

Orthoamide und Iminiumsalze, LXXI [1]. Zur Fixierung von Kohlendioxid mit organischen Basen (Teil 2) – Reaktionen von Guanidinen und ω -Aminoalkyl-guanidinen mit Kohlendioxid

Orthoamides and Iminium Salts, LXXI [1]. Capturing of Carbon Dioxide with Organic Bases (Part 2) – Reactions of Guanidines and ω -Aminoalkyl-guanidines with Carbon Dioxide

Ioannis Tiritiris^{a,b}, Jochen Mezger^a, Edmont V. Stoyanov^a und Willi Kantlehner^{a,b}

^a Fakultät Chemie/Organische Chemie, Hochschule Aalen, Beethovenstraße 1, 73430 Aalen, Germany

^b Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. Willi Kantlehner. Fax: +49(0)7361/5762250.

E-mail: willi.kantlehner@htw-aalen.de

Z. Naturforsch. **2011**, *66b*, 407–418; received December 19, 2010

The guanidines **1**, **4**, **6**, **8**, **10**, and **12** react with carbon dioxide in the presence of traces of water to give the guanidinium hydrogen carbonates **3**, **5**, **7**, **9**, **11**, and **13**. The crystal structures of the salts reveal the presence of centrosymmetric hydrogen carbonate ion dimers, which are connected by O–H \cdots O hydrogen bonds. Additionally the cations are associated with the anions *via* N–H \cdots O hydrogen bonds. The reaction of the *N*-(aminoalkyl)guanidine **14** with CO₂ in the presence of traces of water affords a stable hygroscopic carbamic acid as the hydrogen carbonate salt **15**. In the crystal structure of **15** the hydrogen carbonate ion is connected with the carbamic acid moiety by strong O–H \cdots O hydrogen bonds.

Key words: Carbon Dioxide, Guanidines, ω -Aminoalkylguanidines, Guanidinium Hydrogen Carbonates, Carbamic Acid, X-Ray Structures

Einleitung

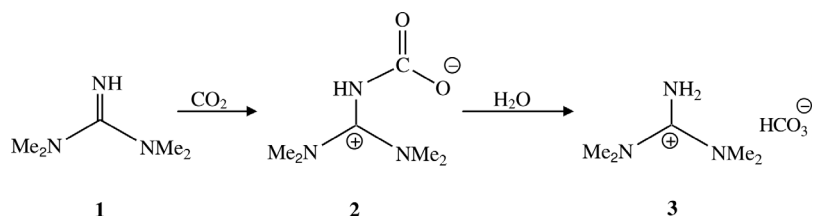
Der schon sehr lange bekannte Grundkörper der Verbindungsklasse der Guanidine – das Guanidin – zieht beim Stehen an der Luft begierig CO₂ und Wasser, also summarisch Kohlensäure (H₂CO₃), an, wobei sich Guanidiniumhydrogencarbonat bildet [2]. Guanidiniumcarbonat, das in Wasser gelöst ist, wandelt sich beim Einleiten von Kohlendioxid ebenfalls in Guanidinium-hydrogencarbonat um. Ähnlich reagieren auch *N,N',N''*-peralkylierte Guanidine und *N,N'*-peralkylierte Amidine mit CO₂ in Gegenwart von geringsten Wassermengen zu Guanidinium- bzw. Amidinium-hydrogencarbonaten [3–8]. Im Gegensatz dazu sollten *N,N,N',N',N''*-pentasubstituierte Guanidine mit CO₂ in Abwesenheit von Wasserspuren zwitterionische Addukte bilden, was im Falle des cyclischen Guanidins 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD) erst kürzlich anhand einer Kristallstrukturanalyse eines solchen Addukts experimentell bestätigt werden konnte [9]. Auch die Umsetzung

von *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin mit CO₂ wurde untersucht. Auf Grund von ¹H- und ¹³C-Festkörper-NMR-Messungen wurde der Schluss gezogen, dass der farblose Niederschlag, der sich beim Einleiten von CO₂ in *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin – in Substanz oder gelöst in Acetonitril – bildet, ein Gemisch aus einem labilen zwitterionischen Addukt und dem *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidinium-hydrogencarbonat darstellt [10].

Um das Verhalten strukturell unterschiedlicher Guanidine gegenüber CO₂ herauszufinden, wurden exemplarisch *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin (**1**), das *N*-(ω -Ureidoalkyl)-guanidin **6** [11], das Ethylendiguandin **8** [11] und die beiden heterocyclischen Guanidine **10** und **12** [11] mit CO₂ umgesetzt. Entsprechende Reaktionen wurden mit den *N*-(ω -Aminoalkyl)-guanidinen **4** [11] und **14** [11] durchgeführt. In allen Fällen wurde bei den Reaktionen darauf verzichtet, Feuchtigkeit vollständig auszuschließen. Die Reaktionsprodukte wurden mittels NMR-Spektroskopie und durch Röntgenbeugung charakterisiert.

Tabelle 1. Kristallographische Daten für **3**, **5**, **5'**, **7**.

	3	5	5'	7
Empirische Formel	C ₁₂ H ₃₀ N ₆ O ₇	C ₁₂ H ₂₇ N ₅ O ₃	C ₁₀ H ₂₄ N ₄ O ₃	C ₁₂ H ₂₇ N ₅ O ₄
Molare Masse	372.42	289.39	248.33	305.39
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	293(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.15 × 0.13 × 0.10	0.19 × 0.16 × 0.14	0.24 × 0.18 × 0.15	0.19 × 0.15 × 0.11
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 1̄ (Nr. 2)	<i>P</i> 1̄ (Nr. 2)	<i>P</i> 1̄ (Nr. 2)
<i>a</i> [Å]	7.3883(3)	8.1265(4)	8.0530(2)	8.2221(6)
<i>b</i> [Å]	8.8971(5)	8.2167(4)	8.2767(2)	9.2143(7)
<i>c</i> [Å]	14.3092(8)	12.5887(7)	10.8514(4)	10.9905(9)
α [°]	90	90.351(3)	72.760(2)	93.104(3)
β [°]	87.089(2)	89.863(3)	83.186(3)	96.588(4)
γ [°]	90	102.654(3)	76.951(2)	93.096(3)
Volumen [Å ³]	939.39(8)	820.15(7)	671.90(3)	824.41(11)
<i>Z</i>	2	2	2	2
ρ _{ber} [g cm ⁻³]	1.31	1.17	1.23	1.23
μ [mm ⁻¹]	0.1	0.1	0.1	0.1
<i>F</i> (000) [e]	400	316	272	332
θ-Bereich [°]	2.70–28.21	4.14–28.36	5.15–28.24	2.22–28.08
Index-Bereich	<i>h</i> : ±9; <i>k</i> : ±11; <i>l</i> : ±18	<i>h</i> : ±10; <i>k</i> : ±10; <i>l</i> : ±16	<i>h</i> : ±10; <i>k</i> : ±10; <i>l</i> : ±14	<i>h</i> : ±10; <i>k</i> : ±12; <i>l</i> : ±14
Gemessene Reflexe	8043	10558	6059	10022
Symmetrieunabhängige Reflexe	2305	4026	3277	3996
<i>R</i> _{int} / <i>R</i> _σ	0.0704 / 0.0534	0.0209 / 0.0470	0.0222 / 0.0298	0.0577 / 0.0740
Reflexe mit [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	1846	3852	2817	3529
Verfeinerte Parameter	180	196	250	206
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ für Reflexe mit [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.0573 / 0.0843	0.0654 / 0.0935	0.0331 / 0.0777	0.0408 / 0.0940
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0739 / 0.0986	0.0869 / 0.1047	0.0421 / 0.0823	0.0925 / 0.1074
Goof an <i>F</i> ²	1.039	1.028	1.035	1.033
Δρ _{fin} (max / min) [e Å ⁻³]	0.32 / -0.35	0.45 / -0.40	0.27 / -0.21	0.14 / -0.14



Schema 1.

Ergebnisse und Diskussion

N,N,N',N',N''-pentasubstituierte Guanidine können mit CO₂ zwitterionische Addukte bilden. Unter striktem Ausschluss von Feuchtigkeit wurde im Falle des cyclischen Guanidins 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD) ein derartiges Addukt isoliert und röntgenographisch charakterisiert [9]. Ein einfacher Vertreter der Guanidine, das *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin (**1**) ist unzersetzt destillierbar und kann in hoher Reinheit hergestellt werden. Ferner ist die Verbindung mit einem p*K*_a-Wert von 13.6 (bei 25 °C) außerordentlich basisch [12] und sollte mit CO₂ bereitwillig ein zwitterionisches Addukt bilden. In der Tat entsteht beim Einleiten von CO₂ in reines **1** in geringer Menge ein farbloser Feststoff [10]. Auch aus

Lösungen von **1** in getrocknetem Acetonitril scheidet sich bei CO₂-Zufuhr ein farbloser Feststoff ab, dessen IR-Spektrum mit dem Produkt weitgehend übereinstimmt, das sich aus **1** und CO₂ unmittelbar bildet. Die Elementaranalyse des labilen Reaktionsprodukts, das bei der Umsetzung von **1** mit CO₂ ohne Lösungsmittel entsteht, deutet auf eine Umsetzung im Stoffmengenverhältnis von 1 : 1 hin. Führt man jedoch in zeitlichem Abstand an dem Produkt Elementaranalysen durch, so stellt man fest, dass der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der Probe abnimmt und sich dafür der Sauerstoffgehalt der Probe erhöht. Nach ca. 24 h verlangsamt sich der Prozess. Offenbar nimmt die Probe zu Beginn rasch Feuchtigkeitssparten auf. Möglicherweise bilden sich aus CO₂ und dem Guanidin **1** zunächst Spuren des extrem hygroskopischen,

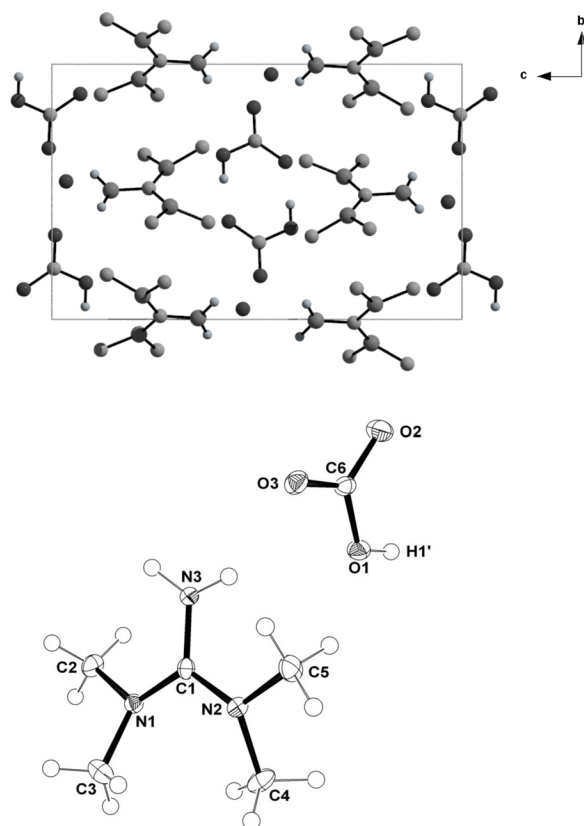


Abb. 1. Die Kristallstruktur von *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidinium-hydrogencarbonat-semihydrat (**3**) mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse (oben) sowie Ansicht auf ein Guanidinium- und Hydrogencarbonat-Ion (unten).

zwitterionischen Addukts **2**, das dann aufgrund weiteren Feuchtigkeitszutritts schließlich das Hydrogencarbonat **3** liefert (Schema 1). Der bei der Umsetzung erhaltene Feststoff liefert nämlich eine Elementaranalyse, die mit der übereinstimmt, die für *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidinium-hydrogencarbonat (**3**) zu erwarten ist. Sehr wahrscheinlich bildet sich bei An-

wesenheit von „genügend“ Wasser direkt das Hydrogencarbonat **3**. Nach unseren Erfahrungen dürfte es daher nur unter erheblichem Aufwand möglich sein, die Umsetzung von CO₂ mit Guanidinen unter völligem Feuchtigkeitsausschluss durchzuführen, um stabile zwitterionische Addukte zu erhalten. Wir haben **1** in handelsüblichem Acetonitril gelöst und nicht-getrocknetes CO₂ eingeleitet. Der sofort gebildete Niederschlag wurde abgetrennt und aus Acetonitril/Diethylether (1 : 1) bei 0 °C kristallisiert. Dabei entstehen farblose, nadelförmige Einkristalle des Semihydrats von **3**. Das Salz kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P2*₁/*n* (Tabelle 1). Abbildung 1 (oben) zeigt einen Blick auf die Kristallstruktur der Verbindung entlang der *a*-Achse. Die Abstände der drei zentralen C–N-Bindungen im Guanidinium-Ion liegen im Bereich zwischen 1.331(3) und 1.346(3) Å und die N–C–N-Winkel zwischen 119.7(2) und 120.2(2)°.

Dies spricht für eine Delokalisierung der positiven Ladung über die gesamte CN₃-Ebene. Die C–O-Abstände im Hydrogencarbonat-Ion liegen zwischen 1.254(3) und 1.323(3) Å mit O–C–O-Winkeln von 117.4(2), 118.9(2) und 123.7(2)°. Die Werte sind vergleichbar mit denjenigen, die aus der Kristallstrukturanalyse von KHCO₃ stammen (*d*(C–O) = 1.241–1.307 Å; O–C–O-Winkel: 117.4–123.1°) [13]. In der Kristallstruktur von **3** sind zwei Hydrogencarbonat-Ionen über starke O–H···O-Wasserstoffbrücken zu einem zentrosymmetrischen Dimer verknüpft (*d*(H···O) = 1.73 Å; Abb. 2). Dies ist nicht ungewöhnlich, z. B. wird dieses Strukturmotiv auch in der Kristallstruktur von KHCO₃ beobachtet (*d*(H···O) = 1.64 Å). Zusätzlich existieren noch starke N–H···O-Wasserstoffbrücken zwischen den NH₂-Gruppen der Guanidiniumionen und den Hydrogencarbonat-Ionen (*d*(H···O) = 1.92–2.08 Å). Zwischen den Kristallwassermolekülen und den Methylgruppen der Guanidinium-Kationen bilden sich C–H···O-Wasserstoffbrücken aus (*d*(H···O) = 2.46–2.71 Å).

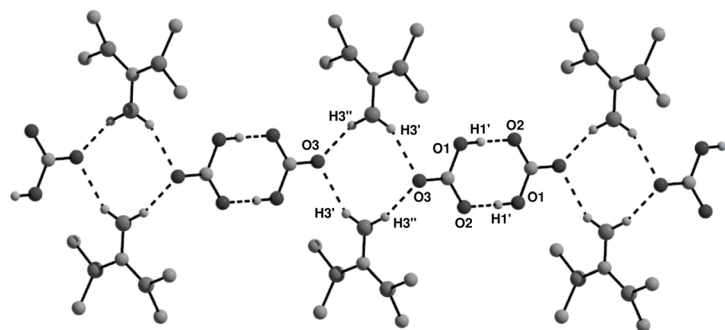
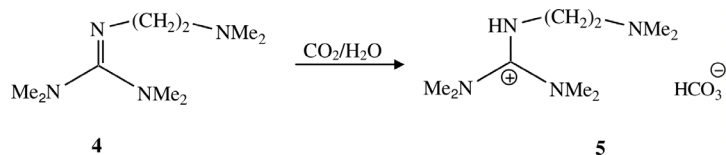


Abb. 2. Ein Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrücken-System in der Kristallstruktur von *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidinium-hydrogencarbonat-semihydrat (**3**). Die N–H···O- und O–H···O-Wasserstoffbrücken sind gestrichelt gezeichnet.



Schema 2.

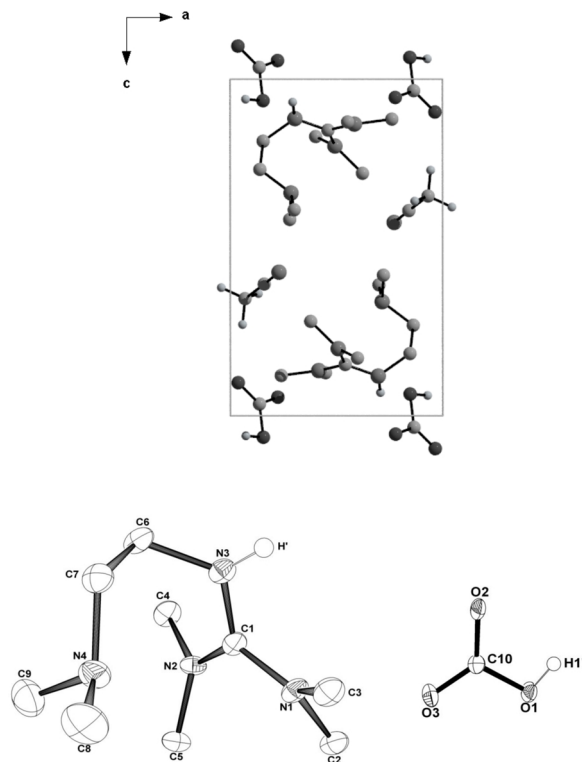


Abb. 3. Die Kristallstruktur von *N*-[2-(Dimethylamino)ethyl]-*N',N',N'',N''*-tetramethylguanidinium-hydrogencarbonat-Acetonitrilsolvat (**5**) mit Blick entlang der *b*-Achse (oben) sowie die Strukturen des Guanidinium- und Hydrogencarbonat-Ions (unten).

Die Kristallstrukturanalyse von **3** beweist, dass *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidinium-hydrogencarbonat die einzig stabile Verbindung ist, die sich aus CO_2 und *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin bildet, wenn Wasser (auch nur in Spuren) zugegen ist.

Über die Synthese von *N*-(2-Dimethylaminoethyl)-*N',N',N'',N''*-tetramethylguanidin (**4**), werden wir gesondert berichten [11]. Beim Einleiten von CO_2 in **4** bei 20 °C bildet sich zunächst ein farbloser wachsartiger Feststoff, der bei weiterem Einleiten zu einer farblosen kristallinen Masse erstarrt. Das Produkt ist stark hygroskopisch und zerfließt sofort an der Luft. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn CO_2 in eine Lösung des Guanidins **4** in handelsüblichem Acetonitril ein-

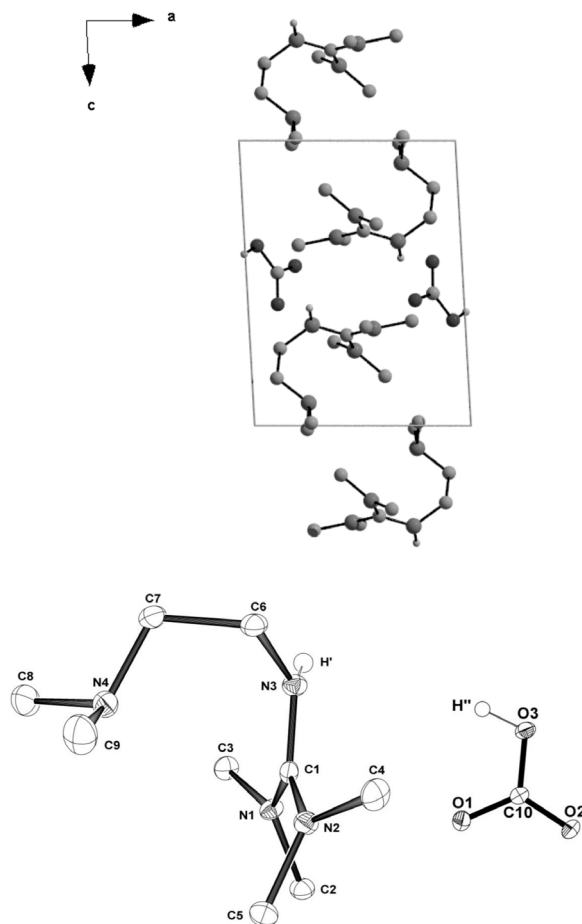


Abb. 4. Die Kristallstruktur von solvatreiem *N*-[2-(Dimethylamino)ethyl]-*N',N',N'',N''*-tetramethylguanidinium-hydrogencarbonat (**5'**) mit Blick entlang der *b*-Achse (oben) sowie Ansicht auf die Strukturen des Guanidinium- und Hydrogencarbonat-Ions (unten).

geleitet wird. Im ^{13}C -NMR-Spektrum des so erhaltenen Feststoffs finden sich zwei Signale, bei $\delta = 160.1$ und 160.9 ppm, von denen das bei 160.9 ppm auf der Basis eines $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrums dem zentralen Kohlenstoffatom des Guanidinium-Systems zuzuordnen ist.

Kopplungen zwischen dem Kohlenstoffatom, das bei 160.1 ppm zur Resonanz kommt und Wasserstoffatomen der Guanidinium-Einheit sind im $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -

HMBC-Spektrum nicht beobachtbar. Dies spricht dafür, dass das CO_2 nicht direkt an das Guanidingerüst gebunden ist. Offenbar bildet sich unter den gewählten Bedingungen kein zwitterionisches Addukt, sondern das Hydrogencarbonat **5** (Schema 2). Das Guanidin **4** ist stark hygroskopisch. Vermutlich reichen zur Bildung von **5** schon die Wassermengen aus, die in handelsüblichem Acetonitril und nicht getrocknetem CO_2 -Gas vorhanden sind.

Das rohe Salz **5** wurde aus Acetonitril/Diethylether (1 : 1) bei 0 °C kristallin erhalten. Die farblosen, stark hygroskopischen, polyederförmigen Einkristalle waren für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet. Das Salz **5** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ als Acetonitril-Solvat (Tabelle 1). Abbildung 3 (oben) zeigt einen Blick auf die Kristallstruktur entlang der *b*-Achse. Die Abstände der drei zentralen C–N-Bindungen im Guanidinium-Ion liegen zwischen 1.338(3) und 1.345(3) Å mit N–C–N-Winkeln von 118.7(2), 120.5(2) und 120.7(2)°. Die C–O-Abstände im Hydrogencarbonat-Ion liegen zwischen 1.255(2) und 1.339(2) Å mit O–C–O-Winkeln von 115.9(2), 118.2(2) und 125.9(2)°. Die Bindungslängen und -winkel sind daher gut vergleichbar mit denen, die bei der Kristallstrukturanalyse von **3** gefunden wurden. Wie zu erwarten, sind in der Kristallstruktur von **5** zwei Hydrogencarbonat-Ionen über starke O–H···O-Wasserstoffbrücken zu einem zentrosymmetrischen Dimer verknüpft ($d(\text{H} \cdots \text{O}) = 1.67$ Å). Zusätzlich dazu werden noch starke N–H···O-Wasserstoffbrücken zwischen den Guanidinium-Ionen und den Hydrogencarbonat-Ionen gebildet ($d(\text{H} \cdots \text{O}) = 1.91$ Å). Auch das Acetonitril-Solvat-Molekül ist in das Wasserstoffbrücken-System miteingebunden, da ein Wasserstoffatom der Methyl-Gruppe eine Brückenbindung zu einem Sauerstoff-Atom des Hydrogencarbonat-Ions ausbildet ($d(\text{H} \cdots \text{O}) = 2.21$ Å; siehe Abb. 5, oben).

Beim Stehenlassen des Aminoguanidins **4** an der Luft bilden sich nach einigen Wochen wenige farblose, stark hygroskopische Einkristalle des solvatreien Salzes **5'**, die ebenfalls triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisieren (Tabelle 1). Abbildung 4 (oben) zeigt einen Blick auf die Kristallstruktur entlang der *b*-Achse. Die Bindungslängen im Guanidinium- und Hydrogencarbonat-Ion sind sehr ähnlich zu denen im Acetonitril-Solvat-Salz **5** ($d(\text{C}–\text{N}) = 1.336(1)–1.348(1)$ Å; $d(\text{C}–\text{O}) = 1.254(1)–1.329(1)$ Å; Abb. 4, unten). Das Fehlen des Solvensmoleküls hat eine Verringerung des Zellvolumens zur Folge, die Anionen

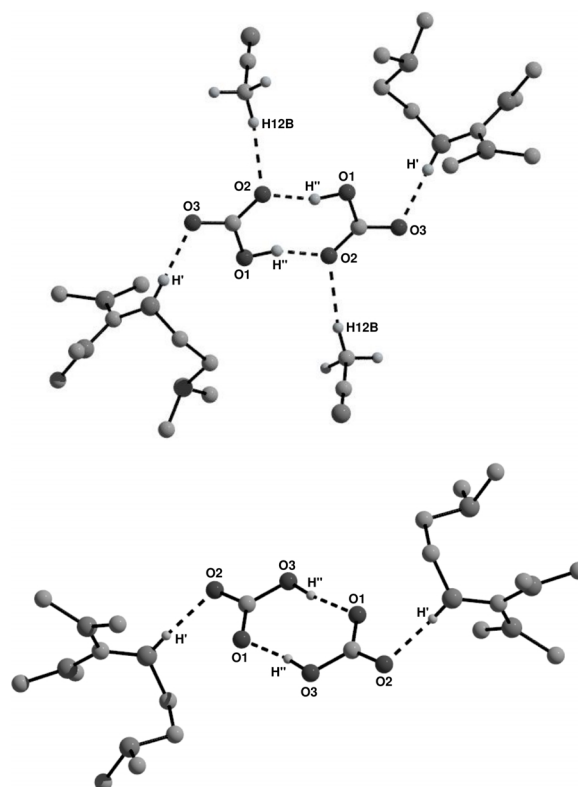
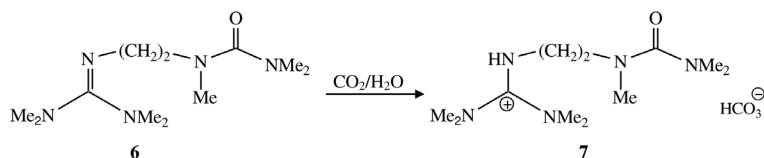


Abb. 5. Blick auf die Hydrogencarbonat-Dimeren in der Kristallstruktur des Acetonitrilsolvats (oben) und der solvatreien Verbindung (unten) von *N*-[2-(Dimethylamino)ethyl]-*N',N',N'',N'''*-tetramethylguanidinium-hydrogencarbonat. Alle relevanten Wasserstoffbrücken sind gestrichelt gezeichnet.

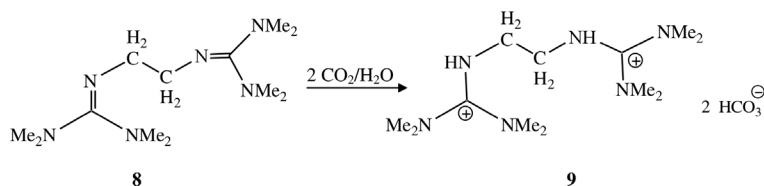
und Kationen sind daher etwas dichter gepackt. Analog zur Verbindung **5** sind in **5'** ebenfalls zwei Hydrogencarbonat-Ionen über starke O–H···O-Wasserstoffbrücken zu einem zentrosymmetrischen Dimer verknüpft ($d(\text{H} \cdots \text{O}) = 1.66$ Å). Leicht schwächere N–H···O-Wasserstoffbrücken der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome der Guanidinium-Ionen zu den Hydrogencarbonat-Ionen sind auch hier zu beobachten ($d(\text{H} \cdots \text{O}) = 1.90$ Å; Abb. 5, unten).

Bei der Umsetzung von *N''*-[2-(1,3,3-Trimethylureido)ethyl]-*N,N,N',N'*-tetramethylguanidin (**6**) [11] mit CO_2 entsteht das Salz **7** als ein farbloser, schwach hygroskopischer Feststoff, der sich aus Acetonitril/Diethylether bei 0 °C umkristallisieren lässt (Schema 3). Es wurde ein plattenförmiger Einkristall ausgewählt und mittels Röntgenbeugung untersucht.

Das Hydrogencarbonat **7** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Tabelle 1). Abbildung 6 (oben) zeigt einen Blick auf die Struktur des



Schema 3.



Schema 4.

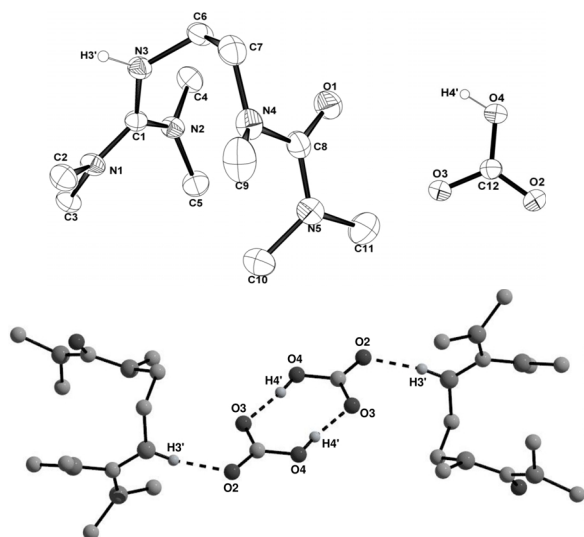


Abb. 6. Ansicht auf die Guanidinium- und Hydrogencarbonat-Ionen (oben) sowie auf die Umgebung eines Hydrogencarbonat-Dimers (unten) in der Kristallstruktur von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*N''*-[2-(1,3,3-trimethylureido)ethyl]-guanidinium-hydrogencarbonat (7). Alle Wasserstoffbrücken sind gestrichelt hervorgehoben.

Guanidinium- und Hydrogencarbonat-Ions. Analog zu den bereits röntgenographisch untersuchten Guanidinium-Salzen, liegen die C–N-Bindungs-längen in einem engen Bereich zwischen 1.335(2) und 1.341(2) Å, mit N–C–N-Winkeln von 119.8(2), 120.0(2) und 120.2(2)°. In der Harnstoff-Funktion beträgt der C–O-Abstand 1.227(2) Å, die entsprechenden C–N-Abstände liegen bei 1.364(3) bzw. 1.375(2) Å. In der Kristallstruktur von **7** ist die quasi „hufeisenförmige“ Anordnung des Guanidinium-Ions charakteristisch, wobei die Harnstoff-Funktion annähernd parallel zur CN₃-Ebene der Guanidinium-Funktion steht. Der C–O-Abstand von 4.135(2) Å zwischen dem Sauerstoffatom der Carbonyl-Funktion und dem

zentralen Guanidinium-Kohlenstoffatom belegt, dass zwischen den beiden funktionellen Gruppen keine Wechselwirkung stattfindet. Zwei Hydrogencarbonat-Ionen ($d(\text{C}–\text{O}) = 1.246(2)–1.290(2)$ Å) sind über starke O–H···O-Wasserstoffbrücken zu einem zentrosymmetrischen Dimer assoziiert ($d(\text{H}···\text{O}) = 1.74$ Å). Darüber hinaus existieren N–H···O-Wasserstoffbrücken zwischen den Guanidinium- und Hydrogencarbonat-Ionen ($d(\text{H}···\text{O}) = 1.85$ Å; Abb. 6, unten).

Beim Einleiten von überschüssigem CO₂ in eine Lösung von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*N''*-[2-(*N',N',N'',N''*-tetramethylguanidino)ethyl]-guanidin (**8**) [11] in Acetonitril entsteht ein farbloser, schwach hygroskopischer Feststoff **9** (Schema 4). Das amorphe **9** wurde beim Umkristallisieren aus Acetonitril/Diethylether bei 0 °C kristallin erhalten. Ein plattenförmiger Einkristall konnte ausgelesen werden, der für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet war.

Die Verbindung **9** kristallisiert als Hexahydrat monoklin in der Raumgruppe *P*2₁/*n* (Tabelle 2). Abbildung 7 (oben) zeigt die Strukturen des Bisguanidinium-Ions und des Hydrogencarbonat-Ions sowie die drei röntgenographisch unterschiedlichen Wassermoleküle. Die Abstände der drei zentralen C–N-Bindungen im Bisguanidinium-Ion betragen 1.326(3), 1.331(3) und 1.345(3) Å, die N–C–N-Winkel haben Werte zwischen 118.6(2) und 121.4(2)°. Zwei Hydrogencarbonat-Ionen ($d(\text{C}–\text{O}) = 1.237(3)$, 1.261(3) und 1.347(3) Å) sind über starke O–H···O-Wasserstoffbrücken zu einem zentrosymmetrischen Dimer verbunden ($d(\text{H}···\text{O}) = 1.75$ Å). Anders als bei den Salzen **3**, **5**, **5'** und **7** gehen in **9** starke N–H···O-Wasserstoffbrücken von den Guanidinium-Ionen zu den sich im Kristallgitter befindenden Hydratwasser-Molekülen aus ($d(\text{H}···\text{O}) = 2.01$ Å). Weiterhin sind starke O–H···O-Wasserstoffbrücken zwischen den

Tabelle 2. Kristallographische Daten für **9**, **11**, **13**, **15**.

	9	11	13	15
Empirische Formel	C ₁₄ H ₄₄ N ₆ O ₁₂	C ₈ H ₁₇ N ₃ O ₃	C ₁₁ H ₂₃ N ₃ O ₃	C ₁₅ H ₃₂ N ₄ O ₅
Molare Masse	488.55	203.25	245.32	348.45
Temperatur [K]	293(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.23 × 0.20 × 0.16	0.22 × 0.20 × 0.16	0.18 × 0.16 × 0.14	0.20 × 0.18 × 0.15
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>Pbca</i> (Nr. 61)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	7.4886(3)	7.7668(6)	11.4286(2)	8.2692(4)
<i>b</i> [Å]	15.5597(8)	7.7717(6)	23.2262(8)	12.6687(5)
<i>c</i> [Å]	11.1616(6)	17.4637(9)	20.6202(6)	17.7679(9)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	96.481(3)	102.804(2)	90	103.510(3)
γ [°]	90	90	90	90
Volumen [Å ³]	1292.24(11)	1027.92(12)	5473.5(3)	1809.86(15)
<i>Z</i>	2	4	16	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.26	1.31	1.19	1.28
μ [mm ⁻¹]	0.1	0.1	0.1	0.1
<i>F</i> (000) [e]	532	440	2144	760
θ -Bereich [°]	2.26–25.97	2.39–28.14	2.01–25.34	3.00–28.28
Index-Bereich	<i>h</i> : ±9; <i>k</i> : ±19; <i>l</i> : ±13	<i>h</i> : ±10; <i>k</i> : ±10; <i>l</i> : ±23	<i>h</i> : ±13; <i>k</i> : ±27; <i>l</i> : ±24	<i>h</i> : ±11; <i>k</i> : ±16; <i>l</i> : ±23
Gemessene Reflexe	9958	16251	9418	7854
Symmetrieunabhängige Reflexe	2494	2502	4972	4414
<i>R</i> _{int} / <i>R</i> _{σ}	0.0674 / 0.0748	0.0592 / 0.0395	0.0276 / 0.0331	0.0440 / 0.0657
Reflexe mit [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	2171	2081	4433	3981
Verfeinerte Parameter	181	138	311	234
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ für Reflexe mit [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	0.0408 / 0.0823	0.0691 / 0.1023	0.0543 / 0.0816	0.0447 / 0.0884
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0764 / 0.0972	0.0895 / 0.1179	0.0824 / 0.0955	0.0808 / 0.1016
GooF an <i>F</i> ²	1.021	1.028	1.011	1.030
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max / min) [e Å ⁻³]	0.13 / -0.16	0.28 / -0.29	0.43 / -0.38	0.31 / -0.24

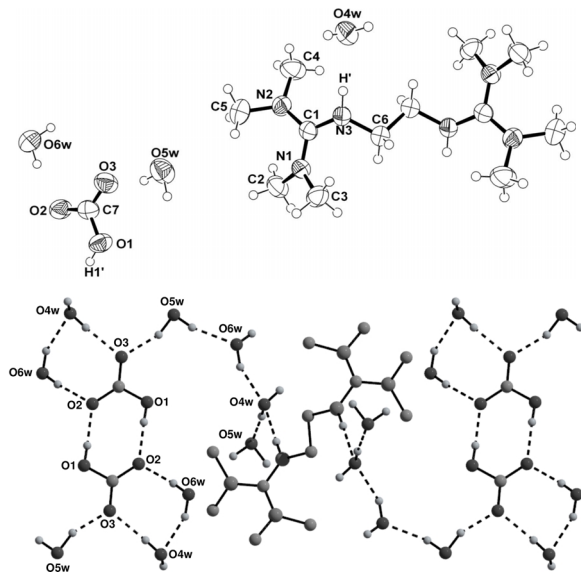
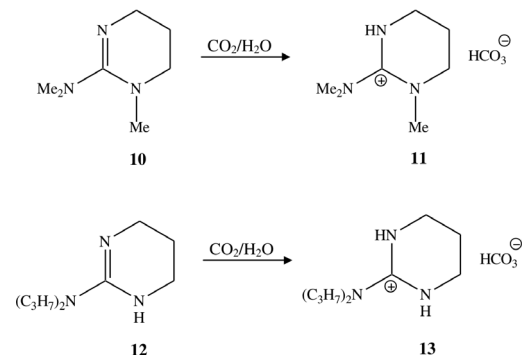


Abb. 7. Das Bisguanidinium-Ion, das Hydrogencarbonat-Ion und die Kristallwassermoleküle (oben) sowie ein Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrücken-System (unten) in der Kristallstruktur von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*N''*-[2-(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)ethyl]-guanidinium-hydrogencarbonat (**9**). Alle Wasserstoffbrücken sind gestrichelt gezeichnet.

Wassermolekülen selbst ($d(\text{H}\cdots\text{O}) = 1.93\text{--}2.05\text{ \AA}$) sowie zwischen den Wassermolekülen und Hydrogencarbonat-Ionen ($d(\text{H}\cdots\text{O}) = 1.86\text{--}1.89\text{ \AA}$) vorhanden, d. h. in der Kristallstruktur von **9** existiert ein ausge dehntes Wasserstoffbrücken-Netzwerk (Abb. 7, unten).

Bei nicht vollständigem Ausschluss von Feuchtigkeit liefert die Umsetzung der cyclischen Guanidine **10** bzw. **12** [11] mit CO₂ die Hydrogencarbonate **11**, **13** als farblose, stark hygroskopische Feststoffe, die sich aus Acetonitril/Diethylether bei 0 °C kristallin abscheiden (Schema 5). An Einkristallen der Hydrogencar-



Schema 5.

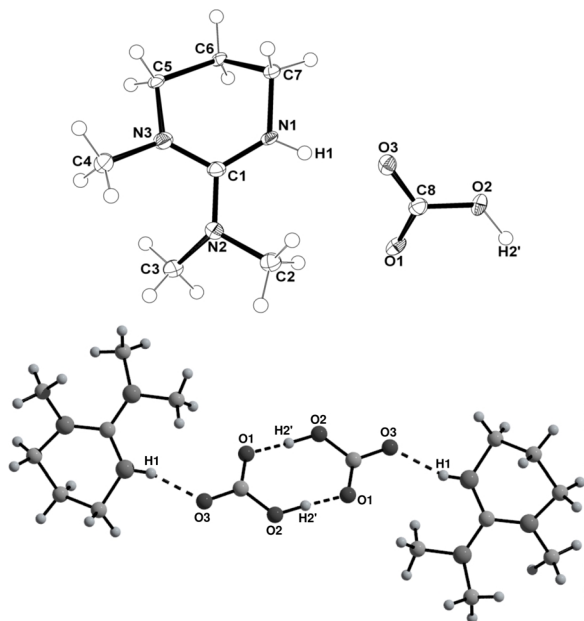


Abb. 8. Blick auf ein Guanidinium- und Hydrogencarbonat-Ion (oben) sowie ein Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrücken-System (unten) in der Kristallstruktur von 2-Dimethylamino-1-methyl-1,4,5,6-tetrahydro-3H⁺-pyrimidinium-hydrogencarbonat (**11**). Die N–H···O- und O–H···O-Wasserstoffbrücken sind gestrichelt gezeichnet.

bonate **11**, **13** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Das heterocyclische Guanidinium-hydrogencarbonat **11** kristallisiert ohne Solvensmoleküle monoklin in der Raumgruppe *P*₂₁/*c* (Tabelle 2). Abbildung 8 (oben) zeigt eine Ansicht auf das Guanidinium- und das Hydrogencarbonat-Ion. Die C–N-Bindungslängen im Kation betragen 1.314(3), 1.335(3) und 1.360(3) Å, mit N–C–N-Winkeln von 116.6(2), 120.3(2) und 122.5(2)°. Zwei Hydrogencarbonat-Ionen (*d*(C–O) = 1.259(1), 1.262(1) und 1.338(1) Å) sind über starke O–H···O-Wasserstoffbrücken zu einem zentrosymmetrischen Dimer vereinigt (*d*(H···O) = 1.64 Å). Außerdem liegen N–H···O-Wasserstoffbrücken zwischen den Guanidinium-Ionen und Hydrogencarbonat-Ionen vor (*d*(H···O) = 1.85 Å; Abb. 8, unten).

Das Hydrogencarbonat **13** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* (Tabelle 2). In der Elementarzelle befinden sich zwei kristallographisch unterschiedliche Kationen und Anionen. Abbildung 9 (oben) zeigt einen Blick auf beide Guanidinium- und Hydrogencarbonat-Ionen. Die C–N-Bindungslängen in den Kationen betra-

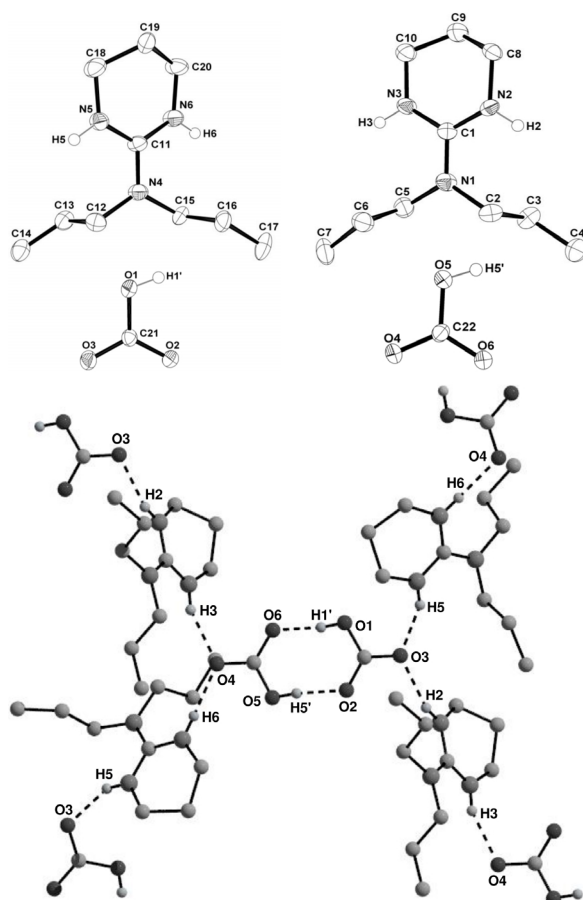
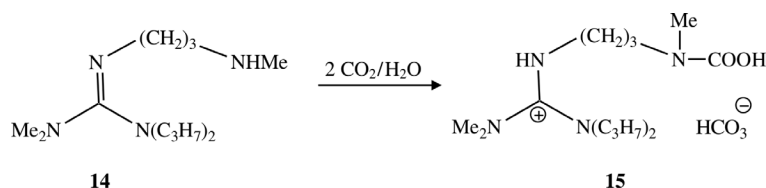


Abb. 9. Blick auf zwei kristallographisch unabhängige Guanidinium- und Hydrogencarbonat-Ionen (oben) sowie ein Ausschnitt aus dem zweidimensionalen Wasserstoffbrücken-System (unten) in der Kristallstruktur von 2-Dipropylamino-1,4,5,6-tetrahydro-3H⁺-pyrimidinium-hydrogencarbonat (**13**). Die N–H···O- und O–H···O-Wasserstoffbrücken sind gestrichelt gezeichnet.

gen 1.320(4), 1.330(4) und 1.359(4) Å bzw. 1.331(4), 1.332(4) und 1.355(4) Å. Die zentralen Kohlenstoffatome (C1 und C11) in den Guanidinium-Funktionen sind bei einer Summe der umgebenden Winkel von 360° nahezu ideal planar koordiniert, die drei N–C–N-Winkel liegen zwischen 119.5(3) und 120.7(3)°. Die zu einem Dimer verknüpften Hydrogencarbonat-Ionen werden durch starke O–H···O-Wasserstoffbrücken zusammengehalten (*d*(H···O) = 1.75 und 1.76 Å). Zusätzlich liegen N–H···O-Wasserstoffbrücken zwischen den Guanidinium-Ionen und den Hydrogencarbonat-Ionen vor (*d*(H···O) = 1.97–1.99 Å; Abb. 9, unten). Im Gegensatz zu **11** existiert in der Kristallstruktur



Schema 6.

von **13** ein zweidimensionales Wasserstoffbrücken-Netzwerk.

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen bestätigen, dass in Gegenwart von Wasserspuren aus CO_2 und N,N,N',N' -Tetraalkylguanidinen wie **1**, N,N,N',N' -Tetraalkyl- N -(2-dialkylamino)- bzw. 2-ureido- bzw. (2-guanidinoethyl)guanidinen wie **4**, **6**, **8** und heterocyclischen Guandinen wie **10**, **12** stets als stabilste Produkte die Guanidinium-Hydrogencarbonate entstehen. Das gemeinsame charakteristische Strukturmotiv der Salze **3**, **5**, **7**, **9**, **11** und **13** ist offenbar das Auftreten dimerer, durch Wasserstoffbrücken verknüpfter Hydrogencarbonat-Ionen. Hydrogencarbonat-Dimere finden sich auch in den festen Hydrogencarbonaten des 2,6,10-Triaza-bicyclo[4.4.0]-dec-5-ens [9] und des 3,3,6,9,9-Pentamethyl-2,10-diaza-bicyclo[4.4.0]dec-1-ens [4].

Bei der Umsetzung des N -Aminoalkyl-guanidins **14** mit CO_2 in Acetonitril erhält man einen farblosen, hygroskopischen Feststoff, der sich aus Acetonitril/Diethylether bei ca. 5 °C kristallin abscheidet (Schema 6). Es handelt sich dabei um das Hydrogencarbonat einer stabilen Carbaminsäure **15**.

Die Verbindung stellt ein Analogon zur N,N -Dibenzylcarbaminsäure dar, die bei der Umsetzung von Dibenzylamin mit CO_2 entsteht [14]. Aus DFT-Rechnungen ergibt sich, dass N,N -Dibenzylcarbaminsäure stabil ist, weil sie Dimere bildet, die durch sehr starke Wasserstoffbrücken zwischen den N -Hydroxycarbonylgruppen zusammengehalten werden. Ferner erschweren die großen Benzylreste eine Annäherung des Dibenzylamins an das Wasserstoffbrückensystem [15].

Da bei der Reaktion von **14** mit CO_2 Feuchtigkeit zugegen war, bildete sich vermutlich zunächst ein Guanidinium-hydrogencarbonat, das mit weiterem CO_2 am Stickstoff der Methylaminopropyl-Gruppe von **14** reagierte, wobei das Carbaminsäure-Derivat **15** entstanden ist. Das Salz **15** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Tabelle 2). Abbildung 10 (oben) zeigt einen Blick auf die Kristallstruktur entlang der a -Achse. Die C–N-Bindungs-

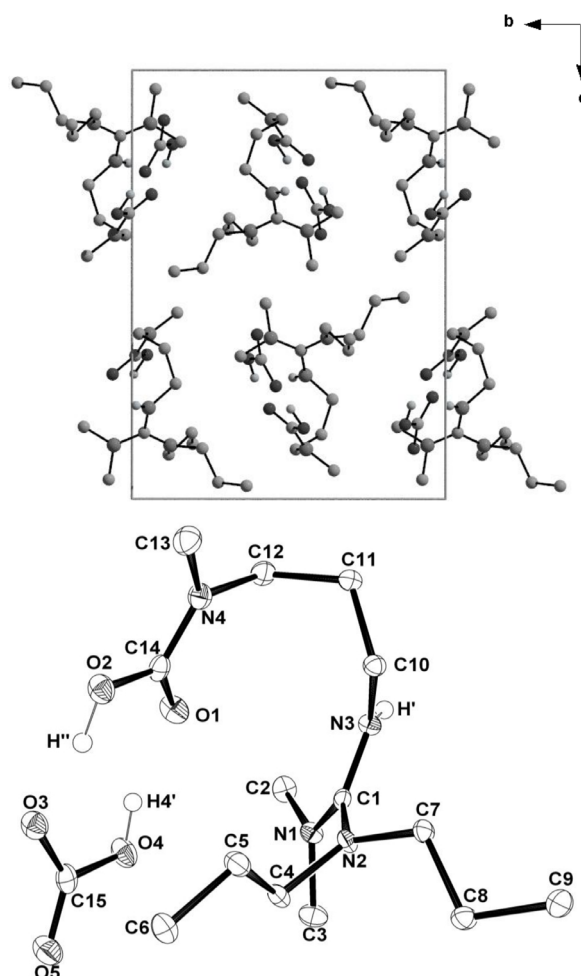


Abb. 10. Die Kristallstruktur von N,N -Dimethyl- N',N' -diisopropyl- N'' -[3-(N -hydroxycarbonylmethylamino)propyl]-guanidinium-hydrogencarbonat (**15**) mit Blick entlang der a -Achse (oben) sowie Ansicht auf ein Guanidinium- und Hydrogencarbonat-Ion (unten). Die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

längen im Guanidinium-Ion liegen zwischen 1.335(2) und 1.353(2) Å mit N–C–N-Winkeln von 119.5(1), 120.2(1) und 120.3(1)°. Die positive Ladung ist also über die gesamte CN_3 -Ebene delokalisiert. Alle weiteren N–C- bzw. C–C-Abstände im Kation liegen

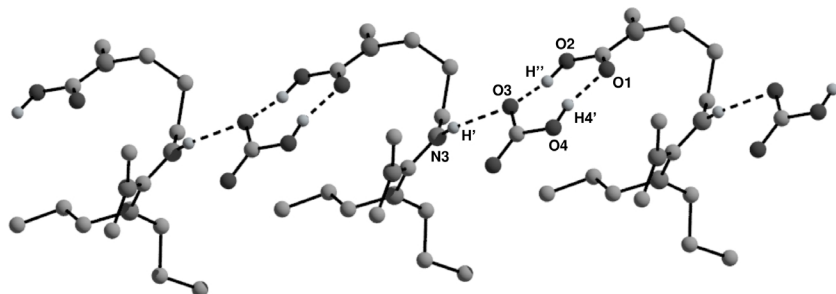


Abb. 11. Ein Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrücken-System in der Kristallstruktur von *N,N*-Dimethyl-*N'*,*N'*-dipropyl-*N''*-[3-(*N*-hydroxycarbonylmethylamino)propyl]-guanidinium-hydrogencarbonat (**15**). Die N–H···O- und O–H···O-Wasserstoffbrücken sind gestrichelt gezeichnet.

in zu erwartenden Bereichen ($d(\text{N}–\text{C}) = 1.457(2)–1.471(2)$ Å; $d(\text{C}–\text{C}) = 1.519(2)–1.526(2)$ Å). Die C–O-Bindungslängen in der Carbaminsäure-Funktion betragen 1.243(2) und 1.315(2) Å, der C14–N4-Abstand beträgt 1.352(2) Å (Abb. 10, unten). Die C–O-Abstände im Hydrogencarbonat-Anion haben Werte von 1.227(2), 1.284(2) und 1.355(2) Å mit O–C–O-Winkeln von $116.8(1)^\circ$ bis $125.8(1)^\circ$; sie sind ähnlich denjenigen, die aus den Kristallstrukturanalysen von **3**, **5**, **7**, **9**, **11** und **13** stammen. In der Kristallstruktur von **15** sind die Hydrogencarbonat-Ionen über sehr starke O–H···O-Wasserstoffbrücken mit der Carbaminsäure-Funktion verknüpft ($d(\text{H} \cdots \text{O}) = 1.58$ und 1.75 Å). Zusätzlich werden noch starke N–H···O-Wasserstoffbrücken von Guanidinium-Ionen zu den Hydrogencarbonat-Ionen ausgebildet ($d(\text{H} \cdots \text{O}) = 2.08$ Å; Abb. 11). Dies erklärt die ungewöhnliche Stabilität des Guanidiniumsalzes die somit – anders als bei der Dibenzylcarbaminsäure – nicht auf die Bildung von Säuredimeren zurückgeht. Bei **15** handelt es sich um ein „echtes“ CO_2 -Addukt, da das CO_2 unmittelbar am Stickstoffatom der sekundären Aminogruppe gebunden wird.

Das Salz **15** verdient Interesse, weil mit Verbindungen dieses Typs sowohl die stoffliche CO_2 -Verwertung als auch die Elektroreduktion von CO_2 gelingen könnte. Möglicherweise lassen sich dafür katalytische Verfahrensvarianten entwickeln, denn Aminoguanidine des Typs **14** können gleichzeitig als CO_2 -Absorber und CO_2 -Aktivatoren fungieren, die nach stofflicher bzw. elektrochemischer Verwertung des CO_2 wiedergewonnen und erneut zur CO_2 -Absorption und -Aktivierung eingesetzt werden können.

Experimenteller Teil

N,N,N',N'-Tetramethylguanidinium-hydrogencarbonat (**3**)

In eine Lösung von 3.0 g (26 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin (**1**) in 25 mL Acetonitril wird überschüssiges

CO_2 eingeleitet. Der sofort ausfallende farblose Feststoff wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Beim Umkristallisieren aus Acetonitril/Diethylether (1 : 1) scheiden sich nach einigen Tagen farblose Einkristalle von **3** ab, die sehr stark hygroskopisch sind und an der Luft sofort zerfließen. Ausb.: 3.55 g (77 %). – ^1H NMR (500 MHz, CD_3CN): $\delta = 2.98$ (s, 12 H, NCH_3). – ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3CN): $\delta = 38.8$ (NCH_3), 160.3 (HCO_3^-), 161.3 (N_3C^+). – $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ (177.20): ber. C 40.67, H 8.53, N 23.71; gef. C 40.12, H 8.21, N 23.38 (solvatfreie Verbindung). Wegen der starken Hygroskopie der Verbindung konnte ihr Schmelzpunkt nicht bestimmt werden.

N-[2-(Dimethylamino)ethyl]-*N',N'',N'',N''*-tetramethylguanidinium-hydrogencarbonat (**5**)

In eine Lösung von 1.0 g (5.4 mmol) *N*-[2-(Dimethylamino)ethyl]-*N',N'',N'',N''*-tetramethylguanidin (**4**) in 25 mL Acetonitril leitet man unter Rühren bei Raumtemperatur CO_2 bis zur Sättigung der Lösung ein. Der gebildete farblose Feststoff wird abgesaugt, in wenig Acetonitril gelöst, mit Diethylether versetzt und auf ca. 0°C abgekühlt. Aus der Lösung scheidet sich **5** in Form farbloser Kristalle ab. Ausb.: 1.15 g (85 %). – ^1H NMR (500 MHz, CD_3CN): $\delta = 2.28$ (s, 6 H, NCH_3), 2.61–2.64 (t, $J = 6$ Hz, 2 H, CH_2), 2.97 (s, 12 H, NCH_3), 3.32–3.35 (t, $J = 6$ Hz, 2 H, CH_2). – ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3CN): $\delta = 38.3$ (NCH_3), 41.0 (CH_2), 43.2 (NCH_3), 56.7 (CH_2), 160.1 (HCO_3^-), 160.9 (N_3C^+). – $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3$ (248.32): ber. C 48.37, H 9.74, N 22.56; gef. C 48.05, H 9.51, N 22.27 (solvatfreie Verbindung). Wegen der sehr starken Hygroskopie der Verbindung konnte ihr Schmelzpunkt nicht bestimmt werden.

N,N,N',N'-Tetramethyl-*N''*-[2-(1,3,3-trimethylureido)ethyl]guanidinium-hydrogencarbonat (**7**)

In eine Lösung von 2.0 g (8.2 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*N''*-[2-(1,3,3-trimethylureido)ethyl]guanidin (**6**) in 25 mL Acetonitril wird unter Rühren bei Raumtemperatur CO_2 bis zur Sättigung eingeleitet. Der ausgefallene farblose Feststoff wird abgetrennt, in wenig Acetonitril gelöst, mit Diethylether versetzt und bei ca. 0°C zur Kristallisati-

on gebracht. Aus der Lösung scheiden sich farblose Kristalle von **7** ab. Ausb.: 1.68 g (64 %); Schmp. 95 °C (Zers.). – ^1H NMR (500 MHz, D_2O): δ = 2.83 (s, 6 H, NCH_3), 2.88 (s, 3 H, NCH_3), 2.96 (s, 12 H, NCH_3), 3.41 (s, 4 H, CH_2). – ^{13}C NMR (125 MHz, D_2O): δ = 36.8 (NCH_3), 38.0 (NCH_3), 39.2 (NCH_3), 41.8 (CH_2), 49.2 (CH_2), 160.3 (HCO_3^-), 161.4 (N_3C^+), 166.2 (C=O). – $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_4$ (305.37): ber. C 47.20, H 8.91, N 22.93; gef. C 47.11, H 8.78, N 22.77.

N,N,N',N'-Tetramethyl- N'' -[2-(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)ethyl]guanidinium-hydrogencarbonat (**9**)

In eine Lösung von 2.0 g (7.8 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethyl- N'' -[2-(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)ethyl]guanidin (**8**) in 25 mL Acetonitril wird unter Rühren bei Raumtemperatur überschüssiges CO_2 eingeleitet. Der gebildete farblose Feststoff wird abfiltriert, in wenig Acetonitril gelöst, mit Diethylether versetzt und auf ca. 0 °C abgekühlt. Aus der Lösung scheiden sich farblose Kristalle von **9** ab. Ausb.: 1.95 g (66 %); Schmp. 87 °C (Zers.). – ^1H NMR (500 MHz, D_2O): δ = 2.98 (s, 24 H, NCH_3), 3.45 (s, 4 H, CH_2). – ^{13}C NMR (125 MHz, D_2O): δ = 39.2 (NCH_3), 44.0 (CH_2), 160.3 (HCO_3^-), 161.6 (N_3C^+). – $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_6$ (380.44): ber. C 44.20, H 8.48, N 22.09; gef. C 44.09, H 8.33, N 21.88 (solvatfreie Verbindung).

2-Dimethylamino-1-methyl-1,4,5,6-tetrahydro- 3H^+ -pyrimidinium-hydrogencarbonat (**11**)

In eine Lösung von 1.0 g (7.1 mmol) 2-Dimethylamino-1-methyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin (**10**) in 25 mL Acetonitril wird unter Rühren bei Raumtemperatur überschüssiges CO_2 eingeleitet. Der gebildete farblose Feststoff wird abfiltriert, in wenig Acetonitril gelöst, mit Diethylether versetzt und auf ca. 0 °C abgekühlt. Aus der Lösung scheidet sich **11** in Form farbloser Kristalle ab. Ausb.: 1.14 g (79 %). – ^1H NMR (500 MHz, D_2O): δ = 1.95–1.97 (m, 2 H, CH_2), 2.89 (s, 6 H, NCH_3), 3.03 (s, 3 H, NCH_3), 3.30–3.35 (m, 4 H, CH_2). – ^{13}C NMR (125 MHz, D_2O): δ = 20.9 (CH_2), 37.6 (NCH_3), 38.0 (NCH_2), 38.4 (NCH_3), 47.5 (NCH_2), 158.2 (N_3C^+), 160.8 (HCO_3^-). – $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ (203.24): ber. C 47.28, H 8.43, N 20.68; gef. C 47.05, H 8.12, N 20.64. Wegen der sehr starken Hygroskopie der Verbindung konnte ihr Schmelzpunkt nicht bestimmt werden.

2-Dipropylamino-1,4,5,6-tetrahydro- 3H^+ -pyrimidinium-hydrogencarbonat (**13**)

In eine Lösung von 1.5 g (8.2 mmol) 2-Dipropylamino-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin (**12**) in 25 mL Acetonitril wird unter Rühren bei Raumtemperatur überschüssiges CO_2 eingeleitet. Der ausgefallene farblose Feststoff wird abfiltriert, in wenig Acetonitril gelöst, mit Diethylether versetzt und bei ca. 0 °C zur Kristallisation gebracht. Aus der Lösung

scheidet sich **13** in Form farbloser, polyederförmiger Kristalle ab. Ausb.: 1.55 g (77 %). – ^1H NMR (500 MHz, D_2O): δ = 0.93–0.97 (m, 6 H, CH_3), 1.44–1.50 (m, 4 H, CH_2), 1.72–1.76 (q, J = 5.5 Hz, 2 H, CH_2), 2.53–2.58 (m, 4 H, CH_2), 3.07–3.09 (t, J = 6 Hz, 2 H, CH_2), 3.36–3.38 (t, J = 6 Hz, 2 H, CH_2). – ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 11.5 (CH_3), 21.9 (CH_2), 32.7 (CH_2), 45.1 (CH_2), 48.5 (CH_2), 49.3 (CH_2), 158.5 (N_3C^+), 160.4 (HCO_3^-). – $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$ (245.32): ber. C 53.86, H 9.45, N 17.13; gef. C 53.67, H 9.22, N 16.97. Der Schmelzpunkt der Verbindung konnte wegen ihrer starken Hygroskopie nicht bestimmt werden.

N,N-Dimethyl- N' , N' -dipropyl- N'' -[3-(*N*-hydroxycarbonylmethylamino)propyl]guanidinium-hydrogencarbonat (**15**)

In eine Lösung von 2.0 g (82.5 mmol) *N,N*-Dimethyl- N' , N' -dipropyl- N'' -[3-(methylaminopropyl)]guanidin (**14**) in 25 mL Acetonitril wird unter Eiskühlung CO_2 bis zur Sättigung der Lösung eingeleitet. Der ausgefallene farblose Feststoff wird abgetrennt und in wenig Acetonitril gelöst. Die Lösung wird mit Diethylether versetzt und auf ca. 5 °C abgekühlt. Aus der Lösung scheidet sich **15** nach einigen Wochen in Form farbloser Kristalle ab. Ausb.: 0.85 g (59 %); Schmp. 80–90 °C (Zers.). – ^1H NMR (500 MHz, CD_3CN): δ = 0.87–0.90 (m, 6 H, CH_3), 1.54–1.60 (m, 4 H, CH_2), 1.70–1.74 (q, J = 5.5 Hz, 2 H, CH_2), 2.79 (s, 3 H, NCH_3), 2.89 (s, 3 H, NCH_3), 2.98 (s, 3 H, NCH_3), 3.10–3.17 (m, 4 H, CH_2), 3.27–3.30 (m, 2 H, CH_2), 3.39–3.43 (m, 2 H, CH_2), 3.85 (breites Signal, 1 H, NH), 10.5 (breites Signal, 1 H, OH). – ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3CN): δ = 10.0 (CH_3), 20.2 (CH_2), 27.1 (CH_2), 32.9 (NCH_3), 38.7 (NCH_3), 39.0 (NCH_3), 41.2 (CH_2), 44.4 (CH_2), 50.1 (CH_2), 160.9 (HCO_3^-), 161.6 (N_3C^+), 162.5 (COOH). – $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_5$ (348.44): ber. C 51.71, H 9.26, N 16.08; gef. C 51.42, H 9.05, N 15.91.

Röntgenographische Untersuchungen

Von den farblosen Einkristallen wurden für die Röntgenstruktur-Untersuchungen unter dem Mikroskop geeignete Exemplare ausgesucht und auf Glasfäden montiert bzw. in Glaskapillaren eingebracht. Die Intensitätsdaten wurden mit einem Kappa-CCD-Diffraktometer (Bruker-Nonius) bei 293 bzw. 100 K im Stickstoff-Strom vermessen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, λ = 0.71073 Å). Die Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe von Direkten Methoden (SHELXS-97 [16]). Die Verfeinerung der Daten wurde ohne Einschränkungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit der vollen Matrix durchgeführt (SHELXL-97 [16]). Die Temperaturfaktoren aller Nicht-Wasserstoffatome wurde anisotrop verfeinert. Die Atomlagen der an Stickstoff- und Sauerstoffatomen (von Hydrogencarbonat-Ionen) gebunde-

nen Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme von **13** aus Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und frei verfeinert. Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Die Resultate der Kristallstrukturanalysen befinden sich in den Tabellen 1 und 2. Zur Anfertigung der Strukturbilder dienten die Programme DIAMOND [17] und ORTEP-III [18].

CCDC 796566 (**3**), 796567 (**5**), 796568 (**5'**), 796569 (**7**), 796570 (**9**), 796571 (**11**), 798205 (**13**) und 796572 (**15**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

Wir danken Herrn Dr. F. Lissner (Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart) für die Aufnahme der röntgenographischen Datensätze. Der Landesstiftung Baden-Württemberg (Projekt: Kohlendioxid als Baustein für Energieträger [AZ 42–315,6(04)17] und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung der Bundesrepublik Deutschland (BMBF-Projekt: Neuartige ionische Flüssigkeiten als innovative Reaktionsmedien für die Technische Organische Chemie, FKZ 01 RI 05175), danken wir für die finanzielle Unterstützung.

-
- [1] Orthoamide und Iminiumsalze, LXX: I. Tiritiris, W. Kantlehner, *Z. Naturforsch.* **2011**, 66b, 164–176.
- [2] D. A. Baldwin, L. Denner, T. J. Egan, A. Markwell, *Acta Crystallogr.* **1986**, C42, 1197–1199.
- [3] T. Endo, D. Nagai, T. Monma, H. Yamaguchi, B. Ochiai, *Macromolecules* **2004**, 37, 2007–2009.
- [4] E. R. Pérez, R. H. A. Santos, M. T. P. Gambardella, L. G. M. de Macedo, U. P. Rodrigues-Filho, J. -C. Launay, D. W. Franco, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 8005–8011.
- [5] E. R. Pérez, M. O. da Silva, V. C. Costa, U. P. Rodrigues-Filho, D. W. Franco, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 4091–4093.
- [6] T. Mizuno, O. Noriaki, T. Ito, T. Miyata, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 1051–1053.
- [7] Y. Hori, Y. Nagano, J. Nakao, T. Hukuhara, H. Taniguchi, *Chem. Express* **1986**, 1, 224–227.
- [8] Y. Hori, Y. Nagano, J. Nakao, H. Taniguchi, *Chem. Express* **1986**, 1, 173–176.
- [9] C. Villiers, J.-P. Dognon, R. Pollet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 3543–3546; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3465–3468.
- [10] F. S. Pereira, E. R. de Azevedo, E. F. da Silva, T. J. Bonagamba, D. L. da Silva Agostini, A. Magalhães, A. E. Job, E. R. P. González, *Tetrahedron* **2008**, 64, 10097–10106.
- [11] I. Tiritiris, W. Kantlehner, in Vorbereitung.
- [12] S. Weiss in *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Aufl., Vol. A12, (Eds.: B. Elvers, S. Hawkins, M. Ravenscroft, J. S. Rounsaville, G. Schulz), VCH, Weinheim **1989**, pp. 545.
- [13] H. Kagi, T. Nagai, J. S. Loveday, C. Wada, J. B. Parise, *American Mineralogist* **2003**, 88, 1446–1451.
- [14] M. Aresta, D. Ballivet-Tkatchenko, D. Belli Dell'Amico, M. C. Bonnet, D. Boschi, F. Calderazzo, R. Faure, L. Labella, F. Marchetti, *Chem. Commun.* **2000**, 1099–1100.
- [15] M. H. Jamróz, J. Cz. Dobrowolski, *Vibrational Spectroscopy* **2002**, 29, 217–221.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXS/L-97, Programs for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Göttingen (Deutschland) **1997**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467–473; *ibid.* **2008**, A64, 112–122.
- [17] K. Brandenburg, DIAMOND (Version 2.1d), Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact – K. Brandenburg & H. Putz GbR, Bonn **2000**.
- [18] C. K. Johnson, M. N. Burnett, ORTEP-III (Version 1.0.2), Rep. ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN (USA) **1996**. Windows Version: L. J. Farrugia, University of Glasgow, Glasgow, Scotland (U. K.) **1999**.