

methylester unter den angegebenen Bedingungen ein entsprechendes *Anlagerungsprodukt* vom Schmp. 187–188°,

$C_{22}H_{26}N_2O_{10}$  (478.4) Ber. C 55.23 H 5.48 N 5.86 Gef. C 55.21 H 5.52 N 6.02  
der *Dimethylester XXIII* des Additionsproduktes aus 1.6-Diphenyl-hexatrien und Maleinsäure-anhydrid<sup>14)</sup> ein solches vom Schmp. 223–224°

$C_{28}H_{30}N_2O_8$  (522.5) Ber. C 64.35 H 5.79 Gef. C 64.15, 64.19 H 5.80, 5.85  
neben einem öligen Produkt, das nicht näher untersucht wurde.

*1-Hydroperoxy-tetralin (XII) und Pyridin:* Bei 3stdg. Kochen von XII mit Pyridin erhält man nach dem Abdampfen des Pyridins i. Vak. ein schwach gelb gefärbtes Öl, das sich durch seinen charakteristischen Geruch und durch seine Überführung in ein *Oxim*<sup>15)</sup> vom Schmp. 103° als *α-Tetralon (XIII)* erweist.

Zu dem gleichen Keton gelangt man auch bei der Behandlung von XII

- a) mit Piperidin in der Kälte
- b) mit Dimethylanilin durch 3stdg. Kochen.

<sup>14)</sup> E. H. FARMER und F. L. WARREN, J. chem. Soc. [London] 1929, 897.

<sup>15)</sup> F. STRAUS und A. ROHRBACHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 40 [1921].

## HELLMUT BREDERECK, RUDOLF GOMPPER, KURT KLEMM und HEINZ REMPFER

Formamid-Reaktionen, XIV<sup>1a)</sup>

### Reaktionen von Säureamid-Acylohalogenid-Adduktes: Darstellung substituierter Amidine und Amidrazone

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Eingegangen am 8. Dezember 1958)

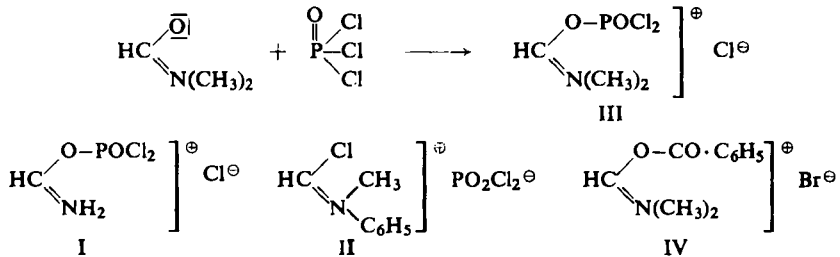
Die Struktur des kristallin erhaltenen Dimethylformamid-Phosphoroxychlorid-Adduktes wird erörtert. *N,N*-Disubstituierte Amide geben mit Phosphoroxychlorid und Aminen *N,N,N'*-trisubstituierte Amidine. Die Umsetzung des Dimethylformamid-Phosphoroxychlorid-Adduktes mit Hydrazinen führt zu den bisher unbekanntenen Formyl-formamidrazonen. Durch Umsetzung von Formaniliden mit Alkylierungsmitteln entstehen *N,N'*-disubstituierte Formamidine.

Wir haben kürzlich über die Synthese des Tris-formylamino-methans durch Umsetzung von Formamid sowohl mit Alkylierungs- als auch Acylierungsmitteln berichtet<sup>1b)</sup>. Als Acylierungsmittel haben wir Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Chlorameisensäureester, Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid und Sulfurylchlorid verwendet. Dabei nahmen wir primär die Bildung eines Adduktes aus Formamid und

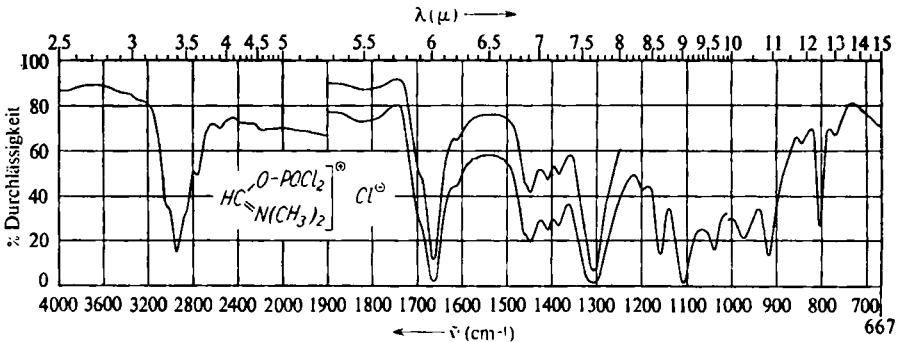
<sup>1)</sup> a) XIII. Mittel.: H. BREDERECK, R. GOMPPER und D. HAYER, Chem. Ber. 92, 338 [1959];  
b) XII. Mittel.: H. BREDERECK, R. GOMPPER, H. REMPFER, K. KLEMM und H. KECK, ebenda 92, 329 [1959].

Acylchlorid an. Das mit Phosphoroxchlorid entstehende Addukt haben wir gemäß I formuliert. Wir haben nunmehr versucht, die Struktur des Adduktes I am Beispiel des Dimethylformamid-Phosphoroxchlorid-Adduktes aufzuklären. Die Beschäftigung mit diesem Addukt führte uns zu einigen neuen Synthesen, von denen wir in der vorliegenden Arbeit Synthesen trisubstituierter Amidine und trisubstituierter Amidrazone beschreiben.

Durch Einwirkung eines äquimolaren Gemisches von Methyl-phenyl-formamid (= Methylformanilid) bzw. Dimethylformamid und  $\text{POCl}_3$  auf aromatische, heterocyclische und aktivierte Äthylenverbindungen erhält man nach der bekannten Vilsmeier-Haack-Synthese Aldehyde. Dabei nahm man zunächst die Bildung eines Amid- $\text{POCl}_3$ -Adduktes an, für das A. LORENZ und R. WIZINGER<sup>2)</sup> die Formulierung II vorgeschlagen haben. Es gelang uns nunmehr, aus der ätherischen Lösung der Komponenten das Dimethylformamid- $\text{POCl}_3$ -Addukt bei sehr vorsichtigem Arbeiten in kristalliner Form zu erhalten. Dieses Addukt besteht auf Grund der nach der Hydrolyse vorgenommenen Phosphat- und Halogen-Bestimmung aus je 1 Mol.  $\text{POCl}_3$  und Dimethylformamid. Damit ist die von verschiedenen Autoren<sup>3)</sup> geäußerte Ansicht über die Zusammensetzung experimentell bestätigt worden. Die Komplexbildung formulieren wir wie folgt:



Um unsere Annahme über die Konstitution des Adduktes gemäß III zu stützen, haben wir zunächst das IR-Spektrum aufgenommen. Aus ihm läßt sich die Struktur III



IR-Spektrum des Dimethylformamid-Phosphoroxchlorid-Adduktes (III) (kapillar)

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 28, 600 [1945].

<sup>3)</sup> E. CAMPAIGNE und W. L. ARCHER, Org. Syntheses 33, 27 [1953]; G. F. SMITH, J. chem. Soc. [London] 1954, 3842; R. N. SILVERSTEIN, E. E. RYSKIEWICZ, C. WILLERT und R. C. KOCHER, J. org. Chemistry 20, 668 [1955].

mit großer Wahrscheinlichkeit ableiten, wenn auch die Imidchloridstruktur II nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

Die im Addukt III bei 1663/cm auftretende Bande (vgl. die Abbild.) ist im Vergleich zu der C=O-Valenzschwingung des Dimethylformamids ca. 15/cm in Richtung kleinerer und die für POCl<sub>3</sub> charakteristische P=O-Bande ca. 11/cm in Richtung höherer Frequenzen verschoben<sup>4)</sup>. Diese Verschiebung entspricht derjenigen, die man beim Übergang vom Dimethylformamid zu der Verbindung III erwarten würde, in der formal die C=O-Gruppe durch eine C=N-Gruppe ersetzt ist. Gestützt wird diese Annahme durch ähnliche Befunde<sup>5)</sup> bei den IR-Spektren der Borfluoridaddukte von Carbonsäureamiden, die sich wesentlich von denen der Carboxamidiumsalsen unterscheiden (im ersten Fall geringe, im zweiten starke Frequenzverschiebung). Die im Dimethylformamid bei 1260 und 866/cm auftretenden Banden fehlen im Addukt. Demgegenüber treten neue bei 1160, 1039, 972, 805 und 769/cm auf. Von diesen liegen diejenigen bei 1160 und 1039/cm im Bereich der P-O-C-Bande<sup>4)</sup>. Im IR-Spektrum des Diphenylphosphorylchlorids liegen die P-O-C-Banden bei 1012 und 1025/cm sowie 1158 und 1178/cm. Diesen entsprechen die Banden 1039 und 1160/cm unseres Adduktes. Die Tatsache, daß es sich bei den Banden 1160 und 1039/cm um neu auftretende und im Bereich einer P-O-C-Bande liegende Banden handelt, scheint uns ein entscheidendes Argument für die Struktur III des Adduktes zu sein.

Für die Struktur III spricht weiter, daß das Addukt bei Raumtemperatur entsteht. Eine Imidchloridbildung gemäß II, die die Eliminierung des Sauerstoffs voraussetzt, findet normalerweise erst bei höherer Temperatur und mit starken Halogenierungsmitteln, z. B. PCl<sub>5</sub>, statt.

Dimethylformamid bildet mit Benzoylbromid unter den gleichen Bedingungen wie mit POCl<sub>3</sub> ein kristallines Addukt, dem H. K. HALL<sup>6)</sup> auf Grund der Hydrolyse und Ammonolyse die Struktur IV zuschreibt.

Zusammenfassend scheint uns die Formulierung des Dimethylformamid-Phosphoroxychlorid-Adduktes im Sinne der Struktur III weitgehend gesichert.

#### UMSETZUNG DES DIMETHYLFORMAMID-PHOSPHOROXYCHLORID-ADDUKTES MIT AMINEN

Läßt man auf eine äther. Suspension des Adduktes III eine Lösung von Anilin in Äther einwirken, so erhält man ein Hydrochlorid, dessen freie Base auf Grund von Analyse und Molekulargewichtsbestimmung das *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidin darstellt. Die Isolierung des Adduktes III ist nicht notwendig: Es genügt, die Benzol-Lösung des Dimethylformamids tropfenweise mit Phosphoroxychlorid in Benzol zu versetzen und nach kurzer Zeit das ebenfalls in Benzol gelöste Anilin zuzugeben.

Diese Amidinsynthese haben wir auch mit folgenden anderen primären Aminen durchgeführt: *p*-Toluidin,  $\alpha$ -Naphthylamin, Benzylamin,  $\beta$ -Phenäthylamin, Cyclohexylamin und *n*-Butylamin. Des weiteren beschränkt sich die Synthese nicht auf die Verwendung von Dimethylformamid, sie kann auch bei etwas erhöhter Temperatur (60–70°) mit höheren *N*-disubstituierten Säureamiden durchgeführt werden. Um die allgemeine Anwendungsmöglichkeit bei höheren Amiden zu zeigen, setzten wir die *N,N*-Dimethyl-Verbindungen des Acetamids, Caprinamids und Benzamids mit

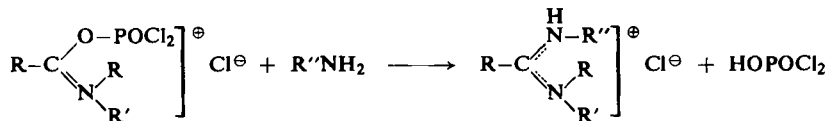
<sup>4)</sup> S. A. WEISSBERGER, *Physical Methods of Organic Chemistry* 9, 564 ff. [1956]; Interscience Publishers, Inc., New York.

<sup>5)</sup> Unveröffentlichte Arbeiten von R. GOMPPER und P. ALTREUTHER.

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. 78, 2717 [1956].

Anilin um. Schließlich kann man auch noch die Substituenten der Aminogruppe variieren. Als Beispiel hierfür haben wir Methylformanilid eingesetzt.

Damit liegt eine allgemein anwendbare Synthese von *N,N,N'*-trisubstituierten Amidinen aus *N,N*-disubstituierten Säureamiden, Phosphoroxchlorid und primären Aminen vor, die sich wie folgt formulieren läßt:



Eine größere Zahl von Versuchen führten wir aus, um die optimale Amidin-Ausbeute zu ermitteln. Bei einem konstanten Mol.-Verhältnis von Dimethylformamid (0.25 Mol) zu Phosphoroxchlorid (0.125 Mol) wie 2:1 wurden in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Anilin die in Tab. 1 aufgeführten Ausbeuten an *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidin-hydrochlorid erhalten. Da es sich um die umkristallisierten Hydrochloride handelt, liegen die wirklich entstandenen Amidin-Mengen noch höher.

Tab. 1. Ausbeuten an *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidin-hydrochlorid

Anilin in Mol	Anilin	Ausbeute in % berechnet auf:	
		Phosphoroxchlorid	Dimethylformamid
0.08	60.6	39.2	19.6
0.125	68.0	67.8	34.0
0.145	69.3	80.5	40.3
0.161	75.8	98.0	49.0
0.180	86.2	123.6	62.1
0.215	75.8	130.3	65.4
0.250	66.5	132.8	66.3

Bei dieser Aufstellung überraschen die auf die eingesetzten Phosphoroxchlorid-Mengen berechneten Ausbeuten von über 100% (bis 132.8%). Die Erklärung ergibt sich aus der Annahme, daß die nach Zerlegung des Komplexes mit Anilin entstehende Dichlorphosphorsäure bzw. deren Kondensationsprodukte nochmals mit dem Dimethylformamid unter Komplexbildung reagieren und das im Überschuß vorliegende Anilin in das Amidin überführen. Den Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung erbrachten wir dadurch, daß wir mit dem hydratisierten Phosphoroxchlorid eine Amidin-Ausbeute von 76% erhielten.

Die günstigste Amidin-Ausbeute liegt bei einem Mol.-Verhältnis von Anilin : Phosphoroxchlorid : Dimethylformamid wie 1:1.2:3. Bei diesem Verhältnis betrug die Ausbeute an reinem destilliertem *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidin 85% (bezogen auf Anilin). Die hohe Ausbeute zeigt, daß keine Bildung von Dichlorphosphorsäure-anilid aus Anilin und Phosphoroxchlorid erfolgt, was auf die geringe Dissoziationsneigung des Adduktes III hinweist. Bei den übrigen Amidinen betrug die Ausbeuten 60–80%.

Nach Abschluß unserer Untersuchungen erhielten wir Kenntnis von einer belgischen Patentschrift<sup>7)</sup>, in der die Umsetzung von Dialkylamiden mit primären aromatischen Aminen zu Amidinen in Gegenwart dehydratisierender Mittel beschrieben ist. Zu den gleichen Ver-

<sup>7)</sup> Belg. Pat. 540 870 [1955].

bindungen führt auch die Umsetzung von Dimethylformamid mit Isocyanaten in Gegenwart saurer Kondensationsmittel<sup>8)</sup>.

Die glatt verlaufende Amidinsynthese schien zunächst unvereinbar mit den Angaben von HALL<sup>6)</sup>, daß bei der Umsetzung des Dimethylformamid-Benzoylbromid-Adduktes mit Anilin in Acetonitril quantitativ Benzanilid entsteht, d. h. lediglich eine Reaktion zwischen Benzoylbromid und Anilin erfolgt. Es zeigte sich aber, daß die Bildung des Benzanilids nicht der wirklichen Reaktion des Adduktes mit Anilin entspricht. In Tab. 2 sind die Ergebnisse von Umsetzungen des Adduktes bzw. seiner Komponenten (Dimethylformamid und Benzoylbromid) mit Anilin in absol. Äther bzw. Benzol wiedergegeben.

Tab. 2. Ausbeuten bei der Umsetzung des Dimethylformamid-Benzoylbromid-Adduktes mit Anilin

Mol.-Verhältnis Dimethylformamid: Benzoylbromid	Reaktions- medium	Ausbeuten in % an:	
		<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> - phenyl-formamidin	Benzanilid
1:1	absol. Äther	26.5	26.0
2:1	absol. Benzol	32.4	19.5
3:1	absol. Benzol	45.0	4.0

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß man auch Amidin erhalten kann, und zwar ist die Ausbeute an Amidin und Benzanilid von dem Mol.-Verhältnis Dimethylformamid: Benzoylbromid abhängig. Es zeigt sich also, daß in der Tat das Addukt eine gewisse Neigung zum Zerfall in die Komponenten besitzt. Bei einem Überschuß an Dimethylformamid ist der Zerfall zurückgedrängt, d. h., die Benzanilid-Ausbeute ist nur noch sehr gering. In überschüssigem Acetonitril muß man einen weitgehenden Zerfall des Adduktes in die Komponenten oder ein nur lockeres Addukt annehmen.

Das unterschiedliche Verhalten des Phosphoroxchlorid- und Benzoylbromid-Adduktes muß auf eine verschiedene Zerfallsneigung und damit eine unterschiedliche Stabilität zurückgeführt werden. Die gleiche Feststellung läßt sich auch aus den Bindungsenergien ableiten.

Wenn auch die thermochemisch ermittelten Bindungsenergien nicht mit der Bindungsfestigkeit gleichgesetzt werden dürfen, so lassen sich doch qualitativ Aussagen über die Bildungstendenz einer Verbindung machen. Tab. 3 zeigt die Bindungsenergien für einige  $P-X$ -<sup>9)</sup> (in Verbindungen mit einer  $P=O$ -Bindung) bzw.  $C-X$ -Bindungen<sup>10)</sup>.

Tab. 3. Bindungsenergien einiger  $P-X$ - bzw.  $C-X$ -Bindungen

Bindung	mittlere Bindungs- energie in kcal/Mol	Bindung	mittlere Bindungs- energie in kcal/Mol
P—O	115.0	C—O	79.0
P—Cl	80.0	C—Br	66.5
P—OR	102.5	C—Cl	78.0

<sup>8)</sup> Dtsch. Bundes-Pat. Anmeldg. F 13 304 [1953], FARBENFABRIKEN BAYER AG.

<sup>9)</sup> E. NEALE und L. T. D. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] 1956, 422.

<sup>10)</sup> K. FITZER, J. Amer. chem. Soc. 70, 2140 [1948]; H. A. SKINNER, Trans. Faraday Soc. 41, 645 [1945].

Zur Bildung der beiden Addukte wird eine P— bzw. C—Halogen-Bindung gesprengt und eine P—O- bzw. C—O-Bindung gebildet. Die Energiedifferenz zwischen der P—Cl- und P—O-Bindung beträgt 35 kcal, die zwischen der C—Br- und C—O-Bindung nur 12.5 kcal. Dieser Unterschied bedingt die größere Stabilität und damit geringere Zerfallsneigung des Phosphoroxychlorid-Adduktes gegenüber dem Benzoylbromid-Addukt. Die größere Stabilität des Phosphoroxychlorid-Adduktes ist auch der Grund, daß es als solches, z. B. mit Aminen zu Amidinen, reagiert und nicht wie das Benzoylbromid-Addukt mehr oder weniger in seine Komponenten zerfällt.

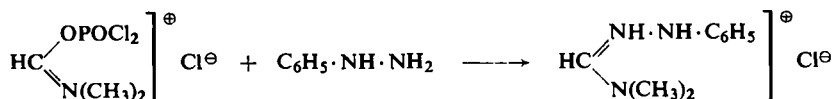
Die obigen Daten machen ferner verständlich, daß aus Dimethylformamid und Acetyl- bzw. Benzoylchlorid kein festes Addukt mehr isolierbar ist<sup>6)</sup>.

#### UMSETZUNG DES DIMETHYLFORMAMID-PHOSPHOROXYCHLORID-ADDUKTES MIT HYDRAZINVERBINDUNGEN

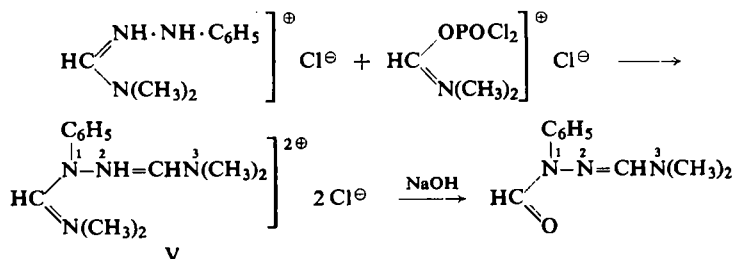
An Stelle von Aminen haben wir auch Hydrazine mit unserem Addukt umgesetzt. Wir gelangten so zu der Klasse der bisher unbekanntenen Formyl-formamidrazone.

Wir stellten mit Phenylhydrazin das *N*<sup>3</sup>.*N*<sup>3</sup>-Dimethyl-*N*<sup>1</sup>-phenyl-*N*<sup>1</sup>-formylformamidrazon und mit Benzylhydrazin das *N*<sup>3</sup>.*N*<sup>3</sup>-Dimethyl-*N*<sup>1</sup>-benzyl-*N*<sup>1</sup>-formylformamidrazon her. Die Ausbeute betrug 52 bzw. 68%. Die Reaktion läßt sich in zwei Teilreaktionen zerlegen:

##### 1. Bildung des Formamidrazons



##### 2. Bildung des Formyl-formamidrazons

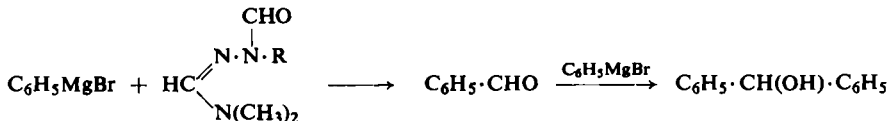


Die Teilreaktion 1 entspricht der Bildung des Amidins aus Aminen (s. o.). In der Reaktion 2 reagiert das Formamidrazon wie ein sek. Amin mit noch unverändertem Phosphoroxychlorid-Addukt zum Zwischenprodukt V, wobei an Stelle des Cl möglicherweise PO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Anion vorliegt. Dieses Zwischenprodukt V ist gleichzeitig ein Amidrazoniumsalz (protoniert am N<sup>2</sup>) und Amidiniumsalz. Der Formamidiniumrest am N<sup>1</sup> ist durch die positive Ladung am N<sup>2</sup> in seiner Mesomerie stark gestört und erleidet durch Alkali eine sofortige Hydrolyse zur Formylverbindung.

Setzt man *N*-Methyl-*N*-phenyl-hydrazin für die Umsetzung ein, so bleibt die Reaktion infolge Fehlens der NH-Gruppe auf der Stufe des Formamidrazons stehen, und man erhält das *N*<sup>1</sup>.*N*<sup>3</sup>.*N*<sup>3</sup>-Trimethyl-*N*<sup>1</sup>-phenyl-formamidrazon. Durch Umsetzung der Dimethylamide der Propionsäure, Isobuttersäure und Phenylelessigsäure mit *N*-

Methyl-phenylhydrazin waren vor einigen Jahren Amidrazone der genannten Säuren hergestellt worden<sup>11)</sup>.

Die Formylgruppe in den Formyl-formamidrazonen ließ sich durch Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid nachweisen. Hierbei entstand unter Abspaltung der Formylgruppe im wesentlichen Benzaldehyd neben wenig Benzhydrol.



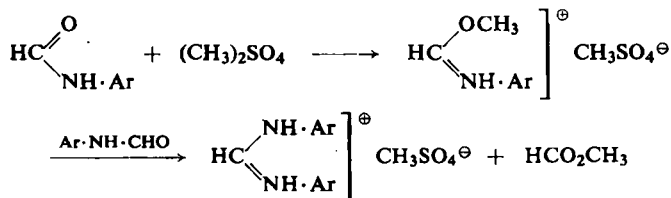
Als Beweis dafür, daß Phenylmagnesiumbromid mit der Formylgruppe reagiert hat, sei darauf hingewiesen, daß *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidin bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid nur Spuren von Benzaldehyd liefert.

Im Anschluß an die Darstellung der trisubstituierten Amidine (s. o.) berichten wir noch über eine Methode zur Herstellung disubstituierter Formamidine.

Aus Formamid und Alkylierungsmitteln erhielten wir je nach den eingesetzten Molmengen und den gewählten Temperaturen entweder Formamidin (als Salz) oder Tris-formylamino-methan<sup>1b)</sup>. Wir prüften nunmehr, wie sich substituierte Formamide gegenüber Alkylierungsmitteln verhalten.

Mono- und Dimethylformamid werden von Alkylierungsmitteln (außer von tert. Oxoniumsalzen) nicht angegriffen. Anders als Methylformamid verhält sich jedoch Phenylformamid (= Formanilid). Mit Dimethylsulfat in Benzol erhält man in guter Ausbeute das methylschwefelsaure Salz des *N,N'*-Diphenyl-formamidins. An Stelle von Formanilid setzten wir auch *p*-Formtoluidid, *p*-Formanisidid und *p*-Formnitranilid ein, als Alkylierungsmittel statt Dimethylsulfat auch Benzolsulfonsäure-methylester und -isopropylester. In allen Fällen erhielten wir die Salze der entsprechend substituierten *N,N'*-Diphenyl-formamidine. Die Verbindungen selbst sind bereits lange bekannt. Sie lassen sich u. a. durch Kondensation des Formarylids mit einem Arylamin in Gegenwart von  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$  oder  $\text{POCl}_3$  darstellen.

Den Verlauf der neuen Synthese nehmen wir in Analogie zur Bildung des Formamidins<sup>1b)</sup> wie folgt an:



Ebenso wie bei der Darstellung des Formamidins bleibt die Reaktion — auch bei einem Mol.-Verhältnis von 1:1 — nicht auf der Stufe des Arylformimidoesters stehen. Letztere Verbindung ist erst kürzlich aus Orthoameisensäureester und Anilin in Gegenwart saurer Katalysatoren dargestellt worden<sup>12)</sup>.

11) N. RAPPORT und R. M. BÖNNER, J. Amer. chem. Soc. 72, 2783 [1950].

12) R. M. ROBERTS und P. J. VOGT, J. Amer. chem. Soc. 78, 4778 [1956].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Dimethylformamid-Phosphoroxchlorid-Addukt (III)*: 19.1 g *Phosphoroxchlorid* in 40 ccm absol. Äther läßt man bei 15–16° unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit und Rühren in 18.2 g *Dimethylformamid* in 50 ccm absol. Äther langsam eintropfen (1 Tropfen pro Sek.). Nach beendeter Zugabe beginnt das sich zunächst als Öl abscheidende Addukt langsam zu kristallisieren, wobei die Temperatur durch Kühlen auf 23° gehalten wird. Der Niederschlag wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und rasch dreimal mit absol. Äther gewaschen. Ausb. 29 g (100% d. Th.). Das Addukt zerfließt bei Berührung mit Luft.

Zur Analyse wurde das in flüssiger Form erhaltene Addukt eingesetzt: Dazu werden 4.0097 g *Phosphoroxchlorid* in 13.06 g absol. Äther und 2.0185 g *Dimethylformamid* in 12.17 g absol. Äther in einem kleinen Scheidetrichter verschlossen geschüttelt. Nach 5 Min. beginnt unter leichter Erwärmung die Abscheidung eines weißen Öls, das unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit zur Analyse verwendet wird. Dazu werden 2.3353 g in einem Schließkolben (mit Rückflußkühler) mit 50 ccm dest. Wasser versetzt. Dabei findet unter Erwärmung Hydrolyse statt. Nach Abkühlen wird die Lösung quantitativ in einen 250-ccm-Meßkolben übergeführt und aufgefüllt. Mit dieser Lösung wird das Halogen potentiometrisch und der Phosphor als Magnesiumpyrophosphat bestimmt.

$C_3H_7Cl_3NO_2P$  (226.4) Ber. Cl 46.97 P 13.68 Gef. Cl 45.36 P 12.42

*N.N.N'-Trisubstituierte Amidine*

*N.N-Dimethyl-N'-phenyl-formamidin*: Das aus 18.2 g *Dimethylformamid* in 50 ccm absol. Äther und 38.3 g *Phosphoroxchlorid* in 50 ccm absol. Äther wie vorstehend hergestellte kristalline Addukt wird nicht abfiltriert, sondern die überstehende Lösung dekantiert und der Niederschlag durch dreimaliges Behandeln mit absol. Äther gereinigt. Dann läßt man unter Rühren eine Lösung von 11.6 g *Anilin* in 40 ccm absol. Äther zutropfen, filtriert das Hydrochlorid ab und kristallisiert aus 50 ccm Alkohol um. Ausb. 9 g (40% d. Th.), Schmp. 230–235°; mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 239–241°.

$C_9H_{12}N_2 \cdot HCl$  (184.7) Ber. C 58.53 H 7.10 Cl 19.20 N 15.17  
Gef. C 58.08 H 7.12 Cl 19.21 N 15.59

Zur Überführung in die freie Base werden 11 g Hydrochlorid im Scheidetrichter in 100 ccm dest. Wasser gelöst, etwas Eis zugegeben, mit 100 ccm Benzol überschichtet und mit eiskalter 2 n NaOH bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Das sich ölig ausscheidende Amidin wird durch sofortiges Schütteln in die Benzolschicht übergeführt, die Benzolschicht abgetrennt und die wäßr. Schicht noch zweimal mit je 100 ccm Benzol ausgeschüttelt. Die benzolischen Lösungen werden mit Kaliumcarbonat getrocknet, das Benzol abdestilliert und der Rückstand durch Vakuumdestillation gereinigt. Ausb. 6.5 g (74% d. Th.), Sdp.<sub>0.1</sub> 78–80°,  $n_D^{20}$  1.5953.

$C_9H_{12}N_2$  (148.2) Ber. C 72.93 H 8.16 N 18.91  
Gef. C 72.46 H 8.07 N 18.79 Mol.-Gew. 138.9\*)

\*) Durch potentiometr. Titration mit  $n/10$   $HClO_4$ , mit Glaselektrode in 65-proz. Äthanol.

*Pikrat* aus alkohol. Lösung mit alkohol. Pikrinsäurelösung, umkristallisiert aus Alkohol, Schmp. 162–164° (Zers.).

$C_9H_{12}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (377.3) Ber. C 47.76 H 3.99 N 18.56 Gef. C 48.05 H 4.11 N 18.55

Für die folgenden Versuche wurde das *Dimethylformamid-Phosphoroxchlorid-Addukt* nicht mehr isoliert und außerdem nach beendeter Umsetzung das gesamte Reaktionsprodukt, ohne das Hydrochlorid abzutrennen, in das Amidin übergeführt:



27.4 g *Dimethylformamid* in 50 ccm absol. Benzol werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise (1–2 Tropfen/Sek.) bei 20–25° mit 23.1 g *Phosphoroxychlorid* in 50 ccm absol. Benzol versetzt. Nach beendeter Zugabe läßt man über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Das abgeschiedene gelbe Öl wird durch starkes Rühren suspendiert, und es werden langsam 11.6 g *Anilin* in 40 ccm absol. Benzol bei ca. 35° tropfenweise zugegeben. Dann rührt man noch 3–4 Stdn., dekantiert das überstehende Benzol von dem schlecht filtrierbaren Umsetzungsprodukt, knetet zweimal mit 50 ccm absol. Benzol durch, gießt das Benzol ab und führt das Hydrochlorid, wie oben beschrieben, in die freie Base über. Ausb. 15.6 g (85% d. Th.), Sdp.<sub>10</sub> 119–122°,  $n_D^{20}$  1.5955.

Anstelle des Phosphoroxychlorids kann hydratisiertes Phosphoroxychlorid<sup>13)</sup> (ohne Lösungsmittel) verwendet werden. Bei der Zugabe des hydratisierten Phosphoroxychlorids ist starke Kühlung erforderlich. Nach vorstehender Vorschrift werden aus 36.5 g *Dimethylformamid* in 50 ccm absol. Benzol, 43 g *hydratisiertem Phosphoroxychlorid* und 23.2 g *Anilin* in 50 ccm absol. Benzol 28.2 g (76.0% d. Th.) erhalten. Sdp.<sub>10</sub> 120–122°,  $n_D^{20}$  1.5958.

Anstelle von Phosphoroxychlorid bzw. hydratisiertem Phosphoroxychlorid läßt sich auch Benzoylbromid verwenden: Ohne Isolierung des Adduktes werden 18.2 g *Dimethylformamid* in 40 ccm absol. Benzol, 23.1 g *Benzoylbromid* in 40 ccm absol. Benzol und 11.6 g *Anilin* in 30 ccm absol. Benzol, wie bei der Umsetzung mit Phosphoroxychlorid beschrieben, umgesetzt. Das Umsetzungsprodukt wird abfiltriert (21.3 g). Zur Trennung wird in 50 ccm Wasser gelöst, mit 2 *n* NaOH alkalisch gemacht und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Beim Absaugen der alkalischen Lösung werden 3.5 g *Benzanilid*, Schmp. 163°, erhalten. Die äther. Lösungen werden mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther abdestilliert und i. Vak. fraktioniert: 2.1 g (18% d. Th.) *Anilin* (Sdp.<sub>11</sub> bis 100°), 6 g (32.4% d. Th.) *N,N-Dimethyl-N'-phenyl-formamidin* (Sdp.<sub>11</sub> 133°), Destillationsrückstand: 1.3 g unreines *Benzanilid*, Schmp. 152°; Gesamtausb. an *Benzanilid* 4.8 g (19.5% d. Th.).

Die Ergebnisse weiterer Umsetzungen mit anderen Mol.-Verhältnissen der Ausgangskomponenten sind im theoret. Teil wiedergegeben.

*N,N-Dimethyl-N'-p-tolyl-formamidin*: Aus 36.5 g *Dimethylformamid* in 50 ccm absol. Benzol und 23.1 g *Phosphoroxychlorid* in 40 ccm absol. Benzol wird, wie vorstehend beschrieben, das Addukt (als Öl) dargestellt und mit 13.4 g *p-Toluidin* in 40 ccm absol. Benzol umgesetzt. Ausb. 21.7 g Hydrochlorid. Zur Darstellung der freien Base wird wie vorstehend in Wasser gelöst und nach Abfiltrieren eines unlöslichen Anteils (s. u.) das Filtrat aufgearbeitet. Ausb. 11.3 g (56% d. Th.), Sdp.<sub>0.15</sub> 94°,  $n_D^{20}$  1.5855. Zur Analyse wird nochmals destilliert (30-cm-Vigreux-Kolonne), Sdp.<sub>0.001</sub> 67°.

$C_{10}H_{14}N_2$  (162.2) Ber. C 74.03 H 8.70 N 17.27 Gef. C 73.97 H 8.70 N 17.26

*Hydrochlorid*, Schmp. 242–244° (Zers.).

$C_{10}H_{14}N_2 \cdot HCl$  (198.7) Ber. C 60.45 H 7.61 Cl 17.84 N 14.10  
Gef. C 60.19 H 7.58 Cl 18.25 N 14.38

*Pikrat*, Schmp. 150–152° (Zers.).

$C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (391.3) Ber. C 49.10 H 4.38 N 17.90 Gef. C 48.96 H 4.48 N 17.73

Der abfiltrierte Rückstand (s. o.) (5.7 g = 15.4% d. Th.) ist das Dichlorphosphorsäuresalz des *N,N-Dimethyl-N'-p-tolyl-formamidins*, Schmp. 159–162°. Nach Umkristallisation aus wenig Methanol Schmp. 169–171°.

$C_{10}H_{14}N_2 \cdot HPO_2Cl_2$  (297.1) Ber. C 40.42 H 5.09 Cl 23.87 N 9.43 P 10.42  
Gef. C 40.24 H 5.10 Cl 24.25 N 9.55 P 10.23

<sup>13)</sup> H. ROUX, E. THILO, H. GRUNZE und M. VISCONTINI, *Helv. chim. Acta* **38**, 15 [1955].

Zur Überführung in die freie Base werden 4.5 g dieses Salzes in wenig Wasser erwärmt, mit 2 *n* NaOH versetzt und das sich abscheidende Öl in Benzol aufgenommen. Nach Trocknen wird das Benzol abdestilliert und fraktioniert. Ausb. 1.9 g (77%, bezogen auf eingesetztes Dichlorphosphorsäuresalz), Sdp.<sub>0.05</sub> 89°,  $n_D^{20}$  1.5848.

Somit beträgt die Gesamtausbe. an *N,N*-Dimethyl-*N'*-*p*-tolyl-formamidin 13.7 g (68% d. Th.).

*N,N*-Dimethyl-*N'*- $\alpha$ -naphthyl-formamidin: Wie vorstehend aus 36.5 g Dimethylformamid in 50 ccm absol. Benzol, 23.1 g Phosphoroxchlorid in 40 ccm absol. Benzol und 17.9 g  $\alpha$ -Naphthylamin in 40 ccm absol. Benzol. Nach Zugabe des Naphthylamins wird 6 Stdn. bei 35° gehalten. Ausb. 18.1 g (73% d. Th.), Sdp.<sub>0.3</sub> 159–160°,  $n_D^{20}$  1.6690. Zur Reinigung wird nochmals destilliert, Sdp.<sub>0.005</sub> 119–121°,  $n_D^{20}$  1.6690. Das farblose Öl kristallisiert nach längerem Aufbewahren, Schmp. 40°.

$C_{13}H_{14}N_2$  (198.3) Ber. C 78.75 H 7.12 N 14.13 Gef. C 78.64 H 7.12 N 14.15

Pikrat, Schmp. 212–214° (Zers.).

$C_{13}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (427.4) Ber. C 53.40 H 4.01 N 16.39 Gef. C 53.03 H 4.02 N 16.62

*N,N*-Dimethyl-*N'*-benzyl-formamidin: Aus 27.4 g Dimethylformamid in 50 ccm absol. Äther, 23.1 g Phosphoroxchlorid in 40 ccm absol. Äther und 13.4 g Benzylamin in 40 ccm absol. Äther. Nach Zugabe des Benzylamins wird 7 Stdn. bei 30° gehalten, sodann 2 Tage bei Raumtemperatur stengelassen. Es bilden sich zwei Schichten, von denen die untere wie vorstehend aufgearbeitet wird. Ausb. 14.2 g (70% d. Th.), Sdp.<sub>0.4</sub> 79–82°,  $n_D^{20}$  1.5453. Zur Reinigung wird nochmals destilliert (30-cm-Vigreux-Kolonne), Sdp.<sub>0.5</sub> 82°,  $n_D^{20}$  1.5452.

$C_{10}H_{14}N_2$  (162.2) Ber. C 74.03 H 8.70 N 17.27 Gef. C 74.20 H 8.76 N 17.30

Pikrat, Schmp. 131–135° (Zers.).

$C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (391.3) Ber. C 49.10 H 4.38 N 17.90 Gef. C 48.90 H 4.47 N 18.31

*N,N*-Dimethyl-*N'*- $\beta$ -phenäthyl-formamidin: Wie vorstehend aus 54.8 g Dimethylformamid in 100 ccm Ligroin, 46.3 g Phosphoroxchlorid in 80 ccm Ligroin und 30.4 g  $\beta$ -Phenäthylamin in 50 ccm Ligroin, Ausb. 36.3 g (82% d. Th.), Sdp.<sub>0.38</sub> 91°,  $n_D^{20}$  1.5349. Zur Reinigung wird nochmals destilliert (30-cm-Vigreux-Kolonne), Sdp.<sub>0.01</sub> 74–76°,  $n_D^{20}$  1.5349.

$C_{11}H_{16}N_2$  (176.3) Ber. C 74.95 H 9.15 N 15.90 Gef. C 74.48 H 9.01 N 15.84

Pikrat, Schmp. 141–142° (Zers.).

$C_{11}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (405.4) Ber. C 50.37 H 4.72 N 17.28 Gef. C 50.48 H 4.35 N 17.14

4,4'-Dichlordiphenyl-disulfimidsalz, umkristallisiert aus Benzol, Schmp. 109–111°.

$C_{11}H_{16}N_2 \cdot C_{12}H_9Cl_2NO_4S_2$  (542.5) Ber. C 50.92 H 4.64 Cl 13.07 N 7.75 S 11.82  
Gef. C 50.79 H 4.69 Cl 12.92 N 7.63 S 12.16

*N,N*-Dimethyl-*N'*-cyclohexyl-formamidin: Aus 27.4 g Dimethylformamid in 50 ccm Petroläther, 23.1 g Phosphoroxchlorid in 40 ccm Petroläther und 12.4 g Cyclohexylamin in 50 ccm Petroläther wie beim *N'*-Benzyl-Derivat. Zum Ausschütteln wird an Stelle von Benzol Petroläther verwendet. Ausb. 12.1 g (63% d. Th.), Sdp.<sub>12</sub> 84–86°. Das leicht flüchtige Amidin wird bei 45/0.1 Torr sublimiert. Schmp. 40–43°.

$C_9H_{18}N_2$  (154.3) Ber. C 70.08 H 11.76 N 18.16 Gef. C 70.18 H 11.51 N 17.99

4,4'-Dichlordiphenyl-disulfimidsalz, umkristallisiert aus Essigester, Schmp. 141°.

$C_9H_{18}N_2 \cdot C_{12}H_9Cl_2NO_4S_2$  (520.5) Ber. C 48.46 H 5.23 N 8.07  
Gef. C 48.10 H 5.19 N 8.21

*N,N*-Dimethyl-*N'*-*n*-butyl-formamidin: Aus 54.8 g Dimethylformamid in 100 ccm Petroläther, 46.2 g Phosphoroxchlorid in 80 ccm Petroläther und 18.3 g *n*-Butylamin (über Ba-

riumoxyd dest.) in 100 ccm Petroläther wie vorstehend. Ausb. 14.5 g (45 % d. Th.), Sdp.<sub>12</sub> 55–57°,  $n_D^{20}$  1.4502. Zur Reinigung wird nochmals destilliert, Sdp.<sub>12</sub> 56°,  $n_D^{20}$  1.4510.

$C_7H_{16}N_2$  (128.2) Ber. C 65.57 H 12.58 N 21.85 Gef. C 65.37 H 12.33 N 21.08

Pikrat und Sulfimidsalz fallen flüssig aus.

*N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-acetamidin: Aus 32.7 g *N,N*-Dimethyl-acetamid in 50 ccm absol. Benzol, 23.1 g Phosphoroxychlorid in 50 ccm absol. Benzol und 11.6 g Anilin in 50 ccm absol. Benzol. Bei Zugabe des Phosphoroxychlorids erfolgt eine starke exotherme Reaktion. Es wird gekühlt. Nach dem Zutropfen des Anilins bei 35° wird 6 Stdn. unter starkem Rühren bei 65–70° gehalten und dann wie bei *N,N*-Dimethyl-*N'*-benzyl-formamidin aufgearbeitet. Ausb. 11.8 g (58 % d. Th.), Sdp.<sub>0.005</sub> 75–77°,  $n_D^{20}$  1.5775. Zur Reinigung wird nochmals destilliert (30-cm-Vigreux-Kolonne), Sdp.<sub>0.005</sub> 75–76°.

$C_{10}H_{14}N_2$  (162.2) Ber. C 74.03 H 8.70 N 17.27 Gef. C 73.95 H 8.66 N 17.47

4,4'-Dichlordiphenyl-disulfimidsalz, umkristallisiert aus Benzol, Schmp. 116–117° (Zers.).

$C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_{12}H_9Cl_2NO_4S_2$  (528.5) Ber. C 50.00 H 4.39 Cl 13.42 N 7.95 S 12.13  
Gef. C 49.69 H 4.37 Cl 13.81 N 7.99 S 12.41

*N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-caprinamidin: Aus 39.9 g *N,N*-Dimethyl-caprinamid in 50 ccm absol. Benzol, 30.7 g Phosphoroxychlorid in 50 ccm absol. Benzol und 18.6 g Anilin in 40 ccm absol. Benzol wie vorstehend. Ausb. 31 g (56 % d. Th.), Sdp.<sub>0.1–0.2</sub> 139–168°,  $n_D^{20}$  1.5168. Zur Reinigung wird nochmals destilliert; Sdp.<sub>0.006</sub> 158°,  $n_D^{20}$  1.5221.

$C_{18}H_{30}N_2$  (274.4) Ber. C 78.77 H 11.02 N 10.21 Gef. C 78.45 H 10.97 N 10.75

4,4'-Dichlordiphenyl-disulfimidsalz, umkristallisiert aus Benzol/Äther, Schmp. 120° (Zers.).

$C_{18}H_{30}N_2 \cdot C_{12}H_9Cl_2NO_4S_2$  (640.7) Ber. C 56.24 H 6.23 N 6.56  
Gef. C 56.38 H 6.16 N 6.86

*N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-benzamidin: Aus 37.2 g *N,N*-Dimethyl-benzamid in 50 ccm absol. Benzol, 23.1 g Phosphoroxychlorid in 50 ccm absol. Benzol und 14 g Anilin in 40 ccm absol. Benzol, entspr. der Darstellung des *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-acetamidins. Ausb. 18.6 g (55 % d. Th.), Sdp.<sub>0.2</sub> 120–134°. Zur Reinigung wird nochmals destilliert, Sdp.<sub>0.2</sub> 128 bis 130°, Schmp. 67–70°, umkristallisiert aus Petroläther, Schmp. 70–72° (Lit.<sup>14)</sup>: 72°).

$C_{15}H_{16}N_2$  (224.3) Ber. C 80.32 H 7.19 N 12.49 Gef. C 79.83 H 6.98 N 12.37

4,4'-Dichlordiphenyl-disulfimidsalz, umkristallisiert aus Essigester, Schmp. 165–166°.

$C_{15}H_{16}N_2 \cdot C_{12}H_9Cl_2NO_4S_2$  (590.6) Ber. C 54.91 H 4.27 Cl 12.01 N 7.11 S 10.86  
Gef. C 54.43 H 4.29 Cl 12.12 N 7.51 S 10.88

*N*-Methyl-*N,N'*-diphenyl-formamidin: Aus 33.5 g *N*-Methyl-formanilid in 50 ccm absol. Benzol, 19.1 g Phosphoroxychlorid in 50 ccm absol. Benzol und 11.6 g Anilin in 50 ccm absol. Benzol gemäß der Darstellung des *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidins (ohne Isolierung des Adduktes). Ausb. 14.7 g (56 % d. Th.), Sdp.<sub>0.3</sub> 140–147°,  $n_D^{20}$  1.6517. Zur Reinigung wird nochmals destilliert, Sdp.<sub>0.3</sub> 146–147°,  $n_D^{20}$  1.6555.

$C_{14}H_{14}N_2$  (210.3) Ber. C 79.96 H 6.71 N 13.32 Gef. C 79.71 H 6.64 N 13.47

Pikrat, Schmp. 151–154° (Zers.).

$C_{14}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (439.4) Ber. C 54.67 H 3.90 N 15.94 Gef. C 54.36 H 3.81 N 16.13

Dimethylformamid-Benzoylbromid-Addukt

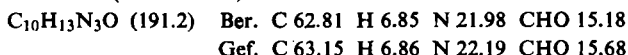
Die Darstellung des Addukts erfolgt durch Zusammengeben von 14.6 g Dimethylformamid und 18.5 g Benzoylbromid<sup>6)</sup>. Nach 1 Stde. werden 20 ccm absol. Äther zugesetzt, der Nieder-

<sup>14)</sup> H. v. PECHMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 2372 [1895].

schlag unter Äther zerkleinert, unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und zweimal mit absol. Äther gewaschen. Ausb. 18 g (70 % d. Th.). Aus dem Addukt läßt sich mit Anilin entsprechend wie mit dem Phosphoroxychlorid-Addukt *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidin herstellen. Die Darstellung dieser Verbindung ohne Isolierung des Benzoylbromid-Adduktes ist oben beschrieben.

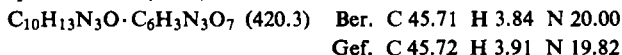
### Synthesen der Amidrazone

*N<sup>3</sup>.N<sup>3</sup>-Dimethyl-N<sup>1</sup>-phenyl-N<sup>1</sup>-formyl-formamidrazon*: Aus 36.5 g *Dimethylformamid* in 50 ccm absol. Benzol, 23.1 g *Phosphoroxychlorid* in 40 ccm absol. Benzol und 13.6 g *Phenylhydrazin* in 40 ccm Benzol gemäß der Darstellung des *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidins. Die Phenylhydrazinlösung wird so rasch tropfenweise zugegeben, daß die zunächst auftretende Rotfärbung nach Gelb umschlägt. Nach beendeter Zugabe wird noch 6 Stdn. gerührt. Die sich abscheidende weiße zähe Masse läßt man 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, dekantiert das überstehende Benzol, gibt 150 ccm Wasser und etwas Eis hinzu und knetet so lange durch, bis eine klare Lösung entsteht. Diese Lösung wird im Scheidetrichter, wie bei der Darstellung des *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidins aus dem Hydrochlorid beschrieben, aufgearbeitet. Nach Abdestillieren des Benzols kristallisiert der Rückstand allmählich; er wird auf Ton abgepreßt. Ausb. 15.2 g (63.5 % d. Th.), Schmp. 71–74°. Es wird aus 500 ccm Ligroin umkristallisiert, Ausb. 12.5 g (52 % d. Th.), Schmp. 77–79°, Sdp.<sub>0.01–0.001</sub> 124–134° (leichte Zers.).



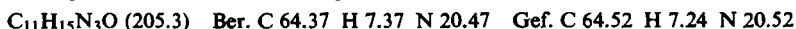
Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Essigester und Alkohol, schwer löslich in Äther und Ligroin.

*Pikrat*, Schmp. 148–149° (Zers.).



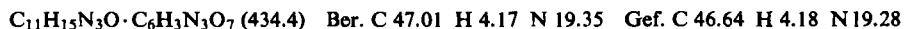
*Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid*: Zu einer Grignard-Lösung, bereitet aus 39.25 g Brombenzol in 100 ccm absol. Äther und 6 g Magnesium, läßt man die Lösung von 9.6 g *N<sup>3</sup>.N<sup>3</sup>-Dimethyl-N<sup>1</sup>-phenyl-N<sup>1</sup>-formyl-formamidrazon* in 100 ccm absol. Benzol bei Raumtemperatur zutropfen, kocht anschließend 3 Stdn. am Rückflußkühler und läßt über Nacht stehen. Nach Zerlegung mit Eis und verd. Salzsäure wird die Lösung mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung getrocknet, das Benzol abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert: 3.7 g (70 % d. Th.) *Benzaldehyd*, Sdp. 175–181°; 2.0 g (21.8 % d. Th.) *Benzhydrol*, Schmp. 66°.

*N<sup>3</sup>.N<sup>3</sup>-Dimethyl-N<sup>1</sup>-benzyl-N<sup>1</sup>-formyl-formamidrazon*: Aus 27.4 g *Dimethylformamid* in 50 ccm absol. Benzol, 19.1 g *Phosphoroxychlorid* in 50 ccm absol. Benzol und 15.3 g *Benzylhydrazin* in 50 ccm absol. Benzol wie vorstehend. Der nach Entfernung des Benzols erhaltene Rückstand wird destilliert. Ausb. 17.5 g (68.3 % d. Th.), Sdp.<sub>0.01</sub> 125–132°. Zur Reinigung wird nochmals destilliert, Sdp.<sub>0.002</sub> 123–126°. Das Destillat kristallisiert beim Anreiben und wird aus Ligroin umkristallisiert, Schmp. 61°.

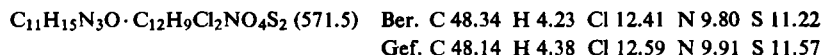


Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol.

*Pikrat*, Schmp. 166–167°.



*4,4'-Dichlordiphenyl-disulfimidsalz*, umkristallisiert aus Essigester, Schmp. 119–120°.



*N*<sup>1</sup>.*N*<sup>3</sup>.*N*<sup>3</sup>-Trimethyl-*N*<sup>1</sup>-phenyl-formamidrazon: Aus 36.5 g Dimethylformamid in 50 ccm absol. Benzol, 23.1 g Phosphoroxchlorid in 50 ccm absol. Benzol und 15.2 g *N*-Methyl-*N*-phenylhydrazin in 50 ccm absol. Benzol wie vorstehend. Ausb. 15.7 g (71 % d. Th.), Sdp.-0.022 78–82°,  $n_D^{20}$  1.5801. Zur Reinigung wird nochmals destilliert (30-cm-Vigreux-Kolonne), Sdp.-0.001 77–78°,  $n_D^{20}$  1.5802.

$C_{10}H_{15}N_3$  (177.2) Ber. C 67.76 H 8.53 N 23.71 Gef. C 67.34 H 8.28 N 23.53

*Pikrat*, Schmp. 184–187° (Zers.).

$C_{10}H_{15}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (406.4) Ber. C 47.29 H 4.46 N 20.69 Gef. C 47.07 H 4.37 N 20.61

4,4'-Dichlordiphenyl-disulfmidsalz, umkristallisiert aus Benzol, Schmp. 168–170°.

$C_{10}H_{15}N_3 \cdot C_{12}H_9Cl_2NO_4S_2$  (543.5) Ber. C 48.62 H 4.45 Cl 13.04 N 10.31  
Gef. C 48.26 H 4.64 Cl 12.96 N 10.49

### *N,N'*-Diaryl-formamidine

#### *N,N'*-Diphenyl-formamidin

a) 12.1 g *Formanilid* und 12.6 g *Dimethylsulfat* werden in 20 ccm absol. Benzol 3 Stdn. auf dem Wasserbad unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit am Rückflußkühler erwärmt. Das beim Erkalten ausgeschiedene methylschwefelsaure Salz wird abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Ausb. 12 g (78 % d. Th.), Schmp. 181–182°.

$C_{13}H_{12}N_2 \cdot CH_4O_4S$  (308.3) Ber. N 9.12 Gef. N 9.22

*Pikrat*, nach Umkristallisieren aus Alkohol, Schmp. 191–192° (Lit.<sup>15</sup>): 193°.

Versetzt man das methylschwefelsaure Salz mit konz. Kalilauge, so scheidet sich das freie *Diphenylformamidin* als wasserunlösliches farbloses Produkt aus. Es wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Schmp. 138° (Lit.<sup>16</sup>): 138–139°.

$C_{13}H_{12}N_2$  (196.2) Ber. N 14.28 Gef. N 14.02

b) Aus 12 g *Benzolsulfonsäure-methylester* und 8.5 g *Formanilid* in Tetrahydrofuran wie vorstehend. Ausb. 6.5 g (36 % d. Th.) Benzolsulfonat. Die Darstellung des freien Amidins erfolgt wie bei a), Schmp. 138°.

#### *N,N'*-Di-*p*-tolyl-formamidin

a) Aus 13.5 g *p*-*Formtoluidid* und 9.5 ccm *Dimethylsulfat* in Benzol wie vorstehend. Ausb. 13 g (77 % d. Th.) methylschwefelsaures Salz. Freies Amidin: Schmp. 139–140° (Lit.<sup>17</sup>): 141°.

b) Aus 11 g *p*-*Formtoluidid* und 16.5 g *Benzolsulfonsäure-isopropylester* in Benzol. Nach beendeter Umsetzung wird die Hauptmenge des Benzols i. Vak. abdestilliert. Beim Erkalten kristallisiert das Benzolsulfonat aus. Ausb. 15 g (95.3 % d. Th.). Freies Amidin: Schmp. 140–141°.

*N,N'*-Bis-[4-methoxy-phenyl]-formamidin: Aus 15.1 g *p*-*Formanisidid* und 9.5 ccm *Dimethylsulfat* in Benzol. Nach beendeter Reaktion wird die Hauptmenge des Lösungsmittels i. Vak. abdestilliert. Ausb. 17 g (92 % d. Th.) methylschwefelsaures Salz, Schmp. nach Umkristallisieren aus Alkohol 178–179°. Freies Amidin: Schmp. 110–112°, Lit.<sup>18</sup>): 112°.

$C_{15}H_{16}N_2O_2$  (256.3) Ber. N 10.93 Gef. N 11.45

*N,N'*-Bis-[*p*-nitro-phenyl]-formamidin: 16.6 g *p*-Nitroformanilid und 9.5 ccm *Dimethylsulfat* werden in einem Gemisch von 75 ccm Nitrobenzol und 50 ccm Benzol 5 Stdn. im Ölbad am Rückflußkühler erhitzt. Ausb. 28 g (98 % d. Th.) methylschwefelsaures Salz. Freies Amidin: Schmp. 234–235°, Lit.<sup>19</sup>): 236–237°.

<sup>15</sup>) F. B. DAINS, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2498 [1902].

<sup>16</sup>) L. CLAISEN, Liebigs Ann. Chem. 287, 366 [1895].

<sup>17</sup>) R. WALTHER, J. prakt. Chem. 53, 474 [1896].

<sup>18</sup>) F. B. DAINS, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2502 [1902].

<sup>19</sup>) R. WALTHER, J. prakt. Chem. 53, 475 [1896].