

HELLMUT BREDERECK und KARL BREDERECK

Säureamid-Reaktionen, XXVII¹⁾

Umsetzungen mit Säureamid-Phosphoroxychlorid-Addukten und Amidchloriden

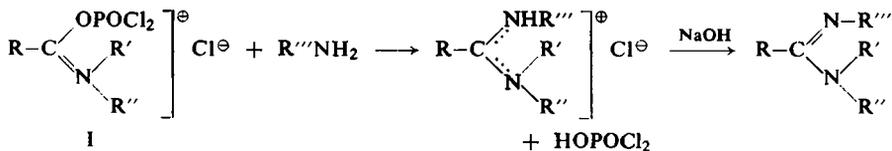
Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 21. Februar 1961)

Aus Säureamid-Phosphoroxychlorid-Komplexen und Aminen werden Amidine hergestellt. *N,N'*-Substituierte Harnstoffe und Amine ergeben in Gegenwart von Phosphoroxychlorid Guanidine. Aus Amidchloriden und Alkoholaten lassen sich Amidacetale gewinnen. Lactame erleiden in Gegenwart von Phosphoroxychlorid eine Selbstkondensation. Verbindungen mit aktiver Methylengruppe setzen sich mit Säureamid-Phosphoroxychlorid-Addukten zu Aminomethylen-Verbindungen um.

Im Rahmen unserer Säureamid-Arbeiten hatten wir auch die Struktur des Dimethylformamid-Phosphoroxychlorid-Adduktes (I, R = H, R' = R'' = CH₃) aufgeklärt²⁾. Die Beschäftigung mit diesem Addukt führte uns zu einigen Synthesen, von denen wir bisher die der trisubstituierten Amidine und Amidrazone²⁾ sowie die Selbstkondensation *N,N*-disubstituierter Säureamide zu β -Ketosäuredimethylamiden³⁾ beschrieben haben.

Ein kürzlich erschienenes Übersichtsreferat über Amidchloride und Carbamidchloride von H. EILINGSFELD, M. SEEFELDER und H. WEIDINGER⁴⁾ veranlaßt uns, unsere weiteren, in den letzten Jahren durchgeführten Synthesen bekanntzugeben. Soweit sich unsere Versuche mit denen der vorgenannten Autoren überschneiden, werden wir sie dennoch beschreiben, zumal in dem Übersichtsreferat keine Versuchsbeschreibung gegeben wird. Zunächst teilen wir weitere Amidin-Synthesen mit. Die früher von uns aufgefundene Amidin-Synthese²⁾ läßt sich wie folgt formulieren:



Nachdem wir eine größere Zahl von *N,N*-disubstituierten Säureamiden mit zahlreichen primären aromatischen und aliphatischen Aminen umgesetzt hatten²⁾, lag es nahe, Variationen sowohl in der Säureamid- als auch in der Aminkomponente vorzunehmen.

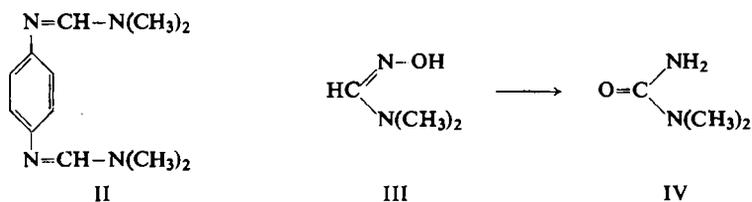
1) XXVI. Mittel.: H. BREDERECK, O. SMERZ und R. GOMPPER, Chem. Ber. 94, 1883 [1961].

2) H. BREDERECK, R. GOMPPER, K. KLEMM und H. REMPFER, Chem. Ber. 92, 837 [1959].

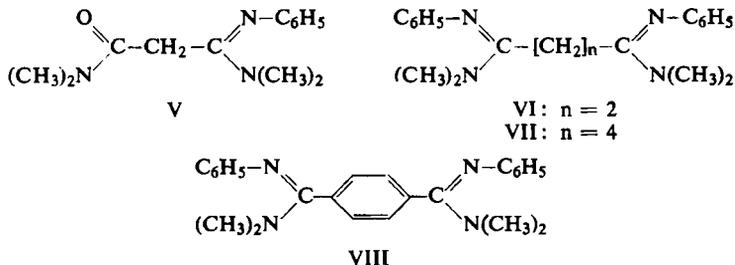
3) H. BREDERECK, R. GOMPPER und K. KLEMM, Chem. Ber. 92, 1456 [1959].

4) Angew. Chem. 72, 836 [1960].

Als Beispiel eines Diamins haben wir *p*-Phenylendiamin mit dem Dimethylformamid-Phosphoroxchlorid-Komplex umgesetzt⁵⁾. Dabei erhielten wir in guter Ausbeute das erwartete — bisher unbekannte — *N,N*-*p*-Phenylen-bis- $[N',N'$ -dimethyl-formamidin] (II). Bei der Umsetzung des Dimethylformamid-Phosphoroxchlorid-Komplexes mit Hydroxylamin war das unbekannte Dimethylformamid-oxim (III) (=Formhydroxamsäure-dimethylamid) zu erwarten. Wir erhielten jedoch in mäßiger Ausbeute (24%) *N,N*-Dimethyl-harnstoff (IV)⁵⁾. Seine Bildung ist durch Beckmannsche Umlagerung des primär entstehenden Oxims III unter dem Einfluß der freiwerdenden Dichlorophosphorsäure zu deuten. Die Beckmannsche Umlagerung bei Hydroxamsäureamiden ist bereits beschrieben⁶⁾.



Nachdem wir früher^{2,3)} schon außer Dimethylformamid ganz allgemein Fettsäure-dimethylamide eingesetzt hatten, haben wir jetzt Dicarbonsäuredimethylamide als Phosphoroxchlorid-Komplex mit Anilin umgesetzt. Während Oxalsäure-bis-dimethylamid mit Phosphoroxchlorid — vermutlich aus sterischen Gründen — keinen Komplex lieferte, erhielten wir aus Malonsäure-bis-dimethylamid, Phosphorox-



chlorid und Anilin das einseitige Amidin V. Man darf annehmen, daß — wiederum aus sterischen Gründen — primär nur einseitig der Phosphoroxchlorid-Komplex entstanden ist. Eine Untersuchung des Komplexes wurde nicht vorgenommen. Unbefriedigend verlief die Umsetzung mit Bernsteinsäure-bis-dimethylamid. Hier isolierten wir nur wenig des beidseitigen Amidins VI, daneben eine weitere Verbindung, die sicher nicht das einseitige Amidin darstellt. Eine genaue Strukturermittlung steht noch aus. Demgegenüber gaben Adipinsäure- und Terephthalsäure-bis-dimethylamid in verhältnismäßig guter Ausbeute die erwarteten Bis-amidine VII bzw. VIII (Tab. 1).

Als weitere Variante innerhalb der Säureamidgruppierung setzten wir cyclische Säureamide (Lactame) ein. Die *N*-substituierten Lactame gaben mit Anilin als Amin-

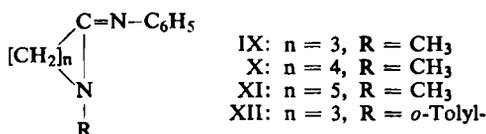
⁵⁾ B. FÖHLISCH, Diplomarb. Techn. Hochschule Stuttgart 1959.

⁶⁾ F. TIEMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 4164 [1891]; J. PINNOW, ebenda 24, 4171 [1891].

Tab. 1. Übersicht über die bei der Umsetzung von Dicarbonsäure-bis-dimethylamiden und Anilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid erhaltenen Amidine

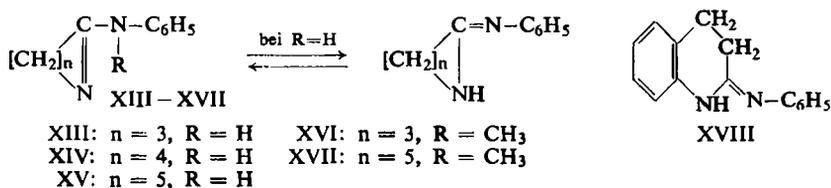
-bis-dimethylamid	Amidin
Oxalsäure-	—
Malonsäure-	V. Malonsäure-dimethylamid- [<i>N,N</i> -dimethyl- <i>N'</i> -phenyl-amidin]
Bernsteinsäure-	VI. Bernsteinsäure-bis- [<i>N,N</i> -dimethyl- <i>N'</i> -phenyl-amidin]
Adipinsäure-	VII. Adipinsäure-bis- [<i>N,N</i> -dimethyl- <i>N'</i> -phenyl-amidin]
Terephthalsäure-	VIII. Terephthalsäure-bis- [<i>N,N</i> -dimethyl- <i>N'</i> -phenyl-amidin]

komponente in guter Ausbeute die entsprechenden — bisher unbekannt — Amidine (= Lactamimide) IX—XII (Tab. 2).



Die freien Basen sind mit Ausnahme von XII Öle, deren Charakterisierung am besten als Pikrat bzw. *p,p'*-Dichlor-diphenyl-disulfimid-Salz erfolgt.

Abweichend von dieser „normalen“ Umsetzung verlief die Reaktion mit 1-Vinylpyrrolidon-(2). Hier resultierte mit Phosphoroxychlorid und Anilin unter Eliminierung der Vinylgruppe das Amidin XIII. Der Ablauf dieser Reaktion war Veranlassung, nunmehr Lactame mit freier NH-Gruppe mit Phosphoroxychlorid und Anilin bzw.



Monomethylanilin umzusetzen. Pyrrolidon-(2), Piperidon-(2) sowie ϵ -Caprolactam ergaben die zu erwartenden Amidine XIII bis XVII, 3,4-Dihydro-chinolon-(2) das Amidin XVIII (Tab. 2).

Lactamimide waren bisher bevorzugt aus Lactimäthern oder Thiolactamen mit Ammoniak, Ammoniumsalzen oder Aminen dargestellt worden⁷⁾. Auch die Umsetzung von Lactamen oder cyclischen Ketoximen mit Benzolsulfochlorid und primären Aminen führte zu Lactamimiden⁸⁾. Im Falle der cyclischen Ketoxime ist die Reaktion primär mit einer Beckmannschen Umlagerung verknüpft⁸⁾. Bei diesen Benzolsulfochlorid-Umsetzungen handelt es sich zweifellos um Reaktionen, die analog den von uns durchgeführten ablaufen.

Bei Verwendung von Dimethylanilin als Aminkomponente war eine Reaktion in *p*-Stellung, d. h. die Ausbildung einer C—C-Bindung denkbar. Wir isolierten jedoch

⁷⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 11/2, S. 577, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958.

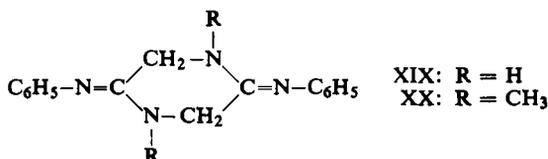
⁸⁾ P. OXLEY und W. F. SHORT, J. chem. Soc. [London] 1948, 1514.

unter den von uns angewandten Reaktionsbedingungen mit Pyrrolidon-(2) das gleiche, auch mit Monomethylanilin erhaltene Amidin XVI. Es ist denkbar, daß daneben eine Selbstkondensation von Pyrrolidon-(2) erfolgt ist. Die Entalkylierung ist vergleichbar mit der von tertiären Aminen mit Bromcyan nach J. v. BRAUN⁹⁾. Auch mit Chlorameisensäureester, Phosgen, Carbonsäuren, Carbonsäureanhydriden und Carbonsäurehalogeniden lassen sich tertiäre Amine entalkylieren¹⁰⁾.

Tab. 2. Übersicht über die bei der Umsetzung von Lactamen und Aminen in Gegenwart von Phosphoroxychlorid erhaltenen Amidine

Lactam	Amin	Amidin
1-Methyl-pyrrolidon-(2)	Anilin	IX. 1-Methyl-2-phenylimino-pyrrolidin
1-Methyl-piperidon-(2)	Anilin	X. 1-Methyl-2-phenylimino-piperidin
1-Methyl-ε-caprolactam	Anilin	XI. 1-Methyl-2-phenylimino-azacycloheptan
1- <i>o</i> -Tolyl-pyrrolidon-(2)	Anilin	XII. 1- <i>o</i> -Tolyl-2-phenylimino-pyrrolidin
1-Vinyl-pyrrolidon-(2)	Anilin	XIII. 2-Phenylimino-pyrrolidin
Pyrrolidon-(2)	Anilin	XIV. 2-Phenylimino-piperidin ⁸⁾
Piperidon-(2)	Anilin	XV. 2-Phenylimino-azacycloheptan ⁸⁾
ε-Caprolactam	Anilin	
Pyrrolidon-(2)	Monomethyl-anilin	XVI. 2-[Methyl-phenyl-amino]-Δ ¹ -pyrrolin
Pyrrolidon-(2)	Dimethyl-anilin	
ε-Caprolactam	Monomethyl-anilin	XVII. 2-[Methyl-phenyl-amino]-azacyclohepten-(1)
3.4-Dihydro-chinolon-(2)	Anilin	XVIII. 2-Phenylimino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin
2.5-Diketo-piperazin	Anilin	XIX. 2.5-Bis-phenylimino-piperazin
Sarkosinanhydrid	Anilin	XX. 1.4-Dimethyl-2.5-bis-phenylimino-piperazin
1-Methyl-pyridon-(2)	Anilin	XXI. 1-Methyl-2-phenylimino-1.2-dihydro-pyridin ¹¹⁾
1-Methyl-chinolon-(2)	Anilin	XXII. 1-Methyl-2-phenylimino-1.2-dihydro-chinolin
1-Methyl-chinolon-(2)	<i>p</i> -Phenylendiamin	XXIII. <i>p</i> -Phenylen-bis-[2-imino-1-methyl-1.2-dihydro-chinolin]

Als cyclische Diamide setzten wir 2.5-Diketo-piperazin und Sarkosinanhydrid mit Phosphoroxychlorid und Anilin um. Dabei wurden die beiden Diamidine XIX und XX erhalten (Tab. 2).

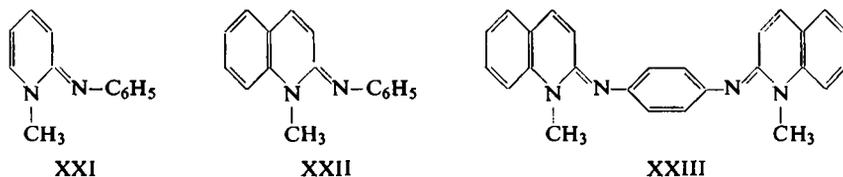


⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 1438 [1900].

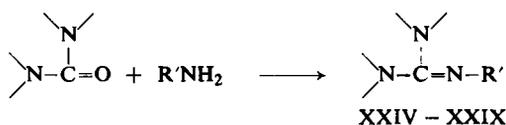
¹⁰⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 11/1, S. 985, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957.

¹¹⁾ E. STRINHÄUSER und E. DIEPOLDER, J. prakt. Chem. 93, 387 [1916].

1-Methyl-pyridon-(2) und 1-Methyl-chinolon-(2) lieferten mit Phosphoroxchlorid ölige, mit Phosgen kristalline Addukte. Mit Anilin resultierten die zu erwartenden Amidine XXI und XXII. Aus 1-Methyl-chinolon-(2) und *p*-Phenylendiamin erhielten wir das Diamidin XXIII (Tab. 2).



Als weitere Säureamide haben wir *N,N'*-substituierte Harnstoffe eingesetzt. Tetra-, tri- und disubstituierte Harnstoffe gaben mit Aminen in Gegenwart von Phosphoroxchlorid Guanidine (Tab. 3).



Tab. 3. Übersicht über die aus *N,N'*-substituierten Harnstoffen und Aminen in Gegenwart von Phosphoroxchlorid erhaltenen Guanidine

-harnstoff	Amin	-guanidin
<i>N,N'</i> -Dimethyl-	Anilin	XXIV. <i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N''</i> -phenyl-
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-	Anilin	XXV. <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl- <i>N''</i> -phenyl-
<i>N,N,N',N'</i> -Tetraäthyl-	Anilin	XXVI. <i>N,N,N',N'</i> -Tetraäthyl- <i>N''</i> -phenyl-
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-	<i>p</i> -Toluidin	XXVII. <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl- <i>N''</i> - <i>p</i> -tolyl-
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>N'</i> -phenyl-	Anilin	XXVIII. <i>N,N</i> -Diäthyl- <i>N'</i> -phenyl- <i>N''</i> -phenyl-
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-	<i>p</i> -Phenylendiamin	XXIX. <i>p</i> -Phenylen-bis- <i>[N,N,N',N'</i> -tetramethyl-guanidin]

Damit liegt eine einfache Guanidin-Synthese, insbesondere für pentasubstituierte Guanidine vor.

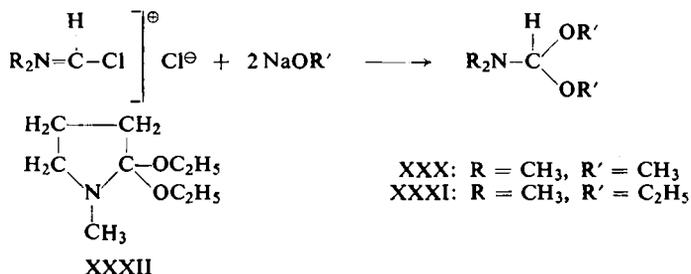
Aus tetrasubstituierten Carbamidchloriden wurden kürzlich⁴⁾ ebenfalls pentasubstituierte Guanidine dargestellt.

Das bisher unbekannte, aus Tetramethylharnstoff und Anilin erhaltene *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*N''*-phenyl-guanidin (XXV) haben wir zur Sicherstellung seiner Konstitution auch nach der Methode von H. LECHLER und F. GRAF¹²⁾ aus *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-*S*-methyl-isothioharnstoff und Dimethylamin dargestellt.

Im Anschluß an die Umsetzung mit Aminen haben wir Alkoholate mit Amidchloriden umgesetzt. Dabei erhielten wir in befriedigenden Ausbeuten Amidacetale (XXX–XXXII).

¹²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1326 [1923].

Zum Abfangen der Säure haben wir anstelle des Alkoholates auch ein tertiäres Amin (Triäthylamin) verwendet. Die Amidchloride haben wir nicht isoliert, vielmehr zu dem aus Säureamid und Phosgen in ätherischer Lösung gebildeten Amidchlorid



Alkoholat bzw. Alkohol und Triäthylamin zugesetzt. Geht man vom Säureamid-Phosphoroxchlorid-Komplex aus, so entsteht infolge bevorzugter Bildung von Phosphorsäureester nur wenig Amidacetal.

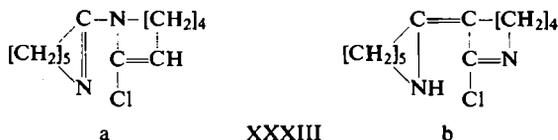
Amidacetale wurden erstmals von H. MEERWEIN und Mitarbeitern¹³⁾ durch Alkylierung von Dimethylformamid mit Triäthylxoniumfluoroborat und Umsetzung des dabei erhaltenen Oxoniumsalzes mit Alkoholat dargestellt.

Auf die gleiche Weise wie wir haben die unter I. c.⁴⁾ genannten Autoren die Amidacetale gewonnen. Zur gleichen Zeit wurden zwei weitere Methoden mitgeteilt¹⁴⁾: Einmal kann man durch Alkohololyse des aus Cyanurchlorid und Dimethylformamid leicht zugänglichen 3-Dimethylamino-2-aza-propen-(2)-yliden-dimethylammoniumchlorids bequem Dimethylformamidacetale gewinnen. Noch einfacher verläuft die Darstellung durch Alkohololyse des Tetramethylformamidiniumchlorids.

Nachdem wir die Darstellung von Amidinen u. a. aus N-freien Lactamen durchgeführt hatten (s. o.), untersuchten wir, ob die gleichen Lactame auch zu Selbstkondensationen befähigt sind.

Wir haben früher eingehend über die Selbstkondensationen *N,N*-disubstituierter Säureamide mit Hilfe des Adduktes Säureamid-Phosphoroxchlorid berichtet. Die gleiche Reaktion wurde kürzlich auch von anderer Seite⁴⁾ beschrieben.

Als Lactame verwendeten wir ϵ -Caprolactam und Pyrrolidon-(2). ϵ -Caprolactam und Phosphoroxchlorid gaben bei einem Molverhältnis von 1:1 bei erhöhter Temperatur (70°) ein einheitlich destillierendes Öl der Zusammensetzung C₁₂H₁₉ClN₂. Dafür kommen die beiden Strukturen XXXIIIa und b in Frage:



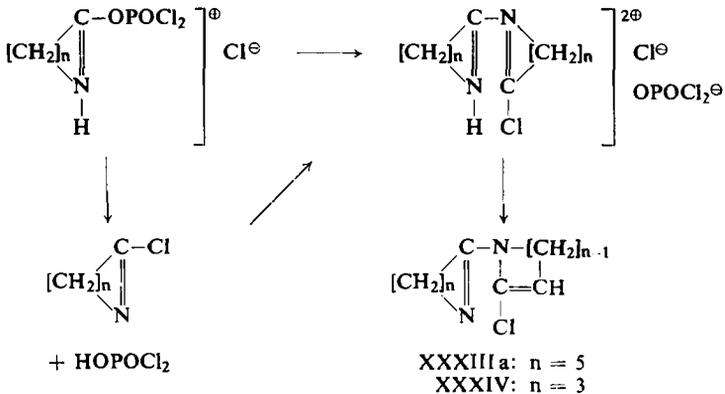
Damit übereinstimmend zeigt die Verbindung im IR-Spektrum zwei Doppelbands (1635 und 1665/cm).

¹³⁾ H. MEERWEIN, P. BORNER, O. FUCHS, H. J. SASSE, H. SCHRODT und J. SPILLE, Chem. Ber. 89, 2060 [1956].

¹⁴⁾ H. GOLD, Angew. Chem. 72, 956 [1960].

XXXIIIb müßte als Imidchlorid leicht zu Umsetzungen befähigt sein. Bei 80° trat mit Anilin jedoch keine Reaktion ein. Erst bei 120° erfolgte eine Umsetzung zu dem oben beschriebenen 2-Phenylimino-azacycloheptan (XV). Diese Eigenschaften sprechen für die Struktur XXXIIIa.

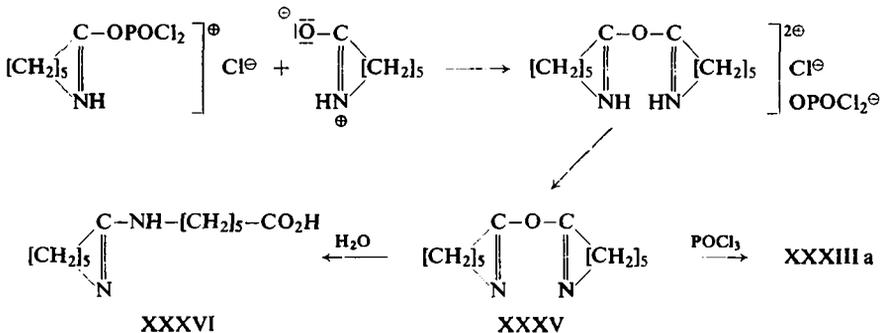
In gleicher Weise dürfte die Umsetzung des Pyrrolidons-(2) mit Phosphoroxchlorid verlaufen. Auch hier resultierte bei einem Molverhältnis von 1:1 ein Öl, für das sich aus der Analyse des Pikrates die Zusammensetzung $C_8H_{11}ClN_2$ ergibt. Für die Verbindung nehmen wir mit Vorbehalt die Struktur XXXIV an. Für die Bildung der Verbindungen XXXIIIa und XXXIV kann man folgenden Verlauf annehmen:



Es sind Beispiele bekannt, bei denen VILSMEIER-HAAK-Synthesen mit Chlorierungen verbunden sind, z. B. bei der Darstellung von 2-Chlor-1-formyl-cyclohexen-(1)¹⁵⁾.



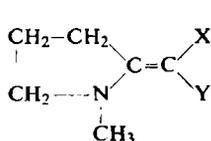
Einen anderen Verlauf nahmen die Umsetzungen bei einem Molverhältnis von Lactam : Phosphoroxchlorid wie 2:1. Aus ϵ -Caprolactam entstand ein wasserunlösliches basisches Öl der Zusammensetzung $C_{12}H_{20}N_2O$. Die Verbindung erwies sich



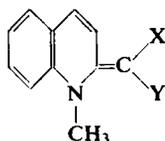
¹⁵⁾ W. ZIEGENBEIN und W. LANG, Chem. Ber. 93, 2743 [1960].

Zu den gleichen Verbindungen dürfte H. MEERWEIN^{21,21a)} durch Einwirkung von Säureamid-acetalen auf Verbindungen mit aktiver Methylengruppe gekommen sein. Zur Verbindung XXXIX gelangte F. EIDEN²²⁾ durch Erhitzen von Dimethylformamid mit Cyanessigsäure-äthylester in Acetanhydrid.

Als cyclische Säureamide setzten wir 1-Methyl-pyrrolidon-(2) und 1-Methyl-chinolon-(2) mit Malodinitril, Cyanessigsäure-äthylester bzw. Malonsäure-diäthylester in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (oder Phosgen) um. Auch hier erhielten wir erwartungsgemäß die Aminomethylen-Verbindungen XL—XLV (s. auch l. c.^{21a)}).



XL, XLI, XLII



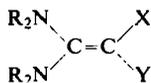
XLIII, XLIV, XLV

XL, XLIII: X = Y = CN
 XLI, XLIV: X = CN, Y = CO₂C₂H₅
 XLII, XLV: X = Y = CO₂C₂H₅

In der Literatur sind Umsetzungen von 1-Methyl-chinolinium-jodid mit Cyanessigsäure-äthylester und Malodinitril in Gegenwart von Alkoholat beschrieben²³⁾. Das dabei erhaltene 1-Methyl-4-[carbäthoxy-cyan-methylen]-1.4-dihydro-chinolin hat denselben Schmp. wie unsere Verbindung XLIV, der Misch-Schmp. beider Verbindungen ergab jedoch eine starke Depression.

Als weitere Säureamide haben wir auch tetra-alkylsubstituierte Harnstoffe mit Phosgen und anschließend mit Malodinitril, Cyanessigsäure-äthylester bzw. Malonsäure-diäthylester in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Äthylen-Verbindungen XLVI bis XLVIII umgesetzt^{23a)}.

Die Umsetzung verläuft über Carbamidchloride.



XLVI: X = Y = CN, R = C₂H₅
 XLVII: X = CN, Y = CO₂C₂H₅, R = CH₃
 XLVIII: X = Y = CO₂C₂H₅, R = CH₃

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Amidine und Guanidine

Zu der benzolischen Lösung des Säureamids läßt man unter Rühren eine benzolische Lösung von Phosphoroxychlorid so zutropfen, daß die Reaktionstemperatur 25° nicht übersteigt, rührt 1—2 Stdn., läßt über Nacht stehen, sodann eine benzolische Amin-Lösung unter Rühren bei Raumtemperatur zutropfen und rührt noch einige Stdn. bei 60—75°. Es bilden sich zwei Schichten, von denen die obere — benzolische — abgetrennt und die untere — meist ölige — mit Benzol gewaschen, in wenig Wasser gelöst, mit Benzol überschichtet, unter Eiskühlung mit 2 n NaOH alkalisch gemacht und mit Benzol mehrmals extrahiert wird. Die Ben-

²¹⁾ Angew. Chem. **71**, 530 [1959].

^{21a)} *Ann. b. d. Korr.*: Die Veröffentlichung liegt nunmehr vor: H. MEERWEIN, W. FLORIAN, N. SCHÖN und G. STOPP, Liebigs Ann. Chem. **641**, 1 [1961].

²²⁾ Angew. Chem. **72**, 77 [1960].

²³⁾ N. J. LEONARD und R. L. FOSTER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2110 [1952].

^{23a)} *Ann. b. d. Korr.*: Die von H. MEERWEIN und Mitarbb. ^{21 a)} durchgeführten Umsetzungen von Tetramethylharnstoff-diäthylacetalen mit CH-aciden Verbindungen verliefen nicht einheitlich und führten zu keinen kristallinen Kondensationsprodukten.

zolextrakte werden über Natriumsulfat getrocknet, das Benzol und nicht umgesetztes Amin i. Vak. abdestilliert und der Rückstand — je nach Beschaffenheit — i. Vak. destilliert oder umkristallisiert.

p-Phenylen-bis-[*N,N*-dimethyl-formamidin] (II): Aus 36.4 g Dimethylformamid in 100 ccm absol. Benzol, 38.2 g Phosphoroxchlorid in 60 ccm absol. Benzol und 13.5 g *p*-Phenylendiamin nach 7stdg. Reaktion bei 60--70°. Die weiche weißliche Masse wird 3mal mit je 50 ccm Benzol durchgeknetet, mit 50 ccm absol. Äthanol unter Rückfluß erhitzt, nach Erkalten abgesaugt, der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert, unter Eiskühlung mit 2 *n* NaOH stark alkalisch gemacht, die nach einigem Stehenlassen in Eis ausgefallenen weißglänzenden Blättchen abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 19.1 g (70% d. Th.). Schmp. 119—122°, nach Umkristallisieren aus wenig Benzol Schmp. 120.5—121.5°.

$C_{12}H_{18}N_4$ (218.3) Ber. C 66.02 H 8.31 N 25.67

Gef. C 65.41 H 8.22 N 25.75 Mol.-Gew. 233 (Nitrobenzol)

Pikrat: Schmp. 264° (ab 210° Dunkelfärbung) (mit Äthanol ausgekocht).

N,N-Dimethyl-harnstoff (IV): Nach A. aus 18.2 g Dimethylformamid in 50 ccm absol. Äther, 19.1 g Phosphoroxchlorid in 40 ccm absol. Äther und 4.2 g Hydroxylamin in 20 ccm absol. Dimethylformamid nach 3 stdg. Reaktion bei Raumtemperatur und Aufarbeiten. Die Extraktion erfolgt 48 Stdn. kontinuierlich mit Chloroform, die Chloroform-Lösung wird auf wenige ccm eingengt, das ausgeschiedene Produkt abgesaugt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 2.7 g Dimethylharnstoff (IV), Schmp. und Misch-Schmp. 179—181°, Lit.²⁴⁾: Schmp. 182°.

Malonsäure-dimethylamid-[*N,N*-dimethyl-*N'*-phenyl-amidin] (V): Nach A. aus 7.9 g Malonsäure-bis-dimethylamid (s. u.) in 50 ccm absol. Benzol, 15.3 g Phosphoroxchlorid in 10 ccm absol. Benzol und 9.3 g Anilin in 10 ccm Benzol nach 8stdg. Reaktion bei 75°. Die wäßrige Lösung wird mit Benzol überschichtet, zur Bindung des Wassers Natriumcarbonat zugesetzt, abdekantiert und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Das Benzol wird i. Vak. abdestilliert, das zurückbleibende Öl aus 200 ccm Petroläther umkristallisiert. Ausb. 4 g (34% d. Th.), lange Nadeln, Schmp. 70°. Zur Analyse wird nochmals aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 75°.

$C_{13}H_{19}N_3O$ (233.3) Ber. C 66.92 H 8.21 N 18.01 Gef. C 67.18 H 8.17 N 18.34

Malonsäure-bis-dimethylamid: Zur Lösung von 100 g Dimethylamin in 120 ccm Äther läßt man bei -25° unter Rühren 43 g Malonsäuredichlorid in 200 ccm absol. Äther zutropfen, rührt bei Raumtemperatur 2 Stdn., saugt die breiige Masse ab, extrahiert den Rückstand mit dem Äther des Filtrats ca. 40 Stdn. in einer Soxhlet-Apparatur, destilliert den Äther ab und den zurückbleibenden Sirup i. Vak., Ausb. 24 g (50% d. Th.), Sdp.₁₀ 157—160°, n_D^{20} 1.4939.

$C_7H_{14}N_2O_2$ (158.2) Ber. C 53.14 H 8.92 N 17.71 Gef. C 53.12 H 8.97 N 18.01

Bernsteinsäure-bis-[*N,N*-dimethyl-*N'*-phenyl-amidin] (VI): Nach A. aus 8.8 g Bernstein-säure-bis-dimethylamid in 50 ccm absol. Benzol, 15.3 g Phosphoroxchlorid in 10 ccm absol. Benzol und 9.3 g Anilin in 10 ccm absol. Benzol nach 7½ stdg. Reaktion bei 75°. Ausb. 1 g (6% d. Th.), Schmp. 187° (aus wenig Dimethylformamid), Schmp. 188° (aus Dimethylformamid/Wasser).

$C_{20}H_{26}N_4$ (322.4) Ber. C 74.49 H 8.13 N 17.38 Gef. C 74.77 H 8.22 N 17.48

Pikrat: Schmp. 168° (aus Dimethylformamid/Wasser).

Adipinsäure-bis-[*N,N*-dimethyl-*N'*-phenyl-amidin] (VII): Nach A. aus 10 g Adipinsäure-bis-dimethylamid in 65 ccm absol. Benzol, 15.3 g Phosphoroxchlorid in 10 ccm absol. Benzol

²⁴⁾ J. v. BRAUN und E. RÖVER, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 1197 [1903].

und 9.3 g *Anilin* in 10 ccm absol. Benzol nach 8 stdg. Reaktion bei 75°. Ausb. 11 g (63% d. Th.) (Rohprodukt), Schmp. nach Umkristallisieren aus wäßrigem Äthanol 112°.

$C_{22}H_{30}N_4$ (350.5) Ber. C 75.39 H 8.63 N 15.99 Gef. C 75.22 H 8.19 N 16.08

Pikrat: Schmp. 170° (aus Äthanol).

Terephthalsäure-bis-[N,N-dimethyl-N'-phenyl-amidin] (VIII): Nach A. aus 10 g *Terephthalsäure-bis-dimethylamid* in 100 ccm absol. Benzol, 15.3 g *Phosphoroxchlorid* in 10 ccm absol. Benzol und 9.3 g *Anilin* in 10 ccm absol. Benzol nach 8 stdg. Reaktion bei 60–70°. Der Rückstand wird mit ca. 30 ccm warmem Äthanol gewaschen, Ausb. 7 g (42% d. Th.), farbloses Pulver, aus Petroläther Schmp. 211°.

$C_{24}H_{26}N_4$ (370.5) Ber. C 77.80 H 7.07 N 15.12 Gef. C 77.60 H 7.01 N 15.52

Pikrat: Schmp. 248–249° (aus Dimethylformamid/Wasser).

1-Methyl-2-phenylimino-pyrrolidin (IX): Nach A. aus 50 g *1-Methyl-pyrrolidon-(2)* in 70 ccm absol. Benzol, 38.4 g *Phosphoroxchlorid* in 30 ccm absol. Benzol und 23.3 g *Anilin* in 30 ccm absol. Benzol nach 8 stdg. Reaktion bei 60–70°. Ausb. 33 g (76% d. Th.), Öl, Sdp._{0.01} 90°, n_D^{20} 1.5915.

$C_{11}H_{14}N_2$ (174.2) Ber. C 75.82 H 8.10 N 16.08 Gef. C 75.69 H 8.07 N 16.31

Pikrat: Schmp. 152° (aus Äthanol/Wasser).

p,p'-Dichlor-diphenyl-disulfimid-Salz: Schmp. 143° (aus Benzol).

1-Methyl-2-phenylimino-piperidin (X): Nach A. aus 17 g *1-Methyl-piperidon-(2)* in 50 ccm absol. Benzol, 16.8 g *Phosphoroxchlorid* in 10 ccm absol. Benzol und 10.2 g *Anilin* in 10 ccm absol. Benzol nach 8 stdg. Reaktion bei 70°. Ausb. 16 g (77% d. Th.), Öl, Sdp._{0.05} 109°.

Pikrat: Schmp. 124° (aus Äthanol/Wasser).

$C_{12}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (417.4) Ber. C 51.80 H 4.59 N 16.78 Gef. C 51.35 H 4.49 N 16.72

1-Methyl-2-phenylimino-azacycloheptan (XI): Nach A. aus 50 g *N-Methyl-ε-caprolactam* in 80 ccm absol. Benzol, 31 g *Phosphoroxchlorid* in 20 ccm absol. Benzol und 19 g *Anilin* in 30 ccm absol. Benzol nach 8 stdg. Reaktion bei 70°. 32 g Öl, Sdp._{0.6} 136–137°, Ausb. 31 g (78% d. Th.), Sdp._{0.9} 140–141°, n_D^{20} 1.5805.

Pikrat: Schmp. 157° (aus Äthanol/Wasser).

$C_{13}H_{18}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (431.4) Ber. C 52.89 H 4.91 N 16.24 Gef. C 52.89 H 4.78 N 16.24

p,p'-Dichlor-diphenyl-disulfimid-Salz: Schmp. 153–155° (aus Benzol).

1-o-Tolyl-2-phenylimino-pyrrolidin (XII): Nach A. aus 35 g *1-o-Tolyl-pyrrolidon-(2)* in 100 ccm absol. Benzol, 15.3 g *Phosphoroxchlorid* und 9.3 g *Anilin* in 10 ccm absol. Benzol nach 6 stdg. Reaktion bei 70°. Ausb. 7.5 g (30% d. Th.), Schmp. 106° (aus Petroläther).

$C_{17}H_{18}N_2$ (250.3) Ber. C 81.56 H 7.25 N 11.19 Gef. C 81.38 H 7.11 N 11.26

Pikrat: Schmp. 202° (aus Äthanol/Wasser).

2-Phenylimino-pyrrolidin (XIII): Nach A. a) aus 34 g *Pyrrolidon-(2)* in 50 ccm absol. Benzol, 31 g *Phosphoroxchlorid* in 20 ccm absol. Benzol und 18.6 g *Anilin* in 20 ccm absol. Benzol nach 8 stdg. Reaktion bei 70°. Nach Abdestillieren des Benzols werden 19 g Vorlauf bei 70–145°/10 Torr abdestilliert, der Rückstand kristallisiert beim Stehenlassen, Ausb. 21 g (65% d. Th.), nach Destillieren i. Hochvak. Sdp._{0.001} 117–121°, Schmp. 114–115° (aus Petroläther).

$C_{10}H_{12}N_2$ (160.2) Ber. C 74.96 H 7.55 N 17.49 Gef. C 74.44 H 7.42 N 17.73

Pikrat: Schmp. 152–153° (aus Äthanol).

b) aus 22.2 g *1-Vinyl-pyrrolidon-(2)* in 50 ccm absol. Benzol, 15.3 g *Phosphoroxychlorid* in 10 ccm absol. Benzol und 9.3 g *Anilin* in 10 ccm absol. Benzol nach 7 stdg. Reaktion bei 75°. Ausb. nach Destillieren des Rückstandes i. Vak. 9 g (56% d. Th.), gelbliches Öl, Sdp._{0.6} 130–140°, das kristallisiert, Schmp. und Misch-Schmp. 114° (aus Petroläther).

2-Phenylimino-piperidin (XIV): Nach A. aus 30 g *Piperidin-(2)* in 70 ccm absol. Benzol, 25 g *Phosphoroxychlorid* in 20 ccm absol. Benzol und 15 g *Anilin* in 20 ccm absol. Benzol nach 8 stdg. Reaktion bei 70–75°. Ausb. nach Destillieren des Rückstandes i. Vak. und Umkristallisieren aus Petroläther 19 g (70% d. Th.), Schmp. 95–96° (Lit.⁸⁾: Schmp. 93°.

Pikrat: Schmp. 170–175° (aus Äthanol/Wasser) (Lit.⁸⁾: Schmp. 168°.

2-Phenylimino-azacycloheptan (XV): Nach A. aus 23 g *ε-Caprolactam* in 50 ccm absol. Benzol, 15.3 g *Phosphoroxychlorid* in 10 ccm absol. Benzol und 9.3 g *Anilin* in 10 ccm absol. Benzol nach 6 stdg. Reaktion bei 65–70°. Ausb. nach fraktioniertem Destillieren des Rückstandes i. Vak. 13 g (68% d. Th.), Sdp._{0.2} 108–111°, Schmp. 107° (aus Petroläther) (Lit.⁸⁾: Schmp. 105°.

Pikrat: Schmp. 162–163° (aus wenig Äthanol) (Lit.⁸⁾: Schmp. 152.5°.

2-[Methyl-phenyl-amino]-Δ¹-pyrrolin (XVI): Nach A. a) aus 34 g *Pyrrolidon-(2)* in 50 ccm absol. Benzol, 31 g *Phosphoroxychlorid* in 20 ccm absol. Benzol und 21.4 g *Mono-methylanilin* in 20 ccm absol. Benzol nach 8 stdg. Reaktion bei 70°. Ausb. 20 g (58% d. Th.), Sdp._{0.01} 65°, n_D^{20} 1.5547 (Rohprodukt).

Pikrat: Schmp. 128–129° (aus Äthanol/Wasser).

$C_{11}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (403.4) Ber. C 50.61 H 4.25 N 17.36 Gef. C 50.45 H 4.21 N 17.34

b) aus 34 g *Pyrrolidon-(2)* in 70 ccm absol. Benzol, 30.7 g *Phosphoroxychlorid* in 20 ccm absol. Benzol und 24.2 g *Dimethylanilin* in 20 ccm absol. Benzol nach 8 stdg. Reaktion bei 70–75°. Ausb. 18 g (52% d. Th.), Öl, Sdp.₁₁ 135–137°, n_D^{20} 1.5527 (Rohprodukt).

Pikrat: Schmp. und Misch-Schmp. 128–130° (aus Äthanol/Wasser).

2-[Methyl-phenyl-amino]-1-aza-cyclohepten-(1) (XVII): Nach A. aus 23 g *ε-Caprolactam* in 50 ccm absol. Benzol, 31 g *Phosphoroxychlorid* in 20 ccm absol. Benzol und 21 g *Mono-methylanilin* in 20 ccm absol. Benzol. Nach 8 stdg. Reaktion bei 70–75° erhält man eine homogene Lösung, aus der Benzol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand wie üblich aufgearbeitet wird. Ausb. 19 g (46% d. Th.), Sdp._{0.05} 82°.

Aus der absol. ätherischen Lösung wird das *p,p'*-*Dichlor-diphenyl-disulfimid-Salz* gefällt. Schmp. 122° (aus Benzol).

$C_{13}H_{18}N_2 \cdot C_{12}H_9Cl_2NO_4S_2$ (568.6) Ber. C 52.82 H 4.79 N 7.40 Gef. C 52.26 H 4.82 N 7.42

2-Phenylimino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (XVIII): 8 g *3.4-Dihydro-chinolon-(2)* in 70 ccm absol. Benzol und 8.4 g *Phosphoroxychlorid* läßt man 5 Tage unter Feuchtigkeitsausschluß stehen. Danach läßt man, wie unter A. beschrieben, 5.1 g *Anilin* in 10 ccm absol. Benzol zutropfen. Nach 7 stdg. Reaktion bei 70° wird das entstandene rotbraune Öl 2 mal mit ca. 30 ccm absol. Benzol durchgeknetet, mit 15 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser und 200 ccm Benzol überschichtet und geschüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Ausb. nach Abdestillieren des Benzols 7.0 g (59% d. Th.), Schmp. 159–161° (aus Petroläther), gelbbraune Nadeln.

$C_{15}H_{14}N_2$ (222.3) Ber. C 81.05 H 6.35 N 12.60 Gef. C 80.53 H 6.17 N 12.62

Pikrat: Schmp. 211° (Zers.) (aus Dimethylformamid/Wasser).

2.5-Bis-phenylimino-piperazin (XIX): 11.4 g *2.5-Diketo-piperazin* in 50 ccm absol. Benzol und 31 g *Phosphoroxychlorid* in 25 ccm absol. Benzol läßt man 3 Tage stehen, läßt 18.6 g

Anilin in 20 ccm absol. Benzol unter Rühren zutropfen, saugt nach 6 $\frac{1}{2}$ stdg. Reaktion bei 70–75° die entstandene weiche, gelbe Masse ab und wäscht 2 mal mit je 25 ccm absol. Benzol. Der Rückstand wird mit 100 ccm absol. Äthanol 30 Min. unter Rückfluß gekocht, abfiltriert, mit absol. Äthanol gewaschen und getrocknet. Das gelbweiße Pulver (32 g) wird in 1 l warmem Wasser unter starkem Schütteln gelöst, die wäbr. Lösung abfiltriert, mit 2 n NaOH alkalisch gemacht, der hierbei entstehende farblose Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 24 g (91% d. Th.) Rohprodukt, das aus Dimethylformamid/Wasser umkristallisiert wird. Schmp. 245–250° (Zers.), gelbgrüne Kristalle.

C₁₆H₁₆N₄ (264.3) Ber. C 72.70 H 6.10 N 21.20 Gef. C 72.61 H 5.83 N 21.39

Pikrat: Schmp. 183–184° (Zers.) (aus Dimethylformamid/Wasser).

1.4-Dimethyl-2.5-bis-phenylimino-piperazin (XX): Nach A. aus 10 g *Sarkosinanhydrid* in 50 ccm absol. Benzol, 22 g *Phosphoroxchlorid* in 15 ccm absol. Benzol und 13 g *Anilin* in 15 ccm absol. Benzol nach 7 stdg. Reaktion bei 70°. Das Amidin fällt als Rohprodukt aus der wäbr. Lösung nach Alkalizugabe aus. Ausb. 17 g (83% d. Th.), nach Umkristallisieren aus Äthanol in Gegenwart von Aktivkohle Schmp. 170–180° (Zers.), gelbliche Blättchen.

C₁₈H₂₀N₄ (292.4) Ber. C 73.94 H 6.90 N 19.16 Gef. C 73.50 H 6.74 N 19.25

Pikrat: Schmp. 208° (mit Äthanol ausgekocht).

1-Methyl-2-phenylimino-1.2-dihydro-pyridin (XXI): Nach A. aus 11 g *1-Methyl-pyridon-(2)* in 50 ccm absol. Benzol, 15.3 g *Phosphoroxchlorid* in 10 ccm absol. Benzol und 9 g *Anilin* in 10 ccm absol. Benzol nach 7 stdg. Reaktion bei 70°. Ausb. 5 g (27% d. Th.), nach Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 71–72°, gelbe Kristalle (Lit.¹¹⁾: Schmp. 67° (nach Sintern bei 60°).

C₁₂H₁₂N₂ (184.2) Ber. C 78.23 H 6.57 N 15.21 Gef. C 78.24 H 6.45 N 15.17

Pikrat: Schmp. 161° (aus Äthanol/Wasser).

1-Methyl-2-phenylimino-1.2-dihydro-chinolin (XXII): Nach A. aus 8 g *1-Methyl-chinolon-(2)* in 50 ccm absol. Benzol, 7.7 g *Phosphoroxchlorid* in 10 ccm absol. Benzol und 4.7 g *Anilin* in 10 ccm absol. Benzol nach 8 stdg. Reaktion bei 70°. Ausb. 7.5 g (64% d. Th.), Schmp. 75° (aus Petroläther), zitronengelbe Nadeln.

C₁₆H₁₄N₂ (234.3) Ber. C 82.02 H 6.02 N 11.96 Gef. C 81.30 H 5.79 N 12.04

Pikrat: Schmp. 166–167° (aus Äthanol/Wasser, nach Trocknen über P₂O₅ in der Trockenpistole bei 100°).

p-Phenylen-bis-[2-imino-1-methyl-1.2-dihydro-chinolin] (XXIII): Nach A. aus 8 g *1-Methyl-chinolon-(2)* in 50 ccm absol. Benzol, 7.6 g *Phosphoroxchlorid* in 10 ccm absol. Benzol und 2.7 g *p-Phenylendiamin* entsteht nach 8 stdg. Reaktion bei 70° ein gelbes Produkt, das abgesaugt und mit absol. Benzol gewaschen wird. Es wird mit ca. 120 ccm 2 n NaOH versetzt, der hierbei entstehende Niederschlag wird abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 5.5 g (56% d. Th.), Schmp. 311–313°, aus Dimethylformamid braune Kristalle, Schmp. 316–317°.

C₂₆H₂₂N₄ (390.5) Ber. C 79.97 H 5.68 N 14.35 Gef. C 79.58 H 6.25 N 14.62

Pikrat: Schmp. 324° (Zers., ab 290° Dunkelfärbung) (aus Dimethylformamid).

N,N'-Dimethyl-N''-phenyl-guanidin (XXIV): Nach A. aus 13.1 g *N,N'-Dimethyl-harnstoff* in 70 ccm absol. Benzol, 23 g *Phosphoroxchlorid* in 20 ccm absol. Benzol und 28 g *Anilin* in 20 ccm absol. Benzol nach 6 stdg. Reaktion bei 70–75°. Ausb. 14.5 g (60% d. Th.) Rückstand, nach Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 115–116°.

C₉H₁₃N₃ (163.2) Ber. C 66.22 H 8.03 N 25.75 Gef. C 67.05 H 8.06 N 25.51

p,p'-Dichlor-diphenyl-disulfimid-Salz: Schmp. 177° (aus Butylacetat).

$C_9H_{13}N_3 \cdot C_{12}H_9Cl_2NO_4S_2$ (530.5) Ber. C 47.54 H 4.18 N 10.56
Gef. C 47.17 H 4.27 N 10.69

N.N.N'.N'-Tetramethyl-N''-phenyl-guanidin (XXV): Nach A. a) aus 11.6 g *N.N.N'.N'-Tetramethyl-harnstoff* in 50 ccm absol. Benzol, 15.3 g *Phosphoroxychlorid* in 10 ccm absol. Benzol und 9.3 g *Anilin* in 10 ccm absol. Benzol nach 8stdg. Reaktion bei 75°. Ausb. 10 g (52% d. Th.), Sdp.₁₀ 130°, n_D^{20} 1.5696.

$C_{11}H_{17}N_3$ (191.3) Ber. N 21.97 Gef. N 21.77

Pikrat: Schmp. 151° (aus Äthanol).

$C_{11}H_{17}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (420.4) Ber. C 48.57 H 4.80 N 19.99 Gef. C 48.22 H 4.71 N 20.14

b) Aus 10.8 g *Quecksilber(II)-chlorid*, 12 g *Dimethylamin* und 7.8 g *N.N-Dimethyl-N'-phenyl-S-methyl-isothioharnstoff* analog l. c.¹²⁾. Ausb. 5 g (63% d. Th.), Sdp.₁₄ 138—142°.

Pikrat: Schmp. und Misch-Schmp. 151° (aus Äthanol).

N.N.N'.N'-Tetraäthyl-N''-phenyl-guanidin (XXVI): Nach A. aus 13 g *N.N.N'.N'-Tetraäthyl-harnstoff* in 50 ccm absol. Benzol, 11.5 g *Phosphoroxychlorid* in 10 ccm absol. Benzol und 7 g *Anilin* in 10 ccm absol. Benzol nach 8stdg. Reaktion bei 75°. Die mit Natronlauge freigemachte Base wird mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 9 g (49% d. Th.), Sdp._{0.01} 88—90°, n_D^{20} 1.5382.

$C_{15}H_{25}N_3$ (247.4) Ber. C 72.82 H 10.19 N 16.99 Gef. C 72.20 H 10.00 N 17.52

Pikrat: Schmp. 107° (aus Äthanol/Wasser).

N.N.N'.N'-Tetramethyl-N''-p-tolyl-guanidin (XXVII): Nach A. aus 11.6 g *N.N.N'.N'-Tetramethyl-harnstoff* in 50 ccm absol. Benzol, 15.3 g *Phosphoroxychlorid* in 10 ccm absol. Benzol und 10.7 g *p-Toluidin* in 30 ccm absol. Benzol nach 8stdg. Reaktion bei 75°. Ausb. 14 g (68% d. Th.), Sdp.₁₁ 144°, n_D^{20} 1.5621.

$C_{12}H_{19}N_3$ (205.3) Ber. C 70.20 H 9.33 Gef. C 69.73 H 9.23

Pikrat: Schmp. 156—158° (aus wenig Äthanol).

$C_{12}H_{19}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (434.4) Ber. C 49.77 H 5.10 N 19.35 Gef. C 49.03 H 5.00 N 19.15

N.N-Diäthyl-N'-phenyl-N''-phenyl-guanidin (XXVIII): Aus 14.4 g *N.N-Diäthyl-N'-phenyl-harnstoff* in 50 ccm absol. Benzol, 11.5 g *Phosphoroxychlorid* in 10 ccm absol. Benzol und 7 g *Anilin* in 10 ccm absol. Benzol. Nach 7½stdg. Reaktion bei 78° wird das Benzol i. Vak. abdestilliert, der Rückstand noch 1½ Stdn. i. Vak. auf 70° erhitzt, mit 20 g Natriumhydroxyd in 60 ccm Wasser und 200 ccm Benzol versetzt, geschüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten ist, von der Benzolschicht abgetrennt und der Rückstand mehrmals mit Benzol durchgeschüttelt. Die vereinigten Benzolextrakte werden wie üblich aufgearbeitet, das zurückbleibende Öl kristallisiert teilweise zu farblosen Prismen, die aus wäßrigem Äthanol umkristallisiert werden. Ausb. 10 g (50% d. Th.), Schmp. 96—97°.

$C_{17}H_{21}N_3$ (267.4) Ber. C 76.37 H 7.92 N 15.72 Gef. C 75.97 H 7.70 N 15.96

Pikrat: Schmp. 144° (aus Äthanol/Wasser).

p-Phenylen-bis-[N.N.N'.N'-tetramethyl-guanidin] (XXIX): Nach A. aus 11.6 g *N.N.N'.N'-Tetramethyl-harnstoff* in 50 ccm absol. Benzol, 15.3 g *Phosphoroxychlorid* in 10 ccm absol. Benzol und 5.4 g *p-Phenylendiamin* nach 8½stdg. Reaktion bei 75°. Die freie Base wird mit Chloroform ausgeschüttelt, nach Abdestillieren des Chloroforms 8.5 g (56% d. Th.) rotbraunes Pulver, nach Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 154°, rosa Kristalle.

$C_{16}H_{28}N_6$ (304.4) Ber. C 63.12 H 9.27 N 27.61 Gef. C 62.99 H 9.12 N 27.89

Pikrat: Schmp. 274° (Zers.) (aus Dimethylformamid/Wasser).

B. Säureamid-acetale

Dimethylformamid-dimethylacetal (XXX): Zu 29 g *Dimethylformamid* in 70 ccm absol. Äther läßt man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine äther. Lösung von 30 g *Phosgen* in 80 ccm absol. Äther (hergestellt durch Einleiten von Phosgen in absol. Äther unter Methanol/CO₂-Kühlung) so zutropfen, daß die Reaktionstemperatur 15–20° nicht übersteigt, und rührt noch 2–3 Stdn. weiter. Unter starkem Rühren und Eis/Kochsalz-Kühlung läßt man eine Lösung von 14 g Natrium in 250 ccm absol. *Methanol* zutropfen und rührt bei Raumtemperatur noch 2 Stdn. Die Reaktionslösung wird von dem ausgefallenen Natriumchlorid abzentrifugiert und destilliert. Ausb. 14 g (30% d. Th.), Sdp.₇₆₀ 102–105° (Lit.⁴⁾: Sdp.₇₆₀ 104°.

Dimethylformamid-diäthylacetal (XXXI): a) Aus 14.6 g *Dimethylformamid* in 50 ccm absol. Äther, 20 g *Phosgen* in 50 ccm absol. Äther und 9.2 g Natrium in 150 ccm absol. *Äthanol* wie vorstehend beschrieben. Ausb. 13.5 g (46% d. Th.), Sdp.₇₆₀ 128–134°, nach Destillieren über eine 20-cm-Kolonnen Sdp.₇₆₀ 133–134°, n_D^{20} 1.4075 (Lit.^{21a}): Sdp.₇₆₀ 134–136°.

b) wie vorstehend, jedoch anstelle von Natriumalkoholat-Lösung Triäthylamin. Aus 20 g *Dimethylformamid* in 50 ccm absol. Benzol, 20 g *Phosgen* in 50 ccm absol. Benzol und 40 g Triäthylamin in 20 g absol. *Äthanol*. Das Triäthylamin-hydrochlorid wird abgesaugt, das Filtrat destilliert, Ausb. 17.6 g (60% d. Th.) (Rohprodukt), Sdp.₇₆₀ 129–134°.

1-Methyl-2.2-diäthoxy-pyrrolidin (XXXII): Zu 20 g *1-Methyl-pyrrolidon-(2)* in 70 ccm absol. Benzol läßt man unter Eiskühlung, Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 30 g *Phosgen* in 80 ccm absol. Benzol rasch zutropfen, läßt bei Raumtemperatur 1–2 Stdn. stehen, entfernt das überschüssige Phosgen durch Anlegen eines geringen Vakuums, trägt das breiige Reaktionsgemisch in eine Lösung von 9.5 g Natrium in 170 ccm absol. *Äthanol* ein, rührt 1 Stde. bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß, zentrifugiert vom Natriumchlorid ab und destilliert die Lösung. Ausb. 13 g (40% d. Th.), n_D^{20} 1.4365, Sdp.₁₄ 61–62° (Lit.¹³): Sdp.₁₁ 59–60°.

C. Selbstkondensation von Lactamen mit Phosphoroxychlorid

2-Chlor-1-[azacyclohepten-(1)-yl-(2)]-azacyclohepten-(2) (XXXIIIa): Nach Darstellung des Adduktes aus 22.6 g *ε-Caprolactam* in 50 ccm absol. Benzol und 31 g *Phosphoroxychlorid* in 20 ccm absol. Benzol läßt man über Nacht stehen, erwärmt 7 Stdn. unter Rühren auf 70–75°, destilliert Benzol ab, erwärmt den Rückstand 2 Stdn. bei 90–95° i. Vak., löst den Rückstand in Wasser und arbeitet nach A. auf. Ausb. 16 g (71% d. Th.), Sdp._{0.05} 103°, n_D^{20} 1.5408.

C₁₂H₁₉ClN₂ (226.7) Ber. C 63.58 H 8.44 N 12.36 Gef. C 63.98 H 8.58 N 12.68

Pikrat: Schmp. 145° (aus wäbr. Äthanol).

2-Phenylimino-azacycloheptan (XV) aus XXXIIIa: 8 g *XXXIIIa* werden mit 26 g *Anilin* 3–4 Stdn. auf 120–130° erhitzt, in Wasser gegeben, mit 2 n NaOH versetzt, bis sich aus der wäbrigen Phase kein Öl mehr abscheidet, und mit Benzol ausgeschüttelt. Ausb. 11 g (50% d. Th.), Sdp._{0.1} 105°, nach Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. und Misch-Schmp. 107–108°.

2-Chlor-1-[Δ¹-pyrrolinyl-(2)]-Δ²-pyrrolin (XXXIV): Aus 17 g *Pyrrolidon-(2)* in 40 ccm absol. Benzol und 30.7 g *Phosphoroxychlorid* in 20 ccm absol. Benzol, wie bei *XXXIIIa* beschrieben. Ausb. 13 g (80% d. Th.), Sdp.₁₁ 127°, n_D^{20} 1.5598.

Pikrat: Schmp. 132° (aus Äthanol/Wasser).

C₈H₁₁ClN₂·C₆H₅N₃O₇ (399.7) Ber. C 42.04 H 3.54 Cl 8.86 N 17.51
Gef. C 42.12 H 3.71 Cl 8.95 N 17.54

Bis-[azacyclohepten-(1)-yl-(2)]-äther (XXXV): Nach Darstellung des Adduktes aus 45 g *ε-Caprolactam* in 70 ccm absol. Benzol und 30.7 g *Phosphoroxchlorid* in 20 ccm absol. Benzol läßt man über Nacht stehen, erwärmt 13 Stdn. auf 75° und arbeitet nach A. auf. Ausb. 31 g (75% d. Th.), Sdp._{0.06} 98–100° (Lit.¹⁶): Sdp._{0.4} 108°.

Hydrochlorid: Schmp. und Misch-Schmp. mit der nach l. c.¹⁶) dargestellten Verbindung 115–120° (Lit.¹⁶): Schmp. 115–118°.

2-Chlor-1-[azacyclohepten-(1)-yl-(2)]-azacyclohepten-(2) (XXXIIIa) aus XXXV: 5 g XXXV werden mit 10 ccm *Phosphoroxchlorid* versetzt, über Nacht stehengelassen, 3–4 Stdn. auf 65° erwärmt, in Eiswasser gegeben und nach A. aufgearbeitet. Ausb. 2 g (36% d. Th.), Sdp.₁₂ 170–180°.

Pikrat: Schmp. und Misch-Schmp. 144° (aus Äthanol/Wasser).

1-[Δ1-Pyrrolinyl-(2)]-pyrrolidon-(2) (XXXVII): Nach Darstellung des Adduktes aus 34 g *Pyrrolidon-(2)* in 50 ccm absol. Benzol und 31 g *Phosphoroxchlorid* in 20 ccm absol. Benzol rührt man 1–2 Stdn., läßt über Nacht stehen, rührt 9 Stdn. bei 75° und arbeitet, wie bei V angegeben, auf. Ausb. 25 g (82% d. Th.), nach Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 61°.

C₈H₁₂N₂O (152.2) Ber. C 63.13 H 7.95 N 18.41 Gef. C 62.96 H 7.71 N 18.63

Pikrat: Schmp. 98–100° (aus Äthanol).

D. Aminomethylen-Verbindungen

1-Dimethylamino-2,2-dicarbäthoxy-äthylen (XXXVIII): Nach Darstellung des Adduktes aus 29 g *Dimethylformamid* in 50 ccm absol. Benzol und 20 g *Phosgen* in 50 ccm absol. Benzol rührt man noch 1–2 Stdn., läßt 32 g *Malonsäure-diäthylester* und unter Eiskühlung 72 g Natrium-malonsäure-diäthylester zutropfen, rührt 2 Stdn. bei 60–70°, zentrifugiert die Lösung von Natriumchlorid ab, destilliert i. Vak., danach i. Hochvak.; Ausb. 35 g (81% d. Th.), Sdp._{0.07} 123°, *n*_D²⁰ 1.5065.

C₁₀H₁₇NO₄ (215.2) Ber. C 55.80 H 7.96 N 6.51 Gef. C 55.50 H 6.81 N 6.76

Die Umsetzung gelingt auch in Gegenwart von Triäthylamin ohne Natrium-malonsäure-diäthylester.

1-Dimethylamino-2-carbäthoxy-2-cyan-äthylen (XXXIX): a) Nach Darstellung des Adduktes aus 20 g *Dimethylformamid* in 50 ccm absol. Benzol und 20 g *Phosgen* in 50 ccm absol. Benzol rührt man noch 1–2 Stdn., läßt 23 g *Cyanessigsäure-äthylester* und danach 40.4 g Triäthylamin unter Rühren und Eiskühlung zutropfen, rührt 1 Stde. bei 50°, läßt erkalten, saugt ab, wäscht den Rückstand mit absol. Benzol und destilliert das Filtrat i. Vak. Das zurückbleibende Öl kristallisiert und wird i. Hochvak. destilliert. Ausb. 26 g (75% d. Th.), Sdp._{0.07} 137°, Schmp. 79–80° (aus Benzol/Petroläther) (Lit.²²): Schmp. 80–81°.

b) Aus 18.2 g *Dimethylformamid* in 50 ccm absol. Benzol, 19.1 g *Phosphoroxchlorid* in 15 ccm absol. Benzol und 15.5 g *Cyanessigsäure-äthylester* nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß und Aufarbeiten wie üblich. Ausb. 1.5 g (7% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 73°.

1-Methyl-2-[dicyan-methylen]-pyrrolidin (XL): a) Aus 20 g *1-Methyl-pyrrolidon-(2)* in 50 ccm absol. Benzol, 20 g *Phosgen* in 50 ccm absol. Benzol, 13.2 g *Malodinitril* und 40.5 g Triäthylamin wie vorstehend. Der Rückstand wird aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 18.5 g (63% d. Th.), Schmp. 105°, nach Umkristallisieren Schmp. 107° (aus Wasser/Aktivkohle).

C₈H₉N₃ (147.2) Ber. C 65.28 H 6.16 N 28.55 Gef. C 64.72 H 6.10 N 28.76

b) Aus 39.6 g *1-Methyl-pyrrolidon-(2)* in 70 ccm absol. Benzol, 31 g *Phosphoroxchlorid* in 20 ccm absol. Benzol und 13.2 g *Malodinitril* nach A. Nach 6stdg. Reaktion bei 60°, Abdestillieren des Benzols i. Vak., Versetzen des Rückstandes mit 2*n* NaOH, Ausschütteln mit Benzol und Vakuumdestillation 21 g Rückstand, der mit Äthanol aufgeschlämmt und abfiltriert wird. Ausb. 11 g (37% d. Th.), nach Umkristallisieren aus Wasser Schmp. und Misch-Schmp. 105—107°.

1-Methyl-2-[carbäthoxy-cyan-methylen]-pyrrolidin (XLI): Nach Darstellung des Adduktes aus 20 g *1-Methyl-pyrrolidon-(2)* in 50 ccm absol. Benzol und 20 g *Phosgen* in 60 ccm absol. Benzol rührt man 3 Stdn., gibt 22.5 g *Cyanessigsäure-äthylester* und danach 40 g Triäthylamin unter Eiskühlung zu, rührt 2 Stdn. bei 50—60°, versetzt mit Wasser, schüttelt mit Benzol aus, destilliert i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol/Wasser um. Ausb. 16 g (41% d. Th.), Schmp. 123—124°.

$C_{10}H_{14}N_2O_2$ (194.2) Ber. C 61.85 H 7.26 N 14.41 Gef. C 62.15 H 7.32 N 14.71

1-Methyl-2-[dicarbäthoxy-methylen]-pyrrolidin (XLII): Aus 20 g *1-Methyl-pyrrolidon-(2)* in 50 ccm absol. Benzol, 20 g *Phosgen* in 50 ccm absol. Benzol, 32 g *Malonsäure-diäthylester* und 40 g Triäthylamin wie bei XL beschrieben. Ausb. 16 g (33% d. Th.) gelbliches Öl, Sdp._{0.4} 165°, n_D^{20} 1.5232.

$C_{12}H_{19}NO_4$ (241.3) Ber. N 5.81 Gef. N 6.06

1-Methyl-2-[dicyan-methylen]-1.2-dihydro-chinolin (XLIII): Aus 8 g *1-Methyl-chinolon-(2)* in 50 ccm absol. Benzol, 5 g *Phosgen* in 50 ccm absol. Benzol, 3.3 g *Malodinitril* und 10 g Triäthylamin wie vorstehend beschrieben. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegeben, abgesaugt, der Rückstand mit Benzol gewaschen und aus Dimethylformamid umkristallisiert. Ausb. 4 g (40% d. Th.), Schmp. 261°, orange-braune Kristalle.

$C_{13}H_9N_3$ (207.2) Ber. C 75.34 H 4.38 N 20.28 Gef. C 74.81 H 4.17 N 20.54

1-Methyl-2-[carbäthoxy-cyan-methylen]-1.2-dihydro-chinolin (XLIV): Aus 8 g *1-Methyl-chinolon-(2)* in 40 ccm absol. Benzol, 5 g *Phosphoroxchlorid* in 40 ccm absol. Benzol, 6 g *Cyanessigsäure-äthylester* und 10 g Triäthylamin, wie bei XL beschrieben. Nach 3 $\frac{1}{2}$ stdg. Reaktion bei 70° gibt man das Reaktionsgemisch in Wasser, saugt das gelbe Produkt ab, extrahiert das wäbr. Filtrat mit Benzol und kristallisiert das abgesaugte Produkt mit diesen Benzolextrakten um. Ausb. 11 g (87% d. Th.), Schmp. 180°, gelbe Blättchen, nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzol Schmp. 183—184°.

$C_{15}H_{14}N_2O_2$ (254.3) Ber. C 70.85 H 5.55 N 11.02 Gef. C 70.54 H 5.99 N 11.76

1-Methyl-2-[dicarbäthoxy-methylen]-1.2-dihydro-chinolin (XLV): Aus 8 g *1-Methyl-chinolon-(2)* in 50 ccm absol. Benzol, 5 g *Phosgen* in 40 ccm absol. Benzol, 8 g *Malonsäure-diäthylester* und 10 g Triäthylamin, wie unter XL beschrieben. Der Rückstand (rot-schwarzes zähes Öl) wird i. Hochvak. destilliert, Sdp._{0.001} 180—200°, nach mehrtägigem Stehenlassen erfolgt Kristallisation. Ausb. 4.5 g (30% d. Th.), nach Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 91—92°, gelb-orange schillernde Blättchen.

$C_{17}H_{19}NO_4$ (301.3) Ber. C 67.76 H 6.36 N 4.65 Gef. C 67.65 H 6.59 N 5.24

1.1-Bis-diäthylamino-2.2-dicyan-äthylen (XLVI): Aus 17.2 g *Tetraäthylharnstoff* in 40 ccm absol. Benzol und 10 g *Phosgen* in 50 ccm absol. Benzol, wie unter XL beschrieben. Nach Stehenlassen über Nacht gibt man, wie unter XL beschrieben, 7 g *Malodinitril* und danach 20.2 g Triäthylamin zu, rührt 2 Stdn. bei 60—70° und arbeitet, wie unter XL beschrieben, auf. Ausb. 14 g (60% d. Th.), Schmp. 113° (aus Äthanol/Wasser).

$C_{12}H_{20}N_4$ (220.3) Ber. C 65.42 H 9.15 N 25.43 Gef. C 65.22 H 9.23 N 25.86

1.1-Bis-dimethylamino-2-carbäthoxy-2-cyan-äthylen (XLVII): Aus 23 g *Tetramethylharnstoff* in 50 ccm absol. Benzol, 20 g *Phosgen* in 50 ccm absol. Benzol, 23 g *Cyanessigsäure-äthylester* und 40 g Triäthylamin, wie vorstehend beschrieben. Nach Abdestillieren des Benzols und Waschen des Rückstandes mit Äther Ausb. 30 g (70% d. Th.), Schmp. 104–105°.

$C_{10}H_{17}N_3O_2$ (211.3) Ber. C 56.85 H 8.11 N 19.89 Gef. C 56.82 H 7.98 N 20.03

1.1-Bis-dimethylamino-2.2-dicarbäthoxy-äthylen (XLVIII): Aus 11.6 g *Tetramethylharnstoff* in 50 ccm absol. Benzol, 10 g *Phosgen* in 50 ccm absol. Benzol, 16 g *Malonsäure-diäthylester* und 20 g Triäthylamin, wie vorstehend beschrieben. Nach 3 stdg. Reaktion bei 70° wird nach Abkühlen des Reaktionsgemisches Triäthylamin-hydrochlorid abgesaugt, mehrmals mit Benzol gewaschen und die benzolischen Lösungen i. Vak. destilliert. Der ölige Rückstand kristallisiert beim Stehenlassen. Ausb. 16 g (62% d. Th.), nach Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 67–68°.

$C_{12}H_{22}N_2O_4$ (258.3) Ber. C 55.79 H 8.59 N 10.85 Gef. C 55.54 H 8.49 N 10.73

SISIR KUMAR GUHA, JNANENDRA NATH CHATTERJEA und AMIYA KUMAR MITRA

Indigoide Küpenfarbstoffe der Isatinreihe, XI¹⁾

[Indol-(3')]-[4-, 6- und 7-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffe

Aus dem Chemical Laboratory, Science College, Patna (Indien)

(Eingegangen am 22. Februar 1961 *)

7-, 4- und 6-Methoxy-3-hydroxy-thionaphthen wurden synthetisiert, mit Isatin und einigen Isatin-Derivaten zu [Indol-(3')]-[7-, 4- und 6-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffen (a) kondensiert und zu den entsprechenden symm. Thioindigo-Farbstoffen (b) dehydriert. Die Lage der Maxima ihrer Lichtabsorption, verglichen mit den früher untersuchten 5-methoxy-substituierten und den im Thionaphthen- bzw. Indolring nicht substituierten Farbstoffen, verschiebt sich in dieser Reihenfolge nach kürzeren Wellen:

a) 5-Methoxy- > 7-Methoxy- > 4-Methoxy- > Stammfarbst. > 6-Methoxy-
b) 5.5'-Dimethoxy- > 7.7'-Dimethoxy- > 4.4'-Dimethoxy- > Stammfarbst. > 6.6'-Dimethoxy-

Die Farben der isomeren Monomethoxy-Derivate a) sind so charakteristisch, daß man aus den 5- und 7-Methoxy-Derivaten eine Gruppe von Farbstoff-Paaren, eine andere aus den 4- und 6-Methoxy-Derivaten zusammenstellen kann.

Mit dem Ziel, Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe der möglichen vier isomeren [Indol-(3')]-[methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffe zu finden,

*) Kapitel A ist bereits am 21. Dez. 1960, Kapitel B am 12. Januar 1961 eingegangen.

¹⁾ X. *Mittel.*: S. K. GUHA, J. N. CHATTERJEA und A. K. MITRA, *Chem. Ber.* **93**, 1925 [1960].