

GERHARD LEHMANN, HORST SEEFLUTH und GÜNTER HILGETAG
**Notiz über *N.N'*-Dialkyl-formamidine
aus Orthoameisensäureester**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften
zu Berlin, Berlin-Adlershof,
und dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin
(Eingegangen am 27. Juli 1963)

Während die Kondensation primärer aromatischer Amine mit Orthoameisensäure-triäthylester einen bequemen Weg zu *N.N'*-Diaryl-formamidinen dargestellt, gelang die analoge Umsetzung primärer aliphatischer Amine offensichtlich erst in allerjüngster Zeit¹⁾. Zur Erzielung guter Ausbeuten mußte in Gegenwart molarer Mengen Essigsäure gearbeitet werden, die das Amidin durch Salzbildung aus dem Gleichgewicht entfernt.

Wir fanden, daß man in guten bis vorzüglichen Ausbeuten direkt zu freien *N.N'*-Dialkyl-formamidinen gelangt, wenn man die Kondensation zwischen Orthoester und Alkylamin mit einigen Tropfen Bortrifluorid-Ätherat katalysiert und den gebildeten Alkohol fortlaufend über eine Kolonne abdestilliert. Bei 140° Badtemperatur sind hierzu etwa 2–5 Stdn. notwendig.

Beispiele

N.N'-Dicyclohexyl-formamidin: 9.9 g (0.1 Mol) Cyclohexylamin, 7.4 g (0.05 Mol) Orthoameisensäure-triäthylester und 2 Tropfen Bortrifluorid-Ätherat werden 3 Stdn. auf 140° (Badtemp.) erhitzt. Der entstehende Alkohol wird fortlaufend über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Anschließend werden nicht umgesetztes Amin und Orthoformiat i. Vak. abgezogen. Beim Erkalten kristallisiert das Amidin. Ausb. 97%, Schmp. 102–104° (Lit.¹⁾: 102–104°).

Analog gewinnt man: *N.N'*-Dibenzyl-formamidin (91% Ausb.), Schmp. 75–76° (Lit.¹⁾: 75.5–76.5°).

N.N'-Di-*n*-octyl-formamidin (82% Ausb. nach 6 Stdn.), Schmp. 37°.

C₁₇H₃₆N₂ (268.5) Ber. N 10.43 Gef. N 10.66

N.N'-Dicyclohexyl-acetamidin (65% Ausb.), Schmp. 42–44°, Pikrat: Schmp. 171° (Lit.¹⁾: 169.5–171.5).

Orthoessigsäure-triäthylester verhielt sich analog dem Orthoameisenester. Die beschriebene Arbeitsweise läßt sich naturgemäß nicht auf die einfachsten Amine anwenden, die niedriger siedeln als Alkohol; beim Arbeiten unter Rückfluß erhielten wir mit 1- und 2-Amino-propan selbst nach langstündigem Erhitzen nur geringe Ausbeuten.

¹⁾ E. C. TAYLOR und W. A. EHRHART, J. org. Chemistry **28**, 1108 [1963].