# Orthoamide und Iminiumsalze, LXXIX [1]. N-[ $\omega$ -(Dimethylamino)alkyl]-N',N'',N'',N''-tetramethylguanidine und davon abgeleitete Guanidiniumsalze: Synthese und Kristallstrukturen

Orthoamides and Iminium Salts, LXXIX [1]. N-[ $\omega$ -(Dimethylamino)alkyl]-N',N',N'',N''-tetramethylguanidines and Salts Derived therefrom: Synthesis and Crystal Structures

Ioannis Tiritiris<sup>a,b</sup> und Willi Kantlehner<sup>a,b</sup>

- <sup>a</sup> Fakultät Chemie/Organische Chemie, Hochschule Aalen, Beethovenstraße 1, D-73430 Aalen, Germany
- b Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart, Germany

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

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

Z. Naturforsch. 2012, 67b, 685 – 698 / DOI: 10.5560/ZNB.2012-0061 Received March 2, 2012

Frau Professor Bärbel Schulze zum Geburtstag gewidmet

N-( $\omega$ -Dimethylammonioalkyl)-N',N',N'',N'',N''-tetramethylguanidinium-dichlorides **5a**, **b** are obtained from the chloroformamidinium salt **2** and diamines **3a**, **b**. Their crystal structures reveal that the guanidinium ions are associated with the chloride ions via N-H···Cl hydrogen bonds. By deprotonation of **5a**, **b** with one equivalent of sodium hydroxide, the guanidinium chlorides **4a**, **b** are accessible, and a further deprotonation leads to the aminoguanidines **6a**, **b**, which hydrolyze in the presence of excessive aqueous sodium hydroxide to give the aminoalkylureas **7a**, **b**.

The salts **9a**, **b** and **10a**, **b** were synthesized from **4a**, **b** and **5a**, **b**, respectively, by anion metathesis by means of sodium tetraphenylborate. **7a** reacts with dimethyl sulfate to give the waxy ammonium salt **11a**, which was converted to the crystalline tetraphenylborate salt **12a**. The crystal structures of all the tetraphenylborates were determined by single-crystal X-ray diffraction analysis.

*Key words:* Aminoguanidines, Aminoalkylureas, *N*,*N*,*N'*,*N''*,*N''*-Pentasubstituted Guanidinium Salts, Chlorides, Tetraphenylborates, X-Ray Crystal Structures

## **Einleitung**

Die Reduzierung der atmosphärischen Konzentration des Treibhausgases CO2, ist ein Thema von großer aktueller Bedeutung. Das Ziel kann erreicht werden, wenn es gelingt, kostengünstige reversible Speichermedien für CO2 zu entwickeln und CO2 als C1-Synthesebaustein zu nutzen. Im Erfolgsfall könnte mit dem Konzept auch die Problematik der Energiespeicherung dauerhaft gelöst werden. Auf der Suche nach Verbindungen zur Fixierung und Aktivierung von Kohlendioxid gibt es verschiedene Herangehensweisen [2-5]. Bei einem schon seit längerem bekannten Lösungsansatz werden primäre und sekundäre Monoamine bzw. Diamine mit CO2 umgesetzt, wobei Alkylammonium-carbamate bzw. zwitterionische Carbamate entstehen [6]. Moleküle, bei denen primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen

mit einer Guanidin-Funktion verknüpft sind, stellen eine interessante Alternative dar, da in derartigen Molekülen zwei Stickstoffzentren unterschiedlicher Basizität vorhanden sind, die mit CO2 reagieren können. Guanidine mit zusätzlichen basischen stickstoffhaltigen Funktionen (z. B. einer tertiären Aminogruppe) sind bereits beschrieben. So wurden Verbindungen *N*-[2-(Dimethylamino)ethyl]-N', N', N'', N''-tetramethylguanidin (**6a**) (TMGdmae) und N-[3-(Dimethylamino)propyl]-N',N',N'',N''-tetramethylguanidin (6b) (TMGdmap) von Herres-Pawlis und Mitarbeitern synthetisiert und NMR spektroskopisch charakterisiert [7, 8]. Die als Guanidin-Amin-Hybridliganden bezeichneten Verbindungen lassen sich mit Kupfer(I)-Salzen und Sauerstoff zu den metallorganischen Komplexen [Cu<sub>2</sub>(μ- $OH)_2(TMGdmae)]X_2$  [7] bzw.  $[Cu_2(TMGdmap)_2(\mu-$ O)<sub>2</sub>]X<sub>2</sub> [8] umsetzen, wobei dem letztgenannten Komplex die Fähigkeit zugeschrieben wird, Phenolate zu hydroxylieren.

Das CO<sub>2</sub>-Bindevermögen der Aminoguanidine **6a**, **b** wurde von uns bereits schon untersucht [9]. Hierbei wurde festgestellt, dass sich in Gegenwart von Wasserspuren die entsprechenden Guanidiniumhydrogencarbonate bilden. Es erfolgt also weder am Stickstoffatom der Iminogruppe des Guanidins noch an der Dimethylaminoalkyl-Gruppe eine Reaktion des CO2 unter Bildung von zwitterionischen Carbaminaten. Aufgrund der unterschiedlichen Basizität der Amino- und Guanidin-Funktion in den Verbindungen 6, ist es jedoch möglich, aus beiden Aminoguanidinen selektiv die entsprechenden monoprotonierten bzw. diprotonierten Guanidiniumsalze zu erhalten. Die Synthese und Kristallstrukturen der diprotonierten gemischtanionischen von 6 abgeleiteten Chlorid-Tetraphenylborat-Salze wurden von uns schon beschrieben [10], die entsprechenden Guanidiniumdichloride bzw. -bis(tetraphenylborate) sind bislang
noch nicht strukturell untersucht worden. Diese stellen
die "missing links" zu den gemischtanionischen
Chlorid-Tetraphenylborat-Salzen dar. Um Tendenzen
beim Übergang von sphärischen zu nicht-sphärischen
Anionen in den Kristallstrukturen zu untersuchen,
wurden sowohl die Ammonioalkyl-guanidiniumdichloride 5a, b und Bis(tetraphenylborate) 9a, b als
auch die Aminoalkyl-guanidinium-tetraphenylborate
10a, b dargestellt und mittels Röntgenbeugung
charakterisiert.

#### **Ergebnisse und Diskussion**

N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff **1** reagiert mit Phosgen unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung zu N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (**2**) [11, 12] (Schema 1).

Schema 1. Synthese von N-[( $\omega$ -Dialkylamino)alkyl]-N',N',N'',N''-tetramethylguanidinen **6a**, **b** aus N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff.

Um N,N',N',N'',N''-penta- oder N,N',N''-peralkylierte Guanidiniumsalze zu erhalten, wird das Salz 2 üblicherweise mit der äquivalenten Menge eines Gemischs aus einem primären bzw. sekundären Amin und Triethylamin umgesetzt [11e]. Lässt man auf das Chlorformamidiniumchlorid 2 die (ω-Dialkylaminoalkyl)amine 3 in Gegenwart von Triethylamin einwirken, so erhält man ein Gemisch aus den Guanidiniumsalzen 4, 5 und Triethylamin-hydrochlorid, in dem laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie die Dichloride 5 überwiegen. Der abgespaltene Chlorwasserstoff protoniert also teilweise die Dimethylaminoalkyl-Gruppen und verbleibt somit im Molekül. Triethylamin ist offenbar nur im Rahmen einer Gleichgewichtsreaktion in der Lage, den entstandenen Chlorwasserstoff abzufangen. Werden die rohen Salzgemische 4a/5a bzw. 4b/5b mit einem Äquivalent Natronlauge umgesetzt, so erhält man Gemische aus den Guanidinen 6a bzw. 6b und den Guanidiniumsalzen 4a bzw. 4b. Die Deprotonierung verläuft also unter diesen Bedingungen unvollständig. Lässt man auf die rohen Salzgemische 4a/5a bzw. 4b/5b überschüssige Natronlauge einwirken, so werden die außerordentlich hygroskopischen Guanidine 6a, b freigesetzt. Verzichtet man bei der Umsetzung von 2 mit 3 auf die Hilfsbase Triethylamin, so entstehen ausschließlich die Dichloride 5, welche mit einem Äquivalent Natronlauge zu N-( $\omega$ -Dimethylaminoalkyl)-N',N'',N''',N'''-tetramethylguanidinium-chloriden 4 reagieren, die als Hydrate isoliert wurden. Mit zwei Äquivalenten oder überschüssiger Natronlauge werden aus 5a, b unmittelbar die Guanidine 6a, b erhalten. Bei längerem Stehen lassen der Ansätze mit überschüssiger Natronlauge werden die Verbindungen 6a, b von den stark nucleophilen Hydroxid-Anionen angegriffen. Als Hydrolyseprodukte entstehen unter Abspaltung von Dimethylamin die N-(ω-Aminoalkyl)-harnstoffe **7a**, **b** sowie N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff (1). Die Hydrolyse der Aminoguanidine 6a, b zu den Harnstoffen 7a, b bzw. 1 lässt sich weitgehend unterdrücken, wenn die Deprotonierung mit Natronlauge bei tiefen Temperaturen (ca. 0 °C) zügig durchgeführt wird.

In der Literatur werden die Guanidine **6a**, **b** als farblose bis gelbe Öle beschrieben [7, 8]. Tatsächlich handelt es sich bei den Rohprodukten um gelbe, leichtviskose Flüssigkeiten, die nach der Destillation im Ölpumpenvakuum klar und farblos sind. Aufgrund der starken Hygroskopie und ihrer Fähigkeit, rasch CO<sub>2</sub> zu

$$(CH_3)_2N$$
 H  $(CH_2)_n$   $= N(CH_3)_2$   $+ CO_3$   $(CH_3)_2N$   $= 2, 3$  8a, b

Abbildung 1. Konstitution der Guanidinium-hydrogencarbonate 8a, b.

absorbieren, scheiden sich bei Luftzutritt nach einiger Zeit aus den Guanidinen **6a**, **b** die entsprechenden Guanidinium-hydrogencarbonate **8a**, **b** [9] ab (Abb. 1).

Die Guanidinium-dichloride **5a**, **b** wurden beim Umkristallisieren aus Acetonitril einkristallin erhalten, jedoch zerfließen die stark hygroskopischen, farblosen Kristalle sofort an der Luft, sind aber unter Schutzgas (N<sub>2</sub>, Ar) beständig.

N-[2-(Dimethylammonio)ethyl]-N',N',N'',N''-tetramethylguanidinium-dichlorid (5a) kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I4_1/a$  (Tabelle 1). Die Abstände der drei zentralen C-N-Bindungen befinden sich in einem engen Intervall (Tabelle 2), was im Einklang mit der erwarteten vollständigen Delokalisierung der positiven Ladung über die gesamte ebene CN<sub>3</sub>-Einheit steht. Das zentrale Kohlenstoffatom (C1) in der Guanidinium-Funktion ist bei einer Summe der umgebenden Winkel von 360° nahezu ideal planar koordiniert (Tabelle 2). Als charakteristisch erweist sich, dass beide Chlorid-Ionen über Wasserstoffbrücken mit der N-H-Gruppe der Guanidinium-Einheit und der N-H-Gruppe der Ammonium-Einheit verbunden sind (Abb. 2, rechts). Wie sich aus den Bindungslängen ergibt, ist die N-H···Cl-Bindung der Ammonium-Einheit  $(d(H4' \cdots C11) = 2,14 \text{ Å})$  deutlich kürzer als die N-H···Cl-Bindung ( $d(H3' \cdot \cdot \cdot Cl2) = 2,35 \text{ Å}$ ), die vom Guanidinium-Stickstoffatom ausgeht. Die Abstände sind gut vergleichbar mit den Bindungslängen, die bei der Röntgenstrukturanalyse des zu 6a analogen, gemischt-anionischen Chlorid-Tetraphenylborat-Salzes ermittelt wurden ( $d(H \cdot \cdot \cdot Cl) = 1,99$  und 2,35 Å in der Raumtemperatur-Form bzw. 2,06-2,44 Å in der Tieftemperatur-Form [10]). Anders als beim Chlorid-Tetraphenylborat-Salz [10], wo die H-Atome der Guanidinium- und der Ammonium-Einheiten zueinander syn-ständig angeordnet sind, und aus diesem Grund die Dikationen mit den Chlorid-Ionen isolierte Einheiten ausbilden, beobachtet man im kristallinen Dichlorid 5a, dass die am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome der Guanidinium-

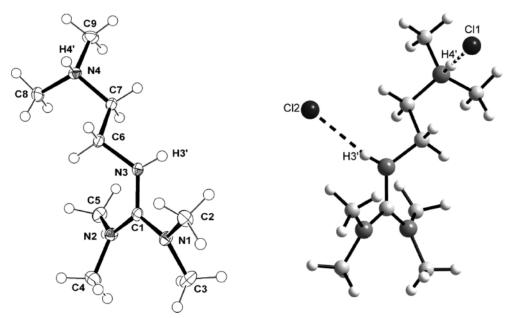
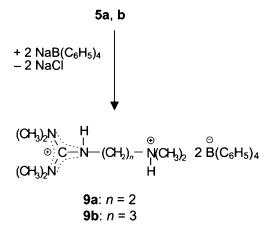


Abbildung 2. ORTEP-Plot (50% Wahrscheinlichkeit) des Guanidinium-Ions (links) sowie Blick auf ein isoliertes Dikation mit den entsprechenden N-H···Cl-Wasserstoffbrücken (rechts) in der Kristallstruktur von N-[2-(Dimethylammonio)ethyl]-N',N',N'', N'', N'', N''-tetramethylguanidinium-dichlorid (5a).

(H3') und der Ammonium-Einheiten (H4') nun zueinander *anti*-ständig angeordnet sind, ebenfalls unter Ausbildung von isolierten Einheiten (Abb. 2, rechts).

Im Unterschied zum wasserfreien 5a, kristallisiert N-[3-(Dimethylammonio)propyl]-N',N',N'',N''-tetramethylguanidinium-dichlorid (5b) als Monohydrat in der nicht-zentrosymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe Pna2<sub>1</sub> (Tabellen 1 und 2). Analog zu 5a sind auch hier beide Chlorid-Ionen über Wasserstoffbrücken mit der N-H-Gruppe der Guanidinium-Einheit und der N-H-Gruppe der Ammonium-Struktur verknüpft (Abb. 3, unten). Die N-H···Cl-Bindung der Ammonium-Einheit  $(d(H4' \cdots C11) = 2,20 \text{ Å})$  ist, wie zu erwarten, auch in diesem Fall deutlich kürzer als die N-H···Cl-Bindung  $(d(H3' \cdots C12) = 2,37 \text{ Å}),$ vom Guanidinium-Stickstoffatom ausgeht. die H-Atome des vorhandenen Kristallwassermoleküls bilden nun Wasserstoffbrücken zu den Chlorid-Ionen aus  $[(d(H12\cdots C11) = 2,28 \text{ Å})]$  $(d(H11\cdots C12) = 2,20 \text{ Å})$ ]. Infolgedessen ergeben sich aber keine isolierten Kationen-Anionen-Einheiten wie in 5a. Vielmehr bilden die über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpften Guanidinium-Ionen, Chlorid-Ionen und Wassermoleküle in der Kristallstruktur von **5b**, eine eindimensional unendlich lange Zick-Zack-Kette aus (Abb. 3, unten). Genauso wie bei **5a** und beim strukturell bereits bekannten analogen gemischtanionischen Chlorid-Tetraphenylborat-Salz [10], sind die am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome der Guanidinium- (H3') und der Ammonium-Einheiten (H4') zueinander *anti*-ständig angeordnet.



Schema 2. Umwandlung von Guanidinium-dichloriden **5a**, **b** in *N*-Ammonioalkylguanidinium-bis(tetraphenylborate) **9a**, **b**.

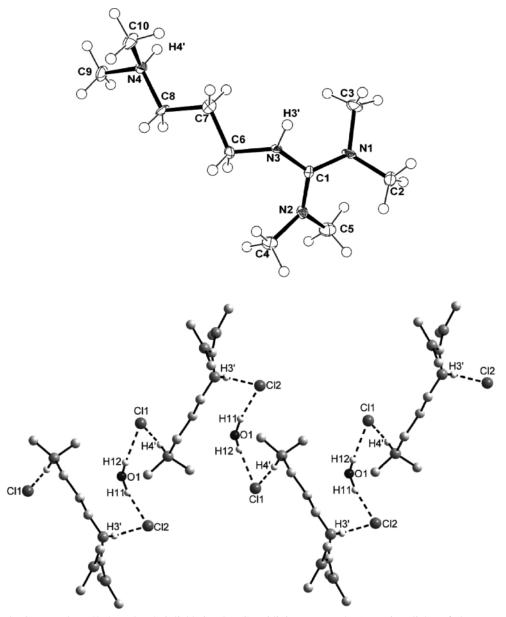


Abbildung 3. ORTEP-Plot (50% Wahrscheinlichkeit) des Guanidinium-Ions (oben) sowie Blick auf das N-H···Cl- und O-H···Cl-Wasserstoffbrückensystem (unten) in der Kristallstruktur von N-[3-(Dimethylammonio)propyl]-N',N',N'', N''-tetramethylguanidinium-dichlorid (**5b**).

Bei der Umsetzung der stark hygroskopischen Dichloride 5a, b mit zwei Äquivalenten Natriumtetraphenylborat erfolgt ein Anionenaustausch, wodurch die nicht hygroskopischen N-( $\omega$ -Ammonioalkyl)guanidinium-bis(tetraphenylborate) 9a, b zugänglich werden (Schema 2). Durch Kristallisation aus Acetoni-

tril wurden von **9a**, **b** farblose Einkristalle erhalten, welche für Röntgenstrukturanalysen geeignet waren.

Die Strukturuntersuchung zeigt, dass N-[2-(Dimethylammonio)ethyl]-N',N',N'',N''-tetramethylguanidinium-bis(tetraphenylborat) ( $\bf 9a$ ) in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Tabellen 1 und 2) mit zwei

Tabelle 1. Kristallographische Daten für 5a, 5b, 9a und 9b.

	5a	5b	9a	9b
Empirische Formel	C <sub>9</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O	$C_{61}H_{70}B_2N_6$	C <sub>60</sub> H <sub>69</sub> B <sub>2</sub> N <sub>5</sub>
Molare Masse	259,22	291,26	908,85	881,82
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	$0,20 \times 0,18 \times 0,15$	$0,23 \times 0,19 \times 0,17$	$0,22 \times 0,19 \times 0,17$	$0.18 \times 0.15 \times 0.13$
Kristallsystem	tetragonal	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	$I4_1/a$ (Nr. 88)	Pna2 <sub>1</sub> (Nr. 33)	$P\bar{1}(Nr. 2)$	$P2_1/n$ (Nr. 14)
a [Å]	18,9125(9)	22,1967(9)	9,7806(3)	18,7966(5)
<i>b</i> [Å]	18,9125(9)	7,8371(3)	16,6590(5)	11,8444(3)
c [Å]	16,0163(7)	9,0316(5)	16,9201(7)	22,8844(8)
α [°]	90	90	97,133(3)	90
β [°]	90	90	99,435(2)	97,330(1)
γ[°]	90	90	102,258(3)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5728,8(5)	1571,12(1)	2621,2(2)	5053,2(3)
Z	16	4	2	4
$\rho_{\rm ber}  [\mathrm{g  cm}^{-3}]$	1,20	1,23	1,15	1,16
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,4	0,4	0,1	0,1
F(000) [e]	2240	632	976	1896
θ-Bereich [°]	2,15-30,65	1,83-28,22	2,63-28,22	1,32-27,91
Index-Bereich	$h: \pm 26; k: \pm 26; l: \pm 22$	$h: \pm 26; k: \pm 9; l: \pm 10$	$h: \pm 13; k: \pm 22; l: \pm 22$	$h$ : $\pm 24$ ; $k$ : $\pm 15$ ; $l$ : $\pm 30$
Gemessene Reflexe	17 092	8773	21 059	23 423
Symmetrieunabhängige Reflexe	4401	2613	12712	12 036
$R_{ m int}/R_{\sigma}$	0,0583/0,0574	0,0672/0,0504	0,0709/0,0736	0,0218/0,0461
Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$	2908	1628	10531	10 219
Verfeinerte Parameter	150	177	638	619
$R_1/wR_2$ für Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$	0,0369/0,0657	0,0587/0,0779	0,0504/0,0915	0,0533/0,0776
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0,0776/0,0762	0,0898/0,0936	0,0883/0,0977	0,0802/0,0987
x-Parameter (Flack)	_	0,1(1)	_	-
GooF an $F^2$	0,998	1,001	1,020	1,017
$\Delta \rho_{\text{fin}} \text{ (max/min) [e Å}^{-3}$ ]	0,30/-0,22	0,35/-0,32	0,34/-0,25	0,24/-0,29

	5a	5b	9a	9b	10a	10b
N1-C1	1,341(2)	1,341(6)	1,339(3)	1,338(3)	1,342(2)	1,343(2)
N2-C1	1,331(2)	1,343(6)	1,333(2)	1,333(3)	1,331(3)	1,344(2)
N3-C1	1,339(2)	1,332(6)	1,344(2)	1,335(3)	1,345(3)	1,327(2)
Mittelwert	1,337(2)	1,339(6)	1,339(2)	1,335(3)	1,339(3)	1,338(2)
N1-C1-N2	120,0(1)	119,6(5)	120,5(2)	119,9(2)	120,4(2)	119,8(1)
N2-C1-N3	121,7(1)	121,4(5)	121,0(2)	121,0(2)	120,2(2)	121,2(1)
N3-C1-N1	118,3(1)	119,0(5)	118,5(2)	119,1(2)	119,4(2)	119,0(1)

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in  $^{\circ}$ ) für 5a, 5b, 9a, 9b, 10a und 10b.

Acetonitril-Molekülen als Solvat kristallisiert. Im Festzustand wird ein Acetonitril-Molekül über eine Wasserstoffbrücke an die Ammonium-Einheit und das zweite Acetonitril-Molekül an die Iminium-Einheit gebunden (Abb. 4). Die Stärke der N-H···N-Wasserstoffbrückenbindungen ist voneinander deutlich verschieden. So beträgt der Abstand zwischen dem "Ammonium-Wasserstoff" und dem Stickstoffatom des Acetonitrils 1,98 Å, während der entsprechende "Iminium-Wasserstoff" vom Acetonitril-Stickstoff 2,15 Å entfernt ist. Im Unterschied zum analogen Chlorid-Tetraphenylborat-Salz [10] und ähnlich wie beim Dichlorid 5a sind auch hier die H-Atome an der Guanidinium- (H3') und die H-Atome an der

Ammonium-Einheit (H4') anti-ständig zueinander angeordnet (Abb. 4). Die sperrigen Tetraphenylborat-Anionen befinden sich zu weit von den Guanidinium-Ionen entfernt, als dass spezifische Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen eine Rolle spielen könnten.

N-[3-(Dimethylammonio)propyl]-N',N',N'',N'',N''-tetramethylguanidinium-bis(tetraphenylborat) (**9b**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Tabellen 1 und 2) mit nur einem Molekül Acetonitril als Kristallsolvat. Eine Stabilisierung der Kristallstruktur findet hier genauso wie in **9a** über N-H···N-Wasserstoffbrücken statt. Das Acetonitril-Molekül ist über eine Wasserstoffbrücke ausschließlich an die

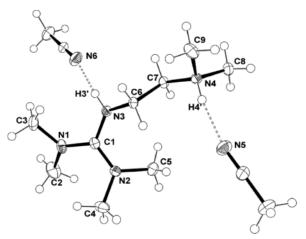


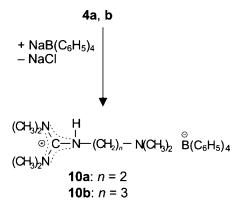
Abbildung 4. Blick auf das Dikation mit den entsprechenden N–H···N-Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linien) zu den Acetonitril-Molekülen in der Kristallstruktur von N-[2-(Dimethylammonio)ethyl]-N',N',N'',N''-tetramethylguanidinium-bis(tetraphenylborat)-Acetonitrilsolvat (**9a**).

Iminium-Einheit gebunden. Der Abstand zwischen dem "Iminium-Wasserstoff" und dem Stickstoff des Acetonitrils beträgt 2,38 Å (Abb. 5). Wechselwirkungen des H-Atoms an der Ammonium-Einheit (H4') mit dem Solvatmolekül sind nicht zu beobachten. Genauso wie beim analogen Chlorid-Tetraphenylborat-Salz [10] und Dichlorid 5b sind auch in 9b die H-Atome an der Guanidinium- (H3') und die H-Atome an der Ammonium-Einheit (H4') *anti*-ständig zueinander angeordnet (Abb. 5). Außerdem sind wie in 9a keine signifikanten Wechselwirkungen zwischen den Guanidinium- und Tetraphenylborat-Ionen zu beobachten.

Durch Umsetzung der Dichloride **5a**, **b** mit jeweils einem Äquivalent Natronlauge lassen sich die Chloride **4a**, **b** erhalten. Die Deprotonierung erfolgt somit ausschließlich am weniger basischen Stickstoffatom der Dimethylammonioalkyl-Gruppe. Die hygroskopischen, zähflüssigen Chloride **4a**, **b** lassen sich durch Anionenaustausch mit einem Äquivalent Natriumtetraphenylborat in die festen, nicht hygroskopischen Guanidinium-tetraphenylborate **10a**, **b** (Schema 3) umwandeln. Beim Umkristallisieren aus Acetonitril wurden farblose Einkristalle von **10a**, **b** erhalten, welche einer Röntgenstrukturanalysen unterzogen wurden.

N-[2-(Dimethylamino)ethyl]-N',N',N'',N''-tetramethylguanidinium-tetraphenylborat (**10a**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Tabelle 3).

Abbildung 5. Das Dikation mit der entsprechenden N–H···N-Wasserstoffbrücke (gestrichelte Linie) zum Acetonitril in der Kristallstruktur von N-[3-(Dimethylammonio)propyl]-N',N',N'',N''', eteramethylguanidinium-bis(tetraphenylborat)-Acetonitrilsolvat (**9b**).



Schema 3. Guanidinium-tetraphenylborate **10a**, **b** aus Guanidinium-chloriden **4a**, **b** und Natriumtetraphenylborat.

Die C-N-Bindungslängen in der Guanidinium-Funktion und die N-C-N-Winkel (siehe Tabelle 2) sind gut vergleichbar mit denen, die für die dikationischen Verbindungen **5a**, **9a** und Guanidiniumhydrogencarbonate [9] gefunden wurden. Im Unterschied dazu fehlen jedoch in **10a** Wasserstoffbrückenbindungen intermolekularer oder intramolekularer Art. Im Vergleich zu den dikationischen Salzen **5a**, **b** ist allerdings die Verdrillung der N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Substituenten gegen die zentrale CN<sub>3</sub>-Einheit noch stärker ausgeprägt. Dies hat zur Folge, dass das

Tabelle 3. Kristallographische Daten für 10a, 10b und 12a.

	10a	10b	12a
Empirische Formel	C <sub>33</sub> H <sub>43</sub> BN <sub>4</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>45</sub> BN <sub>4</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>43</sub> BN <sub>4</sub> O
Molare Masse	506,52	520,55	534,53
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	$0.20 \times 0.16 \times 0.14$	$0.17 \times 0.14 \times 0.12$	$0.22 \times 0.19 \times 0.17$
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	P2 <sub>1</sub> (Nr. 4)	P1 (Nr. 1)
a [Å]	10,2684(3)	9,3591(2)	10,1663(3)
<i>b</i> [Å]	18,5696(8)	15,6676(6)	11,2017(4)
c [Å]	15,4477(5)	11,0847(4)	14,5409(6)
α [°]	90	90	67,745(1)
β [°]	92,348(2)	113,373(1)	89,789(2)
γ[°]	90	90	85,877(1)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2943,1(2)	1492,02(8)	1528,1(1)
Z	4	2	2
$\rho_{\rm ber}  [\rm g  cm^{-3}]$	1,14	1,16	1,16
$\mu \text{ [mm}^{-1}$ ]	0,1	0,1	0,1
F(000) [e]	1096	564	576
θ-Bereich [°]	2,64-28,25	2,00-28,30	1,98-28,21
Index-Bereich	$h: \pm 13; k: \pm 24; l: \pm 20$	$h: \pm 12; k: \pm 20; l: \pm 14$	$h: \pm 13; k: \pm 14; l: \pm 19$
Gemessene Reflexe	12 213	8055	13 412
Symmetrieunabhängige Reflexe	7205	7180	12 891
$R_{ m int}/R_{\sigma}$	0,0653/0,0597	0,0110/0,0296	0,0125/0,0448
Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$	6632	6761	11 606
Verfeinerte Parameter	353	362	734
$R_1/wR_2$ für Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$	0,0540/0,0758	0,0317/0,0739	0,0414/0,0911
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0,0663/0,0882	0,0356/0,0763	0,0503/0,0995
x-Parameter (Flack)	<u>.</u>	0,2(3)	0,0(10)
GooF an F <sup>2</sup>	1,036	1,029	1,016
$\Delta  ho_{\rm fin}  ({ m max/min})  [{ m e  \AA^{-3}}]$	0,33/-0,31	0,19/-0,19	0.36/-0.31

Wasserstoffatom (H3') und die Dimethylaminoethyl-Gruppe im kristallinen Zustand räumlich weitestgehend voneinander weg orientiert sind (Abb. 6). Die Tetraphenylborat-Anionen selbst gehen keine Wechselwirkungen mit den Guanidinium-Ionen ein und dienen hier nur zum Ladungsausgleich.

N-[3-(Dimethylamino)propyl]-N',N',N'',N''-tetramethylguanidinium-tetraphenylborat (10b) kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub> (Tabellen 2 und 3). Im Unterschied zur Verbindung 10a kann in 10b das "Iminium-Wasserstoffatom" (H3') eine intramolekulare N-H···N-Wasserstoffbrückenbindung zur terminalen Dimethylamino-Gruppe des Dimethylaminopropyl-Substituenten in Form eines Sechsrings ausbilden (Abb. 7). Der Abstand zwischen dem entsprechenden Stickstoff- und Wasserstoffatom beträgt 1,97 Å und zeugt von starken Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen innerhalb des Guanidinium-Ions. Offenbar spielt die Kettenlänge des Dimethylaminoalkyl-Substituenten eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung von

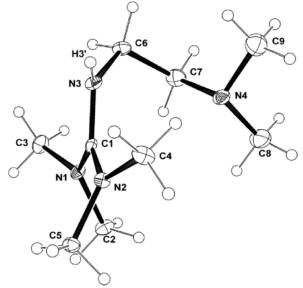


Abbildung 6. Ansicht auf das Kation in der Kristallstruktur von N-[2-(Dimethylamino)ethyl]-N',N',N'',N''-tetramethylguanidinium-tetraphenylborat (**10a**).

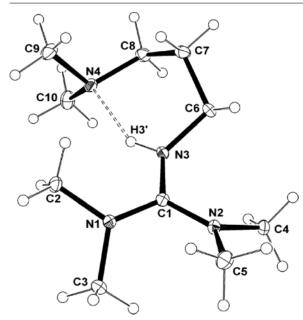


Abbildung 7. ORTEP-Plot (50%) Wahrscheinlichkeit) des Kations in der Kristallstruktur von N-[3-(Dimethylamino)propyl] - N', N', N'', N'' - tetramethylguanidinium - tetraphenylborat (10b). Die intramolekulare N-H···N-Wasserstoffbrücke ist gestrichelt hervorgehoben.

intramolekularen Wasserstoffbrücken im kristallinen Zustand. Die in **10b** auftretende Wasserstoffbrücke dürfte energetisch besonders begünstigt sein, weil durch sie ein Sechsring mit Sesselkonformation entsteht (Abb. 7). Wie zu erwarten, gehen auch in diesem Fall die Tetraphenylborat-Ionen keine Wechselwirkungen mit den Guanidinium-Ionen ein.

Die durch Hydrolyse der Guanidine **6a**, **b** entstehende Aminoalkylharnstoffe **7a**, **b** sind durchaus interessante Verbindungen. Setzt man z. B. die Verbindung **7a** mit einem Äquivalent Dimethylsulfat bei Raumtemperatur um, so entsteht unter *N*-Methylierung das quartäre Ammonium-Salz **11a** (Schema **4**).

Während *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff beim Erwärmen durch Dimethylsulfat am Sauerstoff angegriffen wird [13], tritt im Falle von **7a** die Methylierung des Carbonyl-Sauerstoffatoms nicht in Erscheinung.

Das wachsartige Salz 11a konnte durch Anionenaustausch mit Natriumtetraphenylborat in Acetonitril in das kristalline Derivat 12a übergeführt werden (Schema 4), das einer Kristallstrukturanalyse unterzogen wurde. 12a kristallisiert in der nichtzentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe P1

**11a**: 
$$X = CH_3SO_4$$
 +  $NaB(C_6H_5)_4$   
**12a**:  $X = B(C_6H_5)_4$  -  $NaCH_3SO_4$ 

Schema 4. Umwandlung des Ammonium-methylsulfats 11a in das Tetraphenylborat 12a.

mit einem Molekül Acetonitril als Kristallsolvat (Tabelle 3). In der Elementarzelle befinden sich zwei kristallographisch unterschiedliche Kationen, Tetraphenylborat-Anionen und Acetonitril-Moleküle. Die C-O-Bindungslängen innerhalb der Harnstoff-Funktion in den beiden Ammoniumionen betragen 1,232(2) bzw. 1,234(2) Å, die C-N-Abstände 1,362(2) und 1,373(2) Å bzw. 1,365(2) und 1,370(2) Å. Diese Werte sind somit gut vergleichbar mit denjenigen aus der Kristallstrukturanalyse des reinen N,N,N',N'-Tetramethylharnstoffes (d(C-O) = 1,226 Å, d(C-N))1,370 Å [14]). Sowohl die N-C-Bindungslängen (d(N-C) = 1,494(2) - 1,515(2) Å) als auch die C-N–C-Bindungswinkel zwischen  $107,7(1)-111,4(1)^{\circ}$ in den beiden N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>-Gruppen zeigen eine annähernd ideal tetraedrische Anordnung der Methylgruppen um das Stickstoff-Atom. Es ist ersichtlich, dass die Ammonium-Ionen befähigt sind, mit dem Carbonylsauerstoff eines zweiten Kations N-H···O-Wasserstoffbrücken auszubilden (Abb. 8). Die entsprechenden H···O-Abstände liegen bei 2,43 bzw. 2,52 Å und sprechen für Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen von eher mittelstarker Natur. Interessanterweise treten in 12a auch die Tetraphenylborat-Ionen mit den Kationen in Wechselwirkung. Hierbei wird zusätzlich ein C-H···O-Kontakt Anion zum Carbonyl-Sauerstoffatom der Harnstoff-Funktion ausgebildet. Mit H···O-Abständen von 2,63 und 2,70 Å ist diese Art von Wasserstoffbrücke eher als schwach einzustufen. Weiterhin C-H···N-Wasserstoffbrücken werden schwache zwischen den Acetonitril-Molekülen und den Kationen sowie den Tetraphenylborat-Ionen mit einem kürzesten H···N-Abstand von 2,68 Å festgestellt.

#### Zusammenfassung

Bei den durch Kristallstrukturanalysen untersuchten N-( $\omega$ -Dimethylammonioalkyl)-N',N',N'',N''-tetrame-

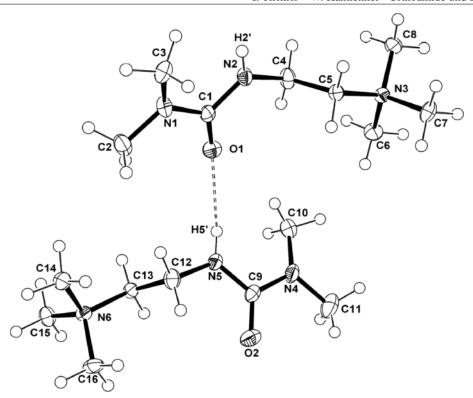


Abbildung 8. Blick auf die zwei kristallographisch unabhängigen Ammoniumionen in der Kristallstruktur von [2-(3,3-Dimethylureido)ethyl]-trimethylammonium-tetraphenylborat (12a). Die N–H···O-Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Kationen ist gestrichelt hervorgehoben.

thylguanidinium-bis-tetraphenylboraten 9a, b wurden direkten Anion-Kation-Wechselwirkungen keine festgestellt. Eine zusätzliche Stabilisierung der Struktur erfolgt durch den Einbau von Acetonitril-Solvatmolekülen in das Kristallgitter. Charakteristisch ist hierbei die Ausbildung von N-H···N-Wasserstoffbrücken. Die stark hygroskopischen Dichloride 5a, b werden beim Umkristallisieren aus Acetonitril solvatfrei (5a) oder als Monohydrat (5b) erhalten. Bei den Verbindungen erfolgt eine Stabilisierung der Kristallstrukturen hauptsächlich durch N-H···Cl- und im Falle des Hydrats (5b) durch O-H···Cl-Wasserstoffbrücken. Weiterhin wurde festgestellt, dass die H-Atome an der Guanidiniumund an der Ammonium-Einheit bevorzugt anti-ständig zueinander angeordnet sind.

Die N-( $\omega$ -Dimethylaminoalkyl)-N',N'',N'',N''-tetramethylguanidinium-tetraphenylborate **10a**, **b** kristallisieren solvatfrei. Ebenso wie bei den Bistetraphenylboraten **9a**, **b** treten auch hier keine Anion-Kation-Wechselwirkungen auf. Intramoleku-

lare N-H···N-Wasserstoffbrücken spielen nur beim 3-Dimethylaminopropyl-substituierten Guanidinium-Salz eine Rolle, weil eine stabile Sechsring-Struktur realisiert wird.

Die konformative Flexibilität der Guanidinium-Ionen im Festzustand wird daher sowohl von den vorhandenen Gegenionen als auch von Solvatmolekülen beeinflusst.

Das durch *N*-Methylierung des Aminoalkylharnstoffs **7a** und anschließenden Anionenaustausch erhaltene Ammonium-Salz **12a** nimmt eine Sonderstellung ein, denn anders als bei den hier beschriebenen Guanidinium-tetraphenylboraten treten im kristallinen **12a** Kation-Anion-Wechselwirkungen auf.

# **Experimenteller Teil**

*N-*(ω-Dimethylammonioalkyl)-*N'*,*N''*,*N'''*,*N'''*-tetramethylguanidinium-dichloride **5a**, **b**. – Allgemeine Vorschrift

Unter Ausschluss von Feuchtigkeit werden in einem 4-Liter-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter

zu 89,9 g (1,02 mol) 2-Dimethylaminoethylamin (**3a**) bzw. 104,2 g (1,02 mol) 3-Dimethylaminopropylamin (**3b**) in 250 mL trockenem Acetonitril bei  $-10\,^{\circ}$ C unter starkem Rühren 171,1 g (1,00 mol) N,N,N',N'-Tetramethylchloroform-amidiniumchlorid (**2**) in 500 mL trockenem Acetonitril langsam zugetropft. Danach wird das Kühlbad entfernt. Nach 12 h Stehen bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt. Der zurückbleibende hellgelbe Feststoff wird nochmals aus Acetonitril umkristallisiert und mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

N-[2-(Dimethylammonio)ethyl]-N',N',N'',N''-tetramethyl-guanidinium-dichlorid (5a)

Ausb.: 239,3 g (92%) **5a**; farblose Kristalle mit Schmp. 218 – 220 °C. – <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 2,97 [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,00 [s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,44 – 3,46 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3,62 – 3,64 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 39,4 (CH<sub>2</sub>), 39,5 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 43,3 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 55,9 (CH<sub>2</sub>), 161,5 (N<sub>3</sub>C<sup>+</sup>). – C<sub>9</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (259,22): ber. C 41,70, H 9,33, Cl 27,35, N 21,61; gef. C 41,57, H 9,25, Cl 27,26, N 21,49.

N-[3-(Dimethylammonio)propyl]-N',N',N'',N''-tetramethylguanidinium-dichlorid (5b)

Ausb.: 260,4 g (95%) **5b**; farblose Kristalle mit Schmp. 135 – 140 °C. – <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 2,08 – 2,13 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2,92 [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,98 [s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,20 – 3,23 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3,29 – 3,31 (t, J = 7,5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 24,7 (CH<sub>2</sub>), 39,2 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 41,6 (CH<sub>2</sub>), 42,8 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 54,9 (CH<sub>2</sub>), 161,5 (N<sub>3</sub>C<sup>+</sup>). – C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (273,25): ber. C 43,96, H 9,59, Cl 25,95, N 20,50; gef. C 43,78, H 9,39, Cl 25,82, N 20,43.

 $N-(\omega-Dimethylaminoalkyl)-N',N',N'',N''-tetramethylguani-dinium-chloride {\bf 4a}, {\bf b}$  durch Deprotonierung der  $N-(\omega-Dialkylammonio-alkyl)-N',N',N'',N''-tetramethylguanidinium-dichloride {\bf 5a}, {\bf b}$  mit Natronlauge. — Allgemeine Vorschrift

30,0 g (0,116 mol) **5a** bzw. 31,7 g (0,116 mol) **5b** werden in 50 mL Wasser gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Nach dem langsamen Zutropfen von 4,63 g NaOH (0,116 mol) in 50 mL Wasser rührt man das Reaktionsgemisch noch 30 min bei Raumtemperatur. Die wässrige Lösung wird mit Isopropylalkohol-Methylenchlorid (1:1) mehrmals ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel erhält man **4a** bzw. **4b** in Form von hellgelben, viskosen Massen. Diese werden in Acetonitril gelöst. Noch vorhandene, ungelöste anorganische Salze werden abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden **4a** bzw. **4b** mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

N-[(2-Dimethylamino)ethyl]-N',N',N'',N'''-tetramethylguanidinium-chlorid (4a)

Ausb.: 20,2 g (78%) **4a**.  $^{-1}$ H NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 2,22$  [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,57–2,59 (t, J = 5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3,04 [s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,28–3,31 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>).  $^{-13}$ C NMR (125 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 39,3$  [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 42,7 (CH<sub>2</sub>), 45,4 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 59,0 (CH<sub>2</sub>), 162,3 (N<sub>3</sub>C<sup>+</sup>).  $^{-}$ C<sub>9</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (258,79): ber. C 41,77, H 10,52, Cl 13,70, N 21,65; gef. C 41,64, H 10,61, Cl 13,47, N 21,70.

*N-[(3-Dimethylamino)propyl]-N',N',N'',N''-tetramethyl-guanidinium-chlorid (4b)* 

Ausb.: 19,7 g (72%) **4b**. - <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 1,89-1,95$  (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2,21 [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,35-2,38 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3,05 [s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,29-3,31 (t, J = 6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 27,1$  (CH<sub>2</sub>), 40,2 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 44,0 (CH<sub>2</sub>), 45,5 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 57,0 (CH<sub>2</sub>), 161,4 (N<sub>3</sub>C<sup>+</sup>). - C<sub>10</sub>H<sub>25</sub>ClN<sub>4</sub> · 3 H<sub>2</sub>O (290,83): ber. C 41,30, H 10,74, Cl 12,19, N 19,26; gef. C 41,85, H 10,38, Cl 11,97, N 19,28.

Deprotonierung der N-( $\omega$ -Dimethylammonio-alkyl)-N',N',N'',N''-tetramethylguanidinium-dichloride 5a, b mit Natronlauge. — Allgemeine Vorschrift

129,6 g (0,5 mol) **5a** bzw. 136,6 g (0,5 mol) **5b** werden in 100 mL Wasser gelöst, mit 300 mL Diethylether überschichtet und auf 0 °C abgekühlt. Nach dem langsamen Zutropfen von 40,0 g NaOH (1,0 mol) in 100 mL Wasser rührt man das Reaktionsgemisch noch 30 min bei Raumtemperatur. Die Ether-Phase wird abgetrennt, und die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 100 mL Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man eine hellgelbe Flüssigkeit, die im Ölpumpenvakuum bei ca.  $10^{-2}$  Torr über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert wird.

N-[2-(Dimethylamino)ethyl]-N',N',N",N"'-tetramethylguanidin (6a) und 3-(2-Dimethylaminoethyl)-1,1-dimethylharnstoff (7a)

Ausb.: 51,5 g (55,3%) **6a**; farblose Flüssigkeit mit Sdp. 53–56 °C/0,01 Torr;  $n_D^{20}=1,4707.$   $^{-1}H$  NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta=2,27$  [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,43–2,49 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2,65 [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,75 [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,24–3,30 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>).  $^{-13}C$  NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta=38,8$  [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 39,6 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 46,1 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 48,6 (CH<sub>2</sub>), 62,5 (CH<sub>2</sub>), 160,5 (N<sub>2</sub>C=N).  $^{-13}C$  CPH<sub>22</sub>N<sub>4</sub> (186,30): ber. C 58,02, H 11,90, N 30,07; gef. C 56,75, H 11,75, N 29,78. Die unbefriedigenden Kohlenstoffwerte bei den Elementaranalysen der Verbindungen **6a**, **b** und **7a** führen wir auf deren Hygroskopie zurück, die gekoppelt ist mit der Bereitschaft, spontan mit CO<sub>2</sub> zu reagieren.

Ausb.: 24,9 g (31,3%) **7a**; hellgelbe Flüssigkeit mit Sdp. 78 – 80 °C/0,01 Torr;  $n_{\rm D}^{20}=1,4783.$  – <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta=2,22$  [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,39 – 2,42 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2,90 [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,27 – 3,31 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5,07 (s breit, 1 H, NH). – <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta=36,8$  [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 38,3 (CH<sub>2</sub>), 45,3 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 58,6 (CH<sub>2</sub>), 158,7 (N<sub>2</sub>C=O). – C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O (159,23): ber. C 52,80, H 10,76, N 26,39; gef. C 52,16, H 10,65, N 26,08.

N-[3-(Dimethylamino)propyl]-N',N'',N'',N''-tetramethylguanidin (6b) und 3-(3-Dimethylaminopropyl)-1,1-dimethylharnstoff (<math>7b)

Ausb.: 59,7 g (59,6%) **6b**; farblose Flüssigkeit mit Sdp. 75 – 77 °C/0,01 Torr;  $n_{\rm D}^{20}=1,4716.$  – <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta=1,67-1,73$  (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2,23 [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,30 – 2,34 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2,65 [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,74 [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,12 – 3,15 (t, J=6,8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta=30,9$  (CH<sub>2</sub>), 38,8 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 39,6 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 45,7 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 47,9 (CH<sub>2</sub>), 58,4 (CH<sub>2</sub>), 160,1 (N<sub>2</sub>C=N). – C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub> (200,32): ber. C 59,96, H 12,08, N 27,97; gef. C 58,98, H 12,06, N 27,36.

Ausb.: 20,5 g (23,7%) **7b**; hellgelbe Flüssigkeit mit Sdp. 87–91 °C/0,01 Torr;  $n_D^{20}=1,4791.-{}^{1}H$  NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta=1,63-1,68$  (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2,23 [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,37–2,41 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2,86 [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,27–3,32 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5,35 (s breit, 1 H, NH).  $-{}^{13}C$  NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta=26,2$  (CH<sub>2</sub>), 36,0 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 41,5 (CH<sub>2</sub>), 45,5 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 59,4 (CH<sub>2</sub>), 159,0 (N<sub>2</sub>C=O).  $-C_8H_{19}N_{3O}$  (173,26): ber. C 55,46, H 11,05, N 24,25; gef. C 55,23, H 10,95, N 24,17.

Umwandlung der N-( $\omega$ -Dimethylammonioalkyl)-N',N',N'',N''-tetramethylguanidinium-dichloride  $\mathbf{5a}$ ,  $\mathbf{b}$  in die Bis-tetraphenylborate  $\mathbf{9a}$ ,  $\mathbf{b}$ . — Allgemeine Vorschrift

Zu 1,0 g (3,86 mmol) **5a** bzw. 1,05 g (3,86 mmol) **5b** in 10 mL Acetonitril werden unter Rühren 25 mL einer Lösung von 2,64 g (7,72 mmol) Natriumtetraphenylborat in Acetonitril gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 15 Minuten in der Siedehitze gerührt und heiß filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, und der entstandene farblose Feststoff wird aus wenig Acetonitril umkristallisiert (Lösung auf *ca.* 5 °C abkühlen). Der Feststoff wird über mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

N-[2-(Dimethylammonio)ethyl]-N',N',N'',N''-tetramethyl-guanidinium-bis(tetraphenylborat) (9a)

Ausb.: 2,35 g (73,6%) **9a**; farblose Kristalle mit Schmp.  $108-110\,^{\circ}\text{C}.\,^{-1}\text{H}$  NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta=2,68$  [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,87 [s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,12-3,15 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3,42-3,45 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5,75 (s breit, 1 H, NH), 6,84-6,89 (t, J=7 Hz, 8 H, H<sub>Ph</sub>), 6,95-7,01 (t,

J=6 Hz, 16 H,  $H_{Ph}$ ), 7,26-7,30 (m, 16 H,  $H_{Ph}$ ).  $-^{13}$ C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta=40,6$  (CH<sub>2</sub>), 41,1 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 43,6 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 59,0 (CH<sub>2</sub>), 122,0 (C<sub>Ph</sub>), 126,6-127,0 (C<sub>Ph</sub>), 136,5 (C<sub>Ph</sub>), 162,3 (N<sub>3</sub>C<sup>+</sup>), 164,2-164,6 (C<sub>Ph</sub>).  $-C_{61}H_{70}B_2N_6$  (908,87) = (C<sub>9</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>)[B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> · 2 CH<sub>3</sub>CN: ber. C 80,61, H 7,76, N 9,25; gef. C 80,35, H 7,68, N 8,71.

N-[3-(Dimethylammonio)propyl]-N',N',N'',N''-tetramethylguanidinium-bis(tetraphenylborat) (**9b**)

Ausb.: 2,6 g (80,1%) **9b**; farblose Kristalle mit Schmp. 138–140 °C. –  $^1$ H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta=1,85-1,95$  (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2,73 [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,87 [s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,92–2,95 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3,07–3,12 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5,78 (s breit, 1 H, NH), 6,85–6,91 (t, J=7 Hz, 8 H, H<sub>Ph</sub>), 6,97–7,05 (t, J=6 Hz, 16 H, H<sub>Ph</sub>), 7,28–7,32 (m, 16 H, H<sub>Ph</sub>).  $^{-13}$ C NMR (125 MHz):  $\delta=24,2$  (CH<sub>2</sub>), 39,3 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 41,6 (CH<sub>2</sub>), 43,0 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 55,0 (CH<sub>2</sub>), 121,6 (C<sub>Ph</sub>), 125,2–125,7 (C<sub>Ph</sub>), 135,6 (C<sub>Ph</sub>), 161,3 (N<sub>3</sub>C<sup>+</sup>), 163,0–164,2 (C<sub>Ph</sub>).  $^{-}$ C 82,85, H 7,91, N 6,66; gef. C 82,24, H 7,74, N 6,48.

Umwandlung der N-( $\omega$ -Dimethylamino-alkyl)-N',N',N'',N''tetramethylguanidinium-chloride **4a**, **b** in die Tetraphenylborate **10a**, **b**. – Allgemeine Vorschrift

Zu 1,0 g (4,5 mmol) **4a** bzw. 1,07 g (4,5 mmol) **4b** in 20 mL Acetonitril werden unter 1,54 g (4,5 mmol) Natriumtetraphenylborat in 10 mL Acetonitril gegeben. Nach 15 Minuten Rühren in der Siedehitze wird heiß filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, und der zurückbleibende farblose Feststoff wird aus wenig Acetonitril umkristallisiert (Lösung auf *ca.* 5 °C abkühlen). Der Feststoff wird über mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

N-[2-(Dimethylamino)ethyl]-N',N',N'',N'''-tetramethylguani-dinium-tetraphenylborat (10a)

Ausb.: 1,89 g (83,3%) **10a**; farblose Kristalle mit Schmp. 154–156 °C. – <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 2,18 [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,38–2,41 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2,88 [s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,13–3,17 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5,95 (s, 1 H, NH), 6,81–6,83 (t, J = 7 Hz, 4 H, H<sub>Ph</sub>), 6,98–7,01 (t, J = 6 Hz, 8 H, H<sub>Ph</sub>), 7,27–7,30 (m, 8 H, H<sub>Ph</sub>). – <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 38,7 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 41,6 (CH<sub>2</sub>), 43,8 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 57,4 (CH<sub>2</sub>), 121,3 (C<sub>Ph</sub>), 125,1–125,1 (C<sub>Ph</sub>), 135,2 (C<sub>Ph</sub>), 161,6 (N<sub>3</sub>C<sup>+</sup>), 162,7–163,9 (C<sub>Ph</sub>). – C<sub>33</sub>H<sub>43</sub>BN<sub>4</sub> (506,53): ber. C 78,25, H 8,56, N 11,06; gef. C 78.33, H 8,59, N 11,15.

N-[3-(Dimethylamino)propyl]-N',N',N'',N''-tetramethylguanidinium-tetraphenylborat (**10b**)

Ausb.: 1.8 g (76.9%) **10b**; farblose Kristalle mit Schmp.  $140-142 \,^{\circ}\text{C}$ .  $^{-1}\text{H}$  NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN):

δ = 1,91-1,96 (q, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2,21 [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,43-2,48 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2,84 [s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,25-3,28 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5,87 (s, 1 H, NH), 6,88-6,93 (t, J = 7 Hz, 4 H, H<sub>Ph</sub>), 6,99-7,08 (t, J = 6 Hz, 8 H, H<sub>Ph</sub>), 7,28-7,34 (m, 8 H, H<sub>Ph</sub>). -  $^{13}$ C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 24,2 (CH<sub>2</sub>), 38,8 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 44,4 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 46,0 (CH<sub>2</sub>), 58,5 (CH<sub>2</sub>), 121,4 (C<sub>Ph</sub>), 125,2-125,9 (C<sub>Ph</sub>), 135,4 (C<sub>Ph</sub>), 161,1 (N<sub>3</sub>C<sup>+</sup>), 162,9-164,0 (C<sub>Ph</sub>). - C<sub>3</sub>4H<sub>4</sub>5BN<sub>4</sub> (520,56): ber. C 78,45, H 8,71, N 10,76; gef. C 77,96, H 8,61, N 11,11.

# [2-(3,3-Dimethylureido)ethyl]-trimethylammoniummethylsulfat (11a)

Zu 3,25 g (20,4 mmol) **7a** in 20 mL Acetonitril werden unter Rühren 2,57 g (20,5 mmol) Dimethylsulfat bei Raumtemperatur getropft. Nach zweistündigem Rühren wird das Lösungsmittel entfernt. Der zurückbleibende schwach gelbe, wachsartige Feststoff wird mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausb.: 5,65 g (97,1%) **11a** mit Schmp. 91 – 93 °C. –  $^{1}$ H NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 2,90 [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,20 [s, 9 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 3,43 – 3,47 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3,63 – 3,66 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3,75 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>). –  $^{13}$ C NMR (125 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 33,9 (CH<sub>2</sub>), 34,9 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 52,5 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 54,5 (CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>), 64,3 (CH<sub>2</sub>), 158,9 (C=O). – C<sub>9</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S (285,36): ber. C 37,88, H 8,12, N 14,73, S 11,24; gef. C 37,59, H 7,95, N 14,58, S 11,15.

Sicherheitshinweis: Dimethylsulfat ist hochgiftig, karzinogen und ätzend. Mit der Verbindung darf nur in einem gut ziehenden Abzug gearbeitet werden. Dabei sind Schutzbrille und spezielle Schutzhandschuhe zu tragen.

# [2-(3,3-Dimethylureido)ethyl]-trimethylammoniumtetraphenylborat (12a)

Zu 1,17 g (4,1 mmol) **11a** in 10 mL Acetonitril werden unter Rühren 1,4 g (4,1 mmol) Natriumtetraphenylborat in 10 mL Acetonitril gegeben. Man rührt 15 Minuten in der Siedehitze und filtriert heiß. Das Lösungsmittel wird entfernt, und der zurückbleibende farblose Feststoff wird aus wenig Acetonitril umkristallisiert (Lösung auf *ca.* 5 °C abkühlen). Der Feststoff wird über mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausb.: 1,73 g (85,6%) **12a**; farblose Kristalle mit Schmp. 157 °C.  $^{-1}$ H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 2,87$  [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,17 [s, 9 H, N(CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup><sub>3</sub>], 3,48 – 3,51 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3,65 – 3,69 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5,45 (s, 1 H, NH), 6,85 – 6,90 (t, J = 7 Hz, 4 H, H<sub>Ph</sub>), 6,99 – 7,05 (t, J = 6 Hz, 8 H, H<sub>Ph</sub>), 7,28 – 7,33 (m, 8 H, H<sub>Ph</sub>).  $^{-13}$ C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 34,3$  (CH<sub>2</sub>), 35,2 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 52,8 [N(CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup><sub>3</sub>], 64,6 (CH<sub>2</sub>), 121,5 (C<sub>Ph</sub>), 125,3 (C<sub>Ph</sub>), 135,4

(C<sub>Ph</sub>), 157,8 (C=O), 163,1 – 163,9 (C<sub>Ph</sub>). –  $C_{32}H_{40}BN_3O$  (493,49): ber. C 77,88, H 8,17, N 8,51; gef. C 77,56, H 7,55, N 8,38.

## Röntgenographische Untersuchungen

Von den farblosen Einkristallen wurden für die Röntgenstruktur-Untersuchungen unter dem Mikroskop geeignete Exemplare ausgesucht und auf Glasfäden montiert. Die Intensitätsdaten wurden mit einem Kappa-CCD-Diffraktometer (Bruker-Nonius) bei 100 K im Stickstoff-Strom vermessen (Mo $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \,\text{Å}$ ). Die Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisationseffekte korrigiert. Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe von Direkten Methoden (SHELXS-97 [15]). Die Verfeinerung der Daten wurden ohne Einschränkungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit der vollen Matrix durchgeführt (SHELXL-97 [15]). Die Temperaturfaktoren aller Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Atomlagen der an Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden (außer für 12a) aus Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und frei verfeinert. Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Im Falle von 12a wurden die Daten mit dem Programm PLATON [16] auf das Vorhanden von höherer Symmetrie (ADDSYM) geprüft. Hierbei konnten keine Symmetrieelemente gefunden werden, und es bestätigte sich die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe P1. Die Resultate der Kristallstrukturanalysen befinden sich in den Tabellen 1 und 3. Zur Anfertigung der Strukturbilder dienten die Programme DIAMOND [17] und ORTEP-III [18].

CCDC 865238 (**5a**), 865237 (**5b**), 822193 (**9a**), 822196 (**9b**), 822194 (**10a**), 822197 (**10b**) und 822195 (**12a**) 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) und Herrn Dr. W. Frey (Institut für Organische 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] Orthoamides and Iminium Salts LXXVIII: K. Drandarov, W. Kantlehner, *Synthesis* **2012**, in press.
- [2] D. M. D'Alessandro, B. Smit, J. R. Long, Angew. Chem. 2010, 122, 6194–6219; Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 6058–6082.
- [3] C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, Angew. Chem. 2010, 122, 6392-6395; Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 6254-6257.
- [4] C. M. Mömming, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* 2009, 121, 6770–6773; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 6643–6646.
- [5] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* 2007, 2975–2992.
- [6] I. Tiritiris, W. Kantlehner, *Z. Naturforsch.* **2011**, *66b*, 164–176 und dort zitierte Literatur.
- [7] R. Haase, T. Beschnitt, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chim. Acta* 2011, 374, 546 557.
- [8] S. Herres-Pawlis, P. Verma, R. Haase, P. Kang, C. T. Lyons, E. C. Wasinger, U. Flörke, G. Henkel, T. D. P. Stack, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 1154–1169.
- [9] I. Tiritiris, J. Mezger, E. V. Stoyanov, W. Kantlehner, Z. Naturforsch. 2011, 66b, 407 – 418.
- [10] I. Tiritiris, F. Lissner, Th. Schleid, W. Kantlehner, Z. Naturforsch. 2010, 65b, 907 – 915.
- [11] a) H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, Angew. Chem. 1960, 72, 836-945; b) H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, Chem. Ber. 1964, 97, 1232-1245; c) W. Kantlehner, U. Greiner, Synthesis 1979, 339-341; d) W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, Synthesis 1983, 904-905; e) W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen,

- Liebigs Ann. Chem. 1984, 108–126; f) W. Kantlehner, U. Greiner, Liebigs Ann. Chem. 1990, 965–973; g) W. Kantlehner, J. Mezger, R. Kreß, H. Hartmann, T. Moschny, I. Tiritiris, B. Iliev, O. Scherr, G. Ziegler, B. Souley, W. Frey, I. C. Ivanov, M. G. Bogdanov, U. Jäger, G. Dospil, T. Viefhaus, Z. Naturforsch. 2010, 65b, 873–906.
- [12] Kristallstruktur: I. Tiritiris, W. Kantlehner, Z. Kristallogr. NCS 2008, 223, 345 346.
- [13] H. Bredereck, F. Effenberger, H. P. Beyerlin, *Chem. Ber.* 1964, 97, 1834–1838.
- [14] C. S. Frampton, K. E. B. Parkes, Acta Crystallogr. 1996, C52, 3246-3248.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXS/L-97, Programs for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Göttingen 1997. Siehe auch: G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. 1990, A46, 467-473; ibid. 2008, A64, 112-122.
- [16] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht (The Netherlands) 2000. See also: A. L. Spek, J. Appl. Crystallogr. 2009, D65, 148–155.
- [17] K. Brandenburg, DIAMOND (version 2.1d), Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact – K. Brandenburg & H. Putz GbR, Bonn (Germany) 2000.
- [18] C. K. Johnson, M. N. Burnett, ORTEP-III (version 1.0.2), Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, 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. See also: L. J. Farrugia, J. Appl. Crystallogr. 1997, 30, 565.