 29.97 H 3.87 N 4.91

*3-Benzyl-1,1-diisopropylcyanamidium-hexachloroantimonat (2f)*: Analog **2b** 2) aus 2.34 g (20 mmol) Benzylisocyanid<sup>27</sup>). Ausb. 8.28 g (75%) farbloses Pulver vom Schmp. 70–71 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 263 K): CH<sub>3</sub> δ = 1.39 (d, *J* = 6.4 Hz), CH 3.83 (m, *J* = 6.4 Hz), CH<sub>2</sub> 5.30. –

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 263 K):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 21.6, CH 57.0, arom. C 128.4, 130.0, 130.4, 132.0,  $\text{C}\equiv\text{N}$  122.1. – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{C}\equiv\text{N}$  2210  $\text{cm}^{-1}$  (br.).

$[\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_2]\text{SbCl}_6$  (551.8) Ber. C 30.47 H 3.84 N 5.08 Gef. C 30.72 H 3.74 N 5.11

*1,3-Diisopropyl-1-methylcyanamidium-hexachloroantimonat* (**2g**): Analog **2b** 2) aus 1.72 g (25.0 mmol) Isopropylisocyanid und 2.74 g (25.5 mmol) *N*-Chlorisopropylmethylamin. Ausb. 7.14 g (60%) farbloses Pulver vom Schmp. 52–53°C. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 263 K):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 1.48 (d,  $J$  = 6.7 Hz), 1.60 (d,  $J$  = 6.4 Hz), 3.39, CH 3.85 (m,  $J$  = 6.4 Hz), 4.70 (m,  $J$  = 6.7 Hz). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 263 K):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 20.4, 22.9, 37.9, CH 54.7, 57.9,  $\text{C}\equiv\text{N}$  116.1. – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{C}\equiv\text{N}$  2230  $\text{cm}^{-1}$  (br.).

$[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2]\text{SbCl}_6$  (475.7) Ber. C 20.20 H 3.60 N 5.89 Gef. C 20.25 H 3.41 N 5.75

### *Diisopropylcyanamid* (**13**)

1) Zu 4.29 g (31.5 mmol) wasserfreiem Zinkchlorid in 90 ml absol. Dichlormethan tropft man bei –78°C eine gekühlte Lösung von 0.81 g (30 mmol) wasserfreier Blausäure in 10 ml absol. Dichlormethan. Man rührt 10 min, tropft dann eine Lösung von 4.07 g (30.0 mmol) *N*-Chlor-diisopropylamin in 10 ml absol. Dichlormethan hinzu, rührt 1 h bei –78°C und 12 h bei 23°C. Die klare Lösung wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 200 ml gekühlter 0.5 M KOH aufgenommen. Es wird mehrfach mit Ether ausgeschüttelt und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 1.63 g (43%) farbloses Öl vom Sdp. 78–79°C/12 Torr, welches nach dem IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit authentischem Diisopropylcyanamid identisch war.

2) Zu 2.78 g (20.0 mmol) wasserfreiem Zinkchlorid in 40 ml absol. Dichlormethan tropft man bei 0°C eine Lösung von 2.71 g (20.0 mmol) *N*-Chlordiisopropylamin und 1.66 g (20.0 mmol) *tert*-Butylisocyanid in 15 ml absol. Dichlormethan. Man rührt 12 h bei 23°C, verdampft das Lösungsmittel i. Vak., nimmt den Rückstand in 100 ml Wasser auf und schüttelt mehrfach mit Ether aus. Aus den vereinigten Etherextrakten gewinnt man nach üblichem Aufarbeiten 1.89 g (75%) farbloses Öl vom Sdp. 78–79°C/12 Torr.

### *3-tert-Butyl-1,1-diisopropyl-2-methyluronium-hexachloroantimonat* (**15a**)

1) Man löst 1.55 g (3.00 mmol) **2a** in 3 ml absol. Methanol und fällt durch langsame Zugabe von 30 ml Ether. Ausb. 1.40 g (85%) farbloses Pulver vom Schmp. 186–187°C. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 1.45 (d,  $J$  = 7 Hz), 1.50, 4.18, CH 4.03 (m,  $J$  = 7 Hz). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 263 K):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 21.2, 30.1,  $\text{OCH}_3$  64.2, CH 50.4, C 57.4,  $\text{C}\equiv\text{N}$  161.9. – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{C}\equiv\text{N}$  1610, NH 3435  $\text{cm}^{-1}$ .

$[\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}]\text{SbCl}_6$  (549.9) Ber. C 26.21 H 4.95 N 5.10 Gef. C 26.19 H 4.99 N 4.92

2) Zu 1.23 g (8.00 mmol) *tert*-Butylisocyanid-dichlorid<sup>28)</sup> + 1.09 g (8.00 mmol) *N*-Chlordiisopropylamin in 20 ml absol. Dichlormethan tropft man bei –78°C unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren eine Lösung von 2.39 g (8.00 mmol) Antimonpentachlorid in 10 ml absol. Dichlormethan. Man rührt 1 h bei –89°C, läßt auf 0°C aufwärmen, gibt 5 ml absol. Methanol hinzu, rührt 10 min bei 23°C und verdampft das Lösungsmittel i. Vak. Der ölige Rückstand kristallisiert aus 2 ml Methanol bei –25°C. Ausb. 2.99 g (68%) farbloses Pulver vom Schmp. 186–187°C.

*1,1,3-Triisopropyl-2-methyluronium-hexachloroantimonat* (**15b**): Zu 1.11 g (2.00 mmol) **2b** in 5 ml absol. Dichlormethan gibt man 5 ml absol. Methanol, dampft i. Vak. ein und wäscht den Rückstand mit Ether. Ausb. 1.00 g (93%) farbloses Pulver vom Schmp. 186–187°C. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 1.40 (12H, d,  $J$  = 6.7 Hz), 1.43 (6H, d,  $J$  = 6.7 Hz), 4.22, CH um 4.0 (3H, m), NH 5.34 (d,  $J$  = 3 Hz).

$[\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}]\text{SbCl}_6$  (535.8) Ber. C 24.66 H 4.70 N 5.23 Gef. C 24.77 H 4.84 N 5.20

**2-Ethyl-1,1,3-triisopropyluronium-hexachloroantimonat (15c):** Analog **15b** aus 1.51 g (3.00 mmol) **2b** und 5 ml absol. Ethanol. Das Rohprodukt wird in 5 ml Dichlormethan gelöst, die Lösung mit etwas Aktivkohle filtriert und bei  $-10^{\circ}\text{C}$  mit 30 ml Ether versetzt. Es fallen 1.40 g (85%) farbloses Pulver vom Schmp.  $186-187^{\circ}\text{C}$  aus. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.41$  (12H, d,  $J = 6.7$  Hz), 1.43 (6H, d,  $J = 6.4$  Hz), 1.58 (t,  $J = 7.0$  Hz), CH 3.95 (1H, m), 4.05 (2H, m,  $J = 6.7$  Hz),  $\text{CH}_2$  4.50 (q,  $J = 7.0$  Hz), NH 5.52 (d,  $J = 7.3$  Hz).

$[\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}]\text{SbCl}_6$  (549.9) Ber. C 26.21 H 4.95 N 5.10 Gef. C 26.32 H 5.14 N 5.08

**1,1,2,3-Tetraisopropyluronium-hexachloroantimonat (15d):** Analog **15c** aus 2.01 g (4.00 mmol) **2b** und 3 ml absol. Isopropylalkohol. Ausb. 1.58 g (70%) farbloses Pulver vom Schmp.  $151-153^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.41$  (12H, d,  $J = 6.7$  Hz), 1.42 (d,  $J = 6.4$  Hz), 1.54 (d,  $J = 6.1$  Hz), CH 3.97 (m,  $J = 6.4$ , 4.0 Hz), 4.16 (2H, m,  $J = 6.7$  Hz), 4.92 (m,  $J = 6.1$  Hz), NH 5.37.

$[\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}]\text{SbCl}_6$  (563.9) Ber. C 27.69 H 5.18 N 4.97 Gef. C 27.99 H 5.25 N 5.13

**2-Cyclohexyl-1,1,3-triisopropyluronium-hexachloroantimonat (15e):** Analog **15a 2)** aus 1.40 g (10.0 mmol) Isopropylisocyanid-dichlorid<sup>29)</sup> und 3 ml absol. Cyclohexanol. Ausb. 1.34 g (28%) farbloses Pulver vom Schmp.  $124-125^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  um 1.42, CH 3.97 (m), 4.17 (2H, m,  $J = 6.7$  Hz), 4.55 (m), NH 5.26 (d,  $J = 8.6$  Hz).

$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}]\text{SbCl}_6$  (603.9) Ber. C 31.82 H 5.51 N 4.64 Gef. C 32.26 H 5.66 N 4.67

**3-Cyclohexyl-1,1-diisopropyl-2-methyluronium-hexachloroantimonat (15f)**

1) Aus 1.63 g (3.00 mmol) **2c** und 5 ml absol. Methanol unter Eiskühlung. Man rührt 20 min bei  $22^{\circ}\text{C}$ , dampft i. Vak. ein und wäscht den Rückstand mit Ether. Ausb. 1.50 g (87%) farbloses Pulver vom Schmp.  $142-143^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.40$  (d,  $J = 6.7$  Hz), 4.21, CH 4.00 (m,  $J = 6.7$  Hz), 3.54 (m), NH 5.67 (d,  $J = 8.5$  Hz).

$[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}]\text{SbCl}_6$  (575.9) Ber. C 29.20 H 5.08 N 4.87 Gef. C 29.41 H 4.99 N 4.76

2) Analog **15a 2)** aus 1.80 g (10.0 mmol) Cyclohexylisocyanid-dichlorid<sup>28)</sup>. Ausb. 3.46 g (75%) farbloses Pulver vom Schmp.  $142-143^{\circ}\text{C}$ .

**3-Cyclohexyl-1,1,2-triisopropyluronium-hexachloroantimonat (15g)**

1) Aus 1.63 g (3.00 mmol) **2c** und 2 ml absol. Isopropylalkohol in 5 ml absol. Dichlormethan bei  $22^{\circ}\text{C}$ . Das Rohprodukt wird in 5 ml Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 20 ml Ether kristallisieren bei  $-20^{\circ}\text{C}$  1.45 g (80%) farbloses Pulver vom Schmp.  $132-133^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.36$  (12H, d,  $J = 7$  Hz), 1.50 (d,  $J = 7$  Hz), CH 3.55 (m), 4.10 (2H, m,  $J = 7$  Hz).

$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}]\text{SbCl}_6$  (603.9) Ber. C 31.82 H 5.51 N 4.64 Gef. C 32.01 H 5.46 N 4.52

2) Analog **15a 2)** aus 1.80 g (10.0 mmol) Cyclohexylisocyanid-dichlorid und 5 ml absol. Isopropylalkohol. Das Produkt wird bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit Ether ausgefällt. Ausb. 3.14 g (65%) farbloses Pulver vom Schmp.  $132-133^{\circ}\text{C}$ .

**3-Benzyl-1,1-diisopropyl-2-methyluronium-hexachloroantimonat (15h)**

1) Aus 2.76 g (5.00 mmol) **2f** und 15 ml absol. Methanol unter Kühlung. Das Rohprodukt wird in 20 ml Dichlormethan gelöst und mit 20 ml Ether wieder ausgefällt. Ausb. 2.54 g (87%) gelbliches Pulver vom Schmp.  $123-124^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.37$  (d,  $J = 7.0$  Hz), 4.24, CH 3.98 (m,  $J = 7.0$  Hz),  $\text{CH}_2$  4.68 (d,  $J = 5.8$  Hz), NH 6.65 (t). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 21.3$ , 63.3, CH,  $\text{CH}_2$  49.4, 51.8, arom. C 128.1, 129.5, 129.9, 134.7, C=N 162.0.

$[\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}]\text{SbCl}_6$  (583.8) Ber. C 30.86 H 4.32 N 4.80 Gef. C 31.22 H 4.21 N 4.88

2) Direkt aus Benzylisocyanid und *N*-Chlordiisopropylamin ohne Isolierung von **2f** erhält man **15h** in 82% Ausb. durch Zugabe von absol. Methanol zur Dichlormethanolösung bei  $-78^{\circ}\text{C}$  und Aufarbeitung wie vorstehend beschrieben.

*3-Benzyl-2-ethyl-1,1-diisopropyluronium-hexachloroantimonat (15i)*: 1.66 g (3.00 mmol) **2f** werden in 10 ml absol. Ethanol 20 min bei  $22^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe von 30 ml Ether fallen 1.53 g (85%) farblose Kristalle vom Schmp.  $98-99^{\circ}\text{C}$  aus. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.38$  (d,  $J = 6.7$  Hz), 1.56 (t,  $J = 7.0$  Hz),  $\text{CH}_2$  4.54 (q,  $J = 7.0$  Hz), 4.66 (d,  $J = 5.8$  Hz), CH 4.04 (m,  $J = 6.7$  Hz), NH 6.22.

$[\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}]\text{SbCl}_6$  (597.9) Ber. C 32.14 H 4.55 N 4.69 Gef. C 32.15 H 4.43 N 4.70

*3-Benzyl-1,1,2-triisopropyluronium-hexachloroantimonat (15j)*: Aus 1.66 g (3.00 mmol) **2f** und 5 ml Isopropylalkohol analog **15i**. Ausb. 1.40 g (76%) farbloses Pulver vom Schmp.  $113^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.35$  (d,  $J = 7.0$  Hz), 1.55 (6H, d,  $J = 6.1$  Hz), CH 4.17 (2H, m,  $J = 7.0$  Hz), 5.05 (m,  $J = 6.1$  Hz),  $\text{CH}_2$  4.66 (d,  $J = 5.8$  Hz), NH 6.65 (t).

$[\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}]\text{SbCl}_6$  (611.9) Ber. C 33.37 H 4.78 N 4.58 Gef. C 33.23 H 4.62 N 4.56

*1,1-Diisopropyl-2,3-dimethyluronium-hexachloroantimonat (15k)*: Aus 1.43 g (3.00 mmol) **2g** und 5 ml absol. Methanol analog **15c**. Ausb. 1.21 g (85%) farblose Plättchen vom Schmp. 158 bis  $159^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.40$  (d,  $J = 7$  Hz), 3.25 (d,  $J = 6$  Hz), 4.23, CH 4.02 (m,  $J = 7$  Hz).

$[\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}]\text{SbCl}_6$  (507.8) Ber. C 21.29 H 4.17 N 5.52 Gef. C 21.59 H 3.89 N 5.53

*1,1,2-Triisopropyl-3-methyluronium-hexachloroantimonat (15l)*: Aus 1.43 g (3.00 mmol) **2g** und 3 ml absol. Isopropylalkohol analog **15c**. Ausb. 1.21 g (75%) farbloses Pulver vom Schmp.  $145-147^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.08$  (d,  $J = 7$  Hz), 1.40 (12H, d,  $J = 7$  Hz), 3.23 (d,  $J = 5$  Hz), CH 4.06 (m,  $J = 7$  Hz).

$[\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}]\text{SbCl}_6$  (535.8) Ber. C 24.66 H 4.70 N 5.23 Gef. C 24.75 H 4.52 N 5.42

*1,1-Diisopropyl-3-methyl-2-(2-phenylethyl)uronium-hexachloroantimonat (15m)*: Aus 1.43 g (3.00 mmol) **2g** und 3 ml absol. 2-Phenylethanol analog **15c**. Ausb. 1.51 g (80%) farbloses Pulver vom Schmp.  $124-126^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.28$  (d,  $J = 7.0$  Hz), 3.10 (d,  $J = 5.2$  Hz),  $\text{CH}_2$  3.21 (t,  $J = 6.4$  Hz), 4.64 (t,  $J = 6.4$  Hz), CH 3.87 (m,  $J = 7.0$  Hz), NH 6.00.

$[\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}]\text{SbCl}_6$  (597.9) Ber. C 32.14 H 4.55 N 4.69 Gef. C 32.35 H 4.38 N 4.68

*1,1-Diisopropyl-2-methyl-3-p-tolyluronium-hexachloroantimonat (15n)*: Aus 1.17 g (10.0 mmol) *p*-Tolylisocyanid<sup>26)</sup> bereitet man eine Lösung von **2e**. Nach Zugabe des Antimonpentachlorids rührt man 1 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , versetzt mit 10 ml absol. Methanol, läßt auf  $22^{\circ}\text{C}$  aufwärmen, filtriert und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird zweimal je 1 h unter 50 ml Ether gerührt. Der Ether wird dekantiert. Den Rückstand kristallisiert man analog **15c**. Ausb. 4.38 g (75%) orangefarbene Prismen vom Schmp.  $155-157^{\circ}\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.45$  (d,  $J = 6.7$  Hz), 2.39, 3.86, NH 8.12. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 21.1, 21.4$  (4 C), 62.2, CH 52.5, arom. C 123.3, 131.4, 131.7, 139.1, C=N 160.4.

$[\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}]\text{SbCl}_6$  (583.8) Ber. C 30.86 H 4.32 N 4.80 Gef. C 31.18 H 4.25 N 4.80

*1,3-Diisopropyl-1,2-dimethyluronium-hexachloroantimonat (15o)*: Analog **15c** aus 1.43 g (3.00 mmol) **2g** und 5 ml absol. Methanol. Ausb. 1.22 g (80%) farbloses Pulver vom Schmp. 74 bis  $75^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.33$  (d,  $J = 6.7$  Hz), 1.40 (d,  $J = 6.7$  Hz), 3.06, 4.20, CH 4.02 (m), 4.25 (m,  $J = 6.7$  Hz), NH 6.12.

$[\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}]\text{SbCl}_6$  (507.8) Ber. C 21.29 H 4.17 N 5.52 Gef. C 21.38 H 4.19 N 5.51

Chem. Ber. 116 (1983)

*1,2,3-Triisopropyl-1-methyluronium-hexachloroantimonat (15p)*: Analog **15c** aus 1.43 g (3.00 mmol) **2g** und 5 ml absol. Isopropylalkohol. Ausb. 1.13 g (70%) farbloses Pulver vom Schmp. 97°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.31 (d, *J* = 6.7 Hz), 1.39 (d, *J* = 6.4 Hz), 1.51 (d, *J* = 6.1 Hz), 3.06, CH 3.99 (m, *J* = 7.0 und 6.1 Hz), 4.29 (m, *J* = 6.7 Hz), 4.85 (m, *J* = 6.1 Hz), NH 6.13 (d, *J* = 7.0 Hz).

[C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O]SbCl<sub>6</sub> (535.8) Ber. C 24.66 H 4.70 N 5.23 Gef. C 24.80 H 4.77 N 5.24

*3-tert-Butyl-2-methyl-1,1-(1,5-pentandiyl)uronium-hexachloroantimonat (15q)*: Zu 1.36 g (10.0 mmol) wasserfreiem Zinkchlorid in 20 ml absol. Dichlormethan tropft man bei –25°C unter Rühren eine Lösung von 1.20 g (10.0 mmol) *N*-Chlorpiperidin + 0.83 g (10.0 mmol) *tert*-Butylisocyanid in 10 ml absol. Dichlormethan. Man rührt 15 min und tropft dann bei –78°C eine Lösung von 2.99 g (10.0 mmol) Antimonpentachlorid in 10 ml absol. Dichlormethan hinzu. Man rührt 1 h bei –78°C und tropft dann 40 ml absol. Methanol hinzu, läßt auf 0°C aufwärmen und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird in 20 ml Dichlormethan gelöst, die Lösung mit etwas Aktivkohle filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand kristallisiert nach Verreiben mit 7 ml *n*-Butanol. Ausb. 2.66 g (50%) farbloses Pulver vom Schmp. 145 bis 146°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.48, 4.19.

[C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O]SbCl<sub>6</sub> (533.8) Ber. C 24.75 H 4.34 N 5.25 Gef. C 25.00 H 4.46 N 5.23

*3-Isopropyl-2-methyl-1,1-(1,5-pentandiyl)uronium-hexachloroantimonat (15r)*: Analog **15q** aus 0.69 g (10.0 mmol) Isopropylisocyanid. Ausb. 3.90 g (75%) gelbe Kristalle, die nach Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether bei –70°C Schmp. 105–106°C zeigen. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.38 (d, *J* = 6.4 Hz), 4.19, CH 4.01 (m, *J* = 6.4 und 5.2 Hz), NH 6.24 (d, *J* = 5.2 Hz).

[C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O]SbCl<sub>6</sub> (519.8) Ber. C 23.11 H 4.07 N 5.39 Gef. C 23.45 H 3.90 N 5.41

*1,3-Dicyclohexyl-1,2-dimethyluronium-hexachloroantimonat (15s)*: Man bereitet eine Lösung des instabilen Cyanamidiumsalses analog **2b** 2) aus 2.73 g (20.0 mmol) *N*-Chlor-*N*-methylcyclohexanamin und 2.18 g (20.0 mmol) Cyclohexylisocyanid. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): C≡N̄ 2240 cm<sup>-1</sup>. – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 263 K): C≡N̄ δ = 116.7, NCH<sub>3</sub> 38.2. – Die Lösung wird unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert, bei 0°C mit 10 ml absol. Methanol versetzt und wie für **15c** beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 8.23 g (70%) farbloses Pulver vom Schmp. 103–105°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 3.09, 4.19, CH 3.62 (m, Kopplung zu NH), 3.76 (m), NH 5.74 (d, *J* = 7.9 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 263 K): OCH<sub>3</sub> δ = 63.8, CH 55.6, 60.4, C = N 161.6.

[C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>O]SbCl<sub>6</sub> (587.9) Ber. C 30.64 H 4.97 N 4.77 Gef. C 30.81 H 5.09 N 4.78

*1,1,2-Triisopropyl-3-phenylguanidinium-hexachloroantimonat (16a)*: Zu 1.51 g (3.00 mmol) **2b** in 10 ml absol. Dichlormethan tropft man bei –78°C eine Lösung von 0.28 g (3.00 mmol) Anilin in 10 ml absol. Dichlormethan. Man rührt 30 min bei –78°C, anschließend 30 min bei 0°C und fällt bei –50°C mit 50 ml absol. Ether. Ausb. 1.43 g (80%) gelbes Pulver, das nach Um lösen aus Dichlormethan/Ether Schmp. 182–184°C zeigt. – <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/[D<sub>6</sub>]Aceton): CH<sub>3</sub> δ = 1.13 (d, *J* = 7 Hz), 1.39 (12H, d, *J* = 7 Hz), CH 4.10 (m, *J* = 7 Hz).

[C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>]SbCl<sub>6</sub> (596.9) Ber. C 32.19 H 4.73 N 7.04 Gef. C 32.11 H 4.55 N 7.09

*1,1,2-Triisopropyl-3-methyl-3-phenylguanidinium-hexachloroantimonat (16b)*: Analog **16a** aus 1.51 g (3.00 mmol) **2b** und 0.32 g (3.00 mmol) *N*-Methylanilin. Es wird 2 h bei 22°C gerührt. Ausb. 1.60 g (87%) braungrünes Pulver vom Schmp. 172–173°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.23 (d, *J* = 6.4 Hz), 1.30 (d, *J* = 7.0 Hz), 1.47 (d, *J* = 6.4 Hz), 3.43, CH 3.67 (m, *J* = 6.4 und 6.8 Hz), 3.93 (m, *J* = 7.0 Hz), NH 5.50. – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 21.8, 23.5, 40.5, CH 48.9, 51.7, C = N 159.3, arom. C 121.6, 126.9, 130.8, 142.6.

[C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>]SbCl<sub>6</sub> (610.9) Ber. C 33.42 H 4.95 N 6.88 Gef. C 33.61 H 4.95 N 6.89

*1,1,2,3-Tetraisopropyl-3-methylguanidinium-hexachloroantimonat (16c)*: Analog **16a** aus 1.51 g (3.00 mmol) **2b** und 0.22 g (3.00 mmol) *N*-Methylisopropylamin. Ausb. 1.34 g (78%) farbloses Pulver vom Schmp. 202–204 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.2–1.5, 2.87.

[C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>]SbCl<sub>6</sub> (576.9) Ber. C 29.15 H 5.59 N 7.29 Gef. C 29.12 H 5.62 N 7.33

*1,1,2-Triisopropyl-3,3-(1,5-pentandiy)guanidinium-hexachloroantimonat (16d)*: Analog **16a** aus 2.02 g (4.00 mmol) **2b** und 0.34 g (4.00 mmol) Piperidin. Ausb. 1.70 g (72%) gelbliches Pulver vom Schmp. 192–197 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.37 (d, *J* = 6.5 Hz), 1.40 (12H, d, *J* = 6.6 Hz), CH 3.79 (m, 3H), NH 5.21 (d, *J* = 5 Hz).

[C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>]SbCl<sub>6</sub> (588.9) Ber. C 30.59 H 5.49 N 7.14 Gef. C 30.67 H 5.69 N 7.09

*1,1,2,3-Tetraisopropylguanidinium-hexachloroantimonat (16e)*: Analog **16a** aus 2.52 g (5.00 mmol) **2b** und 0.30 g (5.00 mmol) Isopropylamin. Ausb. 2.03 g (72%) farbloses Pulver vom Schmp. 193–196 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.39 (d, *J* = 6.5 Hz), 1.41 (d, *J* = 6.7 Hz), CH 3.83 (m), 3.89 (m, *J* = 6.7 Hz), NH 4.76 (d, *J* = 6.7 Hz).

[C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>]SbCl<sub>6</sub> (562.9) Ber. C 27.74 H 5.37 N 7.47 Gef. C 27.66 H 5.62 N 7.33

*1,1,2-Triisopropyl-3,3-[1,5-(3-oxapentan)diyl]guanidinium-hexachloroantimonat (16f)*: Analog **16a** aus 2.02 g (4.00 mmol) **2b** und 0.34 g (4.00 mmol) Morpholin. Ausb. 2.03 g (86%) gelbliches Pulver vom Schmp. 205–207 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>2</sub>/[D<sub>6</sub>]Aceton): CH<sub>3</sub> δ = 1.40–1.45, CH<sub>2</sub> 3.48 (m), 3.84 (m), CH 3.8–4.0, NH 5.98 (d, *J* = 6.7 Hz).

[C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>O]SbCl<sub>6</sub> (590.9) Ber. C 28.46 H 5.12 N 7.11 Gef. C 28.66 H 5.30 N 7.09

*3-tert-Butyl-1,1,2-triisopropylguanidinium-hexachloroantimonat (16g)*: Analog **16a** aus 2.52 g (5.00 mmol) **2b** und 0.37 g (5.00 mmol) *tert*-Butylamin. Ausb. 2.39 g (83%) farbloses Pulver vom Schmp. 156–158 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.38 (d, *J* = 6.4 Hz), 1.41 (12H, d, *J* = 6.7 Hz), 1.53, CH um 3.82 (m), NH 4.61 (d, *J* = 7.6 Hz).

[C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>]SbCl<sub>6</sub> (576.9) Ber. C 29.15 H 5.59 N 7.28 Gef. C 29.34 H 5.70 N 7.24

*2,3-Dicyclohexyl-1,1-diisopropylguanidinium-hexachloroantimonat (16h)*: Analog **16a** aus 2.18 g (4.00 mmol) **2c** und 0.40 g (4.00 mmol) Cyclohexylamin. Ausb. 1.80 g (70%) farbloses Pulver vom Schmp. 179–181 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.40 (d, *J* = 6.7 Hz), CH 3.39 (m), 3.89 (m, *J* = 6.7 Hz), NH (d, *J* = 8.6 Hz).

[C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>N<sub>3</sub>]SbCl<sub>6</sub> (643.0) Ber. C 35.49 H 5.96 N 6.54 Gef. C 35.63 H 6.03 N 6.52

*3-tert-Butyl-2-cyclohexyl-1,1-diisopropylguanidinium-hexachloroantimonat (16i)*: Analog **16a** aus 2.18 g (4.00 mmol) **2c** und 0.29 g (4.00 mmol) *tert*-Butylamin. Ausb. 1.85 g (75%) farbloses Pulver vom Schmp. 145–146 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.40 (d, *J* = 7.0 Hz), 1.53, CH 3.38 (m), 3.82 (m, *J* = 7.0 Hz), NH 4.67 (d, *J* = 7.9 Hz).

[C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>]SbCl<sub>6</sub> (617.0) Ber. C 33.09 H 5.89 N 6.81 Gef. C 33.20 H 6.20 N 6.78

*2-Benzyl-1,1-diisopropyl-3-methyl-3-phenylguanidinium-hexachloroantimonat (16j)*: Analog **16a** aus 2.76 g (5.00 mmol) **2f** und 0.54 g (5.00 mmol) *N*-Methylanilin. Ausb. 3.00 g (91%) grünes Pulver vom Schmp. 161–163 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.09 (br.), 1.31 (br.), 3.45, CH 3.86 (m, *J* = 7 Hz), CH<sub>2</sub> 4.38 (d, *J* = 4.6 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 21.7, 40.8, CH, CH<sub>2</sub> 50.3 bzw. 52.0, C=N 159.7, 8 arom. C.

[C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>]SbCl<sub>6</sub> (659.0) Ber. C 38.28 H 4.59 N 6.38 Gef. C 38.42 H 4.62 N 6.33

*2-Benzyl-1,1-diisopropyl-3,3-[1,5-(3-oxapentan)diyl]guanidinium-hexachloroantimonat (16k)*: Analog **16a** aus 1.67 g (3.00 mmol) **2f** und 0.26 g (3.00 mmol) Morpholin. Das Rohprodukt wird in 15 ml Dichlormethan gelöst und die Lösung mit etwas Aktivkohle filtriert. Bei –20 °C kristallisieren 1.86 g (97%) farbloses Pulver vom Schmp. 167 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/[D<sub>6</sub>]Aceton):

CH<sub>3</sub> δ = 1.37 (d, *J* = 6.7 Hz), CH<sub>2</sub> 3.63 (m), 3.90 (m), 4.76 (d, *J* = 5.5 Hz), CH 4.04 (m, *J* = 6.7 Hz), NH 6.88.

[C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>O]SbCl<sub>6</sub> (638.9) Ber. C 33.84 H 4.73 N 6.58 Gef. C 34.15 H 4.52 N 6.60

*2-Benzyl-1,1,3-triisopropylguanidinium-hexachloroantimonat (16l)*: Analog **16a** aus 1.66 g (3.00 mmol) **2f** und 0.18 g (3.00 mmol) Isopropylamin. Ausb. 1.78 g (97%) farblose Kristalle vom Schmp. 135–136°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.36 (d, *J* = 6.4 Hz), 1.37 (12H, d, *J* = 6.7 Hz), CH 3.90 (3H, m), CH<sub>2</sub> 4.53 (d, *J* = 5.5 Hz), NH 4.92 (d, *J* = 8.2 Hz).

[C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>]SbCl<sub>6</sub> (610.9) Ber. C 33.42 H 4.95 N 6.88 Gef. C 33.57 H 4.85 N 6.91

*2-Benzyl-3-tert-butyl-1,1-diisopropylguanidinium-hexachloroantimonat (16m)*: Analog **16a** aus 1.66 g (3.00 mmol) **2f** und 0.22 g (3.00 mmol) *tert*-Butylamin. Ausb. 1.50 g (80%) farbloses Pulver vom Schmp. 91°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.38, 1.43 (d, *J* = 6.7 Hz), CH 3.91 (m, *J* = 6.7 Hz), CH<sub>2</sub> 4.45 (d, *J* = 5.5 Hz), NH 5.06.

[C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>]SbCl<sub>6</sub> (625.0) Ber. C 34.59 H 5.16 N 6.72 Gef. C 34.52 H 5.38 N 6.44

*1,1,3-Triisopropyl-2-methylguanidinium-hexachloroantimonat (16n)*: Analog **16a** aus 1.43 g (3.00 mmol) **2g** und 0.18 g (3.00 mmol) Isopropylamin. Ausb. 1.52 g (95%) farbloses Pulver vom Schmp. 185–187°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.37 (d, *J* = 6.4 Hz), 1.39 (12H, d, *J* = 6.7 Hz), 3.11 (d, *J* = 4.9 Hz), CH 3.88 (3H, m), NH 4.72 (d, *J* = 6.7 Hz), 5.20.

[C<sub>11</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>]SbCl<sub>6</sub> (534.8) Ber. C 24.70 H 4.90 N 7.86 Gef. C 24.76 H 4.95 N 7.85

*3-tert-Butyl-1,1-diisopropyl-2-methylguanidinium-hexachloroantimonat (16o)*: Analog **16a** aus 1.43 g (3.00 mmol) **2g** und 0.22 g (3.00 mmol) *tert*-Butylamin. Ausb. 1.35 g (82%) farbloses Pulver vom Schmp. 185–187°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.40 (d, *J* = 6.7 Hz), 1.50, 3.07 (d, *J* = 5.5 Hz), CH 3.82 (m, *J* = 6.7 Hz), NH 4.95, 5.23.

[C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>]SbCl<sub>6</sub> (548.8) Ber. C 26.26 H 5.14 N 7.66 Gef. C 26.62 H 5.15 N 7.62

*1,1-Diisopropyl-2-methyl-3-(2-phenylethyl)guanidinium-hexachloroantimonat (16p)*: Analog **16a** aus 1.43 g (3.00 mmol) **2g** und 0.36 g (3.00 mmol) 2-Phenylethylamin. Ausb. 1.29 g (72%) gelbliches Pulver vom Schmp. 104–105°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.22 (d, *J* = 7.0 Hz), NH 4.75, 5.02.

[C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>]SbCl<sub>6</sub> (596.9) Ber. C 32.19 H 4.73 N 7.04 Gef. C 32.19 H 4.66 N 7.01

*1,1-Diisopropyl-2-methyl-3-[1,5-(3-oxopentan)diyl]guanidinium-hexachloroantimonat (16q)*: Analog **16a** aus 1.43 g (3.00 mmol) **2g** und 0.27 g (3.00 mmol) Morpholin. Ausb. 1.26 g (75%) farbloses Pulver vom Schmp. 207–210°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.43 (d, *J* = 6.7 Hz), 3.19 (d, *J* = 4.9 Hz), CH<sub>2</sub> 3.57 (m), 3.87 (m), CH 4.02 (m, *J* = 6.7 Hz), NH 6.66.

[C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>O]SbCl<sub>6</sub> (562.8) Ber. C 25.61 H 4.64 N 7.47 Gef. C 25.93 H 4.62 N 7.44

*1,1,3-Triisopropyl-2,3-dimethylguanidinium-hexachloroantimonat (16r)*: Analog **16a** aus 1.43 g (3.00 mmol) **2g** und 0.22 g (3.00 mmol) *N*-Methylisopropylamin. Ausb. 0.99 g (60%) gelbliches Pulver vom Schmp. 207–210°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.33 (d, *J* = 6.7 Hz), 1.37 (d, *J* = 6.7 Hz), 1.40 (d, *J* = 7.0 Hz), 2.86, 3.06 (d, *J* = 4.9 Hz), CH um 3.7 (m), NH 5.46.

[C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>]SbCl<sub>6</sub> (548.8) Ber. C 26.26 H 5.14 N 7.66 Gef. C 26.36 H 5.32 N 7.57

*1,1,3-Triisopropyl-2-methylisoharnstoff (17)*: Zu 7.09 g (52 mmol) wasserfreiem Zinkchlorid in 100 ml absol. Dichlormethan tropft man unter Rühren bei –30°C eine Lösung von 5.43 g (40 mmol) *N*-Chlordiisopropylamin + 2.76 g (40 mmol) Isopropylisocyanid in 15 ml absol. Dichlormethan. Man rührt 3 h bei 22°C. – Das IR-Spektrum der rötlichen Lösung zeigt eine intensive C≡N<sup>+</sup>-Bande bei 2220 cm<sup>-1</sup>. Mit absol. Ether läßt sich ein wenig stabiles, nicht rein erhaltenes

Triisopropylcyanamidium-trichlorozinkat ausfällen:  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 263 K):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 21.4 (4 C), 23.0 (2 C), CH 54.8 (1 C), 55.6 (2 C), CN 118.1. – Die Lösung wird bei  $-15^\circ\text{C}$  mit 7 ml absol. Methanol versetzt, 15 min gerührt und i. Vak. eingedampft. Der hygroskopische Rückstand wird in 60 ml 1 M KOH aufgenommen. Man rührt 10 min und schüttelt mehrfach mit Ether aus. Ausb. nach der üblichen Aufarbeitung 4.41 g (55%) farbloses Öl vom Sdp.  $70-72^\circ\text{C}/13$  Torr. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 1.05 (d,  $J$  = 7 Hz), 1.11 (br.), 3.59, CH 3.30, 3.85. –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 21.6 (4 C), 25.0, 47.2, CH 54.3 (br.), 55.0 (br.), C = N 153.7 (br.). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): C = N  $1650\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$  (200.3) Ber. C 65.95 H 12.08 N 13.99

Gef. C 66.18 H 12.15 N 13.75 Molmasse 200 (MS)

- 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) J. Lambrecht, L. Zsolnai, G. Huttner und J. C. Jochims, Chem. Ber. **114**, 3655 (1981).
- 5) P. G. Gassman, G. A. Campbell und R. C. Frederick, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3884 (1972).
- 6) T. Saegusa und Y. Ito in I. Ugi, Isonitrile Chemistry, S. 89, Academic Press, New York 1971.
- 7) F. Millich, Chem. Rev. **72**, 101 (1972).
- 8) L. Malatesta und F. Bonati, Isocyanide Complexes of Metals, J. Wiley, London 1969.
- 9) H. Sawai und T. Takizawa, J. Organomet. Chem. **94**, 333 (1975).
- 10) H. Sawai und T. Takizawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **49**, 1906 (1976).
- 11) H. Sawai und T. Takizawa, Chem. Pharm. Bull. **23**, 2842 (1975).
- 12) E. Allenstein und J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. **322**, 145 (1963).
- 13) T. Saegusa und Y. Ito, Synthesis **1975**, 291.
- 14) D. H. R. Barton und W. D. Ollis, Comprehensive Organic Chemistry, Bd. 2, S. 1024, Pergamon Press, London 1979.
- 15) M. Okano, Y. Ito, T. Shono und R. Oda, Bull. Chem. Soc. Jpn. **36**, 1314 (1963).
- 16) Y. Ito, K. Kobayashi und T. Saegusa, Chem. Lett. **1980**, 1563.
- 17) K. Hartke und M. Radau, Arch. Pharm. **305**, 654 (1972).
- 18) H. Ulrich und R. Richter, in The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives (S. Patai), S. 969, J. Wiley, Chichester 1977.
- 19) L. J. Mathias, Synthesis **1979**, 561.
- 20) L. J. Mathias, Org. Prep. Proced. Int. **12**, 311 (1980).
- 21) G. H. Coleman, J. Am. Chem. Soc. **55**, 3001 (1933).
- 22) N. C. Deno, E. W. Billups, R. Fishbein, C. Pierson, R. Whalen und J. C. Wyckoff, J. Am. Chem. Soc. **93**, 438 (1971).
- 23) H. Ruschig, W. Fritsch, J. Schmidt-Thomé und W. Haede, Chem. Ber. **88**, 883 (1955).
- 24) G. W. Gokel, R. P. Widera und W. P. Weber, Org. Synth. **55**, 96 (1976).
- 25) R. E. Schuster, J. E. Scott und J. Casanova, Org. Synth. **46**, 75 (1966).
- 26) W. P. Weber und G. W. Gokel, Tetrahedron Lett. **1972**, 1637.
- 27) U. Schöllkopf, F. Gerhart, I. Hoppe, R. Harms, K. Hantke, K.-H. Scheunemann, E. Eilers und E. Blume, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 183.
- 28) E. Kühle, B. Anders und G. Zumach, Angew. Chem. **79**, 663 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 649 (1967).
- 29) D. Seyferth, R. Damrauer, H. Shih, W. Tronich, W. E. Smith und J. Mui, J. Org. Chem. **36**, 1780 (1971).

[275/82]