

## WOLFGANG JENTZSCH

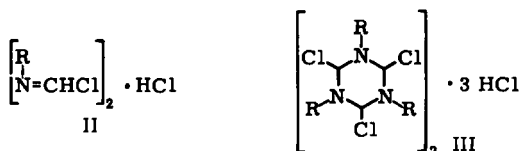
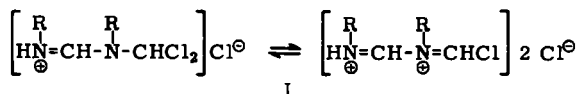
*N*-Monosubstituierte Formamidchloride, II<sup>1)</sup>Reaktionen und Spektren *N,N'*-disubstituierter  
*N*-Dichlormethyl-formamidiniumchloride

Aus dem Farbenforschungslaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,  
Ludwigshafen am Rhein

(Eingegangen am 15. April 1964)

Die aus Phosgen und *N*-monosubstituierten Formamiden entstehenden Verbindungen setzen sich mit Wasser, Alkoholen und primären Aminen zu *N,N'*-disubstituierten Formamidiniumchloriden um. Dieser Reaktionsverlauf sowie die NMR- und IR-Spektren stützen die den Ausgangsstoffen zugeordnete<sup>1)</sup> Konstitution von *N,N'*-disubstituierten *N*-Dichlormethyl-formamidiniumchloriden.

Die Umsetzung von *N*-monosubstituierten Formamiden mit Phosgen führt unter bestimmten Bedingungen zu definierten Verbindungen, denen wir die Konstitution I zugeordnet haben<sup>1)</sup>. Eine diesen *N,N'*-disubstituierten *N*-Dichlormethyl-formamidiniumchloriden entsprechende Struktur (I, R = H) haben L. GATTERMANN und K. SCHNITZPAHN<sup>2)</sup>, F. B. DAINS<sup>3)</sup> sowie L. E. HINKEL und Mitarbb.<sup>4)</sup> für das „Sesquichlorid der Blausäure“<sup>5)</sup> angenommen. J. U. NEF<sup>6)</sup> hat diese Verbindung als Imidchlorid-HCl-Komplex (II, R = H) aufgefaßt, und in neuerer Zeit haben C. GRUNDMANN und A. KREUTZBERGER<sup>7)</sup> das „Sesquichlorid der Blausäure“ als Hexahydrotriazin (III, R = H) formuliert.



Die Konstitutionen II und III sind auch für die von uns dargestellten Verbindungen denkbar. Zum Konstitutionsbeweis haben wir deshalb mit den neuen Verbindungen einige Reaktionen durchgeführt und die NMR- sowie IR-Spektren aufgenommen.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: W. JENTZSCH, Chem. Ber. 97, 1361 [1964].

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1770 [1898].

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 2496 [1902].

<sup>4)</sup> L. E. HINKEL und R. T. DUNN, J. chem. Soc. [London] 1930, 1834; L. E. HINKEL, E. E. AYLING und J. H. BEYNON, ebenda 1935, 674; L. E. HINKEL und T. I. WATKINS, ebenda 1944, 647; L. E. HINKEL und R. P. HULLIN, ebenda 1949, 1033; L. E. HINKEL und G. H. R. SUMMERS, ebenda 1952, 2813.

<sup>5)</sup> L. CLAISEN und F. MATTHEWS, Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 308 [1883].

<sup>6)</sup> Liebigs Ann. Chem. 270, 303 [1892].

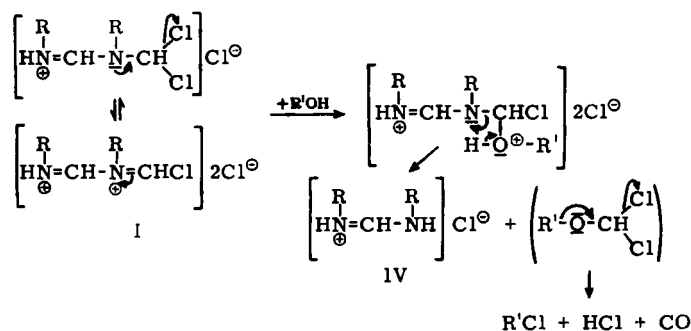
<sup>7)</sup> J. Amer. chem. Soc. 76, 632, 5646 [1954].

## A. SOLVOLYSE

Versetzt man eine Suspension von I, R = Cyclohexyl, in trockenem Tetrahydrofuran bei 20° im Molverhältnis 1 : 1 mit Wasser, so bildet sich in kurzer Zeit unter Entwicklung von Chlorwasserstoff *N,N'*-Dicyclohexyl-formamidiniumchlorid (IV, R = Cyclohexyl). Versetzt man das Cyclohexylderivat mit der zur Bindung des freiwerdenden Chlorwasserstoffs erforderlichen Menge Alkalilauge, so entsteht die freie Amidinbase.

Ebenso glatt wie beim „Sesquichlorid der Blausäure“<sup>3,5)</sup> verläuft die Solvolyse von I mit Alkoholen. Dabei bilden sich ebenfalls die entsprechenden *N,N'*-disubstituierten Formamidiniumchloride (IV) (Tab. 1). Daneben entstehen, wie wir in mehreren Fällen nachweisen konnten, pro Mol IV ein Mol Alkylchlorid und ein Mol Chlorwasserstoff.

Diese Befunde können mit der Hexahydrotriazinstruktur (III) nicht in Einklang gebracht werden. Von I ausgehend, läßt sich die Solvolyse hingegen zwanglos wie folgt formulieren:



Tab. 1. *N,N'*-Disubstituierte Formamidiniumchloride (IV), erhalten durch Solvolyse der entsprechenden *N,N'*-disubstituierten *N*-Dichlormethyl-formamidiniumchloride (I)

Lfd. Nr. des Versuchsteils	I R	R'OH	Ausb. [% d. Th.]	IV	Schmp., Eigenschaften
1	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	98		stark hygroskopisch (Lit. <sup>8)</sup> : zerfließliche Blätter)
2	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> OH	76		222–224°
3	Cyclohexyl	H <sub>2</sub> O	84		231–235° (Lit. <sup>9)</sup> : 229–230°),
4		H <sub>2</sub> O/NaOH	84		freie Base: 97–99° (Lit. <sup>10)</sup> : 106°), Pikrat: 224–226°
5		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	90		232–233°
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	95		125–127°, freie Base: 75–76° (Lit. <sup>10)</sup> : 79°), Pikrat: 135°
7	CH <sub>3</sub>	Tetrahydrofuran	78*)		stark hygroskopisch (Lit. <sup>8)</sup> : zerfließliche Blätter)

\*) Ausb. an 1,4-Dichlorbutan.

8) A. PINNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 358 [1883].

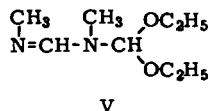
9) M. T. LEPLAWY, D. S. JONES, G. W. KENNER und R. C. SHEPPARD, Tetrahedron [London] 11, 51 [1960].

10) C. GRUNDMANN und A. KREUTZBERGER, J. Amer. chem. Soc. 77, 6559 [1955].

Die Umsetzung von I,  $R = CH_3$ , mit Tetrahydrofuran ergab *N,N'*-Dimethyl-formamidiniumchlorid (IV,  $R = CH_3$ ) und 1,4-Dichlor-butan. Diese Reaktion verläuft im Prinzip nach dem gleichen Schema wie die Alkoholyse.

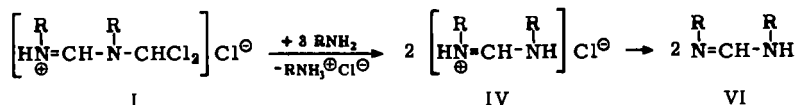
Struktur II möchten wir ausschließen, weil es unwahrscheinlich ist, daß II in saurem Milieu, also unter Bedingungen, die denen bei der Synthese dieser Verbindungen sehr ähnlich sind, in ein Amidin übergeht. Außerdem bildet sich aus dem Cyclohexylderivat und Äthyl-diisopropylamin nach dem Gaschromatogramm weniger als 1 Molprozent Cyclohexylisonitril, was bei dem leichten Übergang von Imidchloriden in Isonitrile<sup>11)</sup> mit Struktur II nicht zu vereinbaren ist.

Führt man die Verseifung von I mit Natriumalkoholat durch, so kann man bei vorsichtigem Arbeiten die *N*-Formylamidin-acetale fassen, z. B. V. Diese sind jedoch so wenig stabil, daß man daneben stets, meist sogar als Hauptprodukt, die entsprechenden Amidine erhält.



#### B. AMINOLYSE

Setzt man I mit primären Aminen um, so erhält man ebenfalls *N,N'*-disubstituierte Formamidiniumchloride (IV), bzw. nach der wäßrig-alkalischen Aufarbeitung die freien Basen (VI) (Tab. 2).



Tab. 2. *N,N'*-Disubstituierte Formamidine (VI) aus *N,N'*-disubstituierten *N*-Dichlormethyl-formamidiniumchloriden (I) und primären Aminen

Lfd. Nr. des Versuchsteils	I R	Ausb. [% d. Th.]	Schmp.	VI Sdp./Torr
8	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	72	Pikrat: 105–107°	95–100°/20 (Lit. 12): 94–96°/20)
9	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	68	Pikrat: 162–163°	97–99°/14 (Lit. 12): 97–113°/13)
10	Cyclohexyl	82	97–99° (Lit. 10): 106°)	
11	Cyclooctyl	72	82–84° Bis-[4-chlor-phenyl]- sulfimidsalz: 171–172°	
12	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	85	133–135° (Lit. 13): 140–141°)	

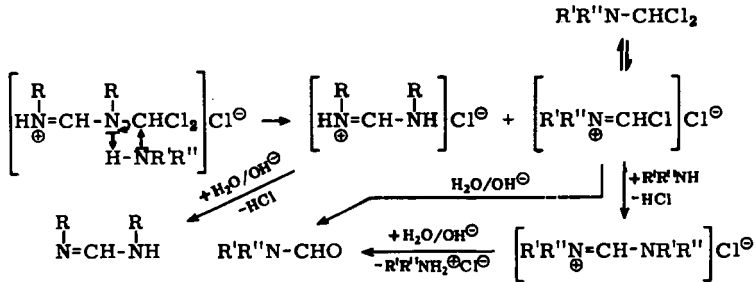
Dieses Ergebnis würde sich auch mit Struktur III deuten lassen. Daß Konstitution III für die aus *N*-monosubstituierten Formamiden und Phosgen erhaltenen Verbindungen jedoch nicht zutrifft, zeigt sich bei der Umsetzung mit Aminen  $R'NH_2$  und  $R'R''NH$ . Schon DAINS<sup>3)</sup> hat das „Sesquichlorid der Blausäure“ mit aromatischen Aminen umgesetzt und *N,N'*-Diaryl-formamidine neben Formamidin erhalten. Analog

<sup>11)</sup> I. UGI und R. MEYR, *Angew. Chem.* **70**, 702 [1958]; *Chem. Ber.* **93**, 239 [1960]; I. UGI, W. BETZ, U. FETZER und K. OFFERMANN, ebenda **94**, 2814 [1961].

<sup>12)</sup> BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. M. SEEFELDER und W. JENTZSCH), D. A. S. 1154459, C. A. **60**, 2791 a [1964].

<sup>13)</sup> H. G. MANDEL und A. J. HILL, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3978 [1954].

entsteht aus I, R = CH<sub>3</sub>, und Anilin *N.N'*-Diphenyl-formamidin und nicht *N*-Methyl-*N'*-phenyl-formamidin; das daneben gebildete *N.N'*-Dimethyl-formamidin kann bei wäßrig-alkalischer Aufarbeitung nicht gefaßt werden. Desgleichen haben wir aus I, R = Cyclohexyl, und Dimethylamin *N.N'*-Dicyclohexyl-formamidin und aus I, R = Cyclooctyl, und Diäthylamin *N.N'*-Dicyclooctyl-formamidin erhalten. Das bei diesen Umsetzungen gebildete Dimethylformamid bzw. Diäthylformamid wurde in guter Ausbeute isoliert. Den Reaktionsverlauf veranschaulicht folgendes Schema:



### C. SPEKTREN

Die NMR-Spektren der aus *N*-monosubstituierten Formamiden und Phosgen erhaltenen Verbindungen zeigen die in Tab. 3 zusammengestellten Signale.

Tab. 3. NMR-Spektren von *N.N'*-disubstituierten *N*-Dichlormethyl-formamidiniumchloriden (I) \*)

I	$\left[ \begin{array}{c} \text{HN}^{\oplus}=\text{CH}-\text{N}-\text{CHCl}_2 \\   \quad   \\ \text{R} \quad \text{R}' \end{array} \right] \text{Cl}^{\ominus}$					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
R = R'	$\begin{array}{c} \text{HN}^{\oplus} \\   \\ \text{R} \end{array}$	-CH-	-CHCl <sub>2</sub>	>N-R'	$\begin{array}{c} \text{N}^{\oplus} \\   \\ \text{R} \end{array}$	Signale der nicht α-ständigen Protonen
CH <sub>3</sub>	11.2	9.88	8.60	3.50	3.33	—
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	11.3	9.75	8.60	3.6	3.90	CH <sub>2</sub> 1.95; CH <sub>3</sub> 1.10
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	11.5	9.75	8.62	3.45	3.90	CH 2.25; CH <sub>3</sub> 1.05
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	11.6	10.0	8.55	5.20	4.55	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.25

\* Aufgenommen bei 60 MHz in 5- bis 10-proz. Lösung in CDCl<sub>3</sub>. Die Zahlen bedeuten δ-Werte in ppm, bez. auf (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si als Nullpunkt.

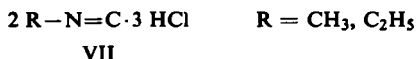
Das Signal (2) erscheint als Dublett mit der Aufspaltung von 14 Hz, entsprechend einer Kopplung mit der (=NH-)Gruppe. Ebenso ist das Signal (5) der in α-Stellung zur (=NH-)Gruppe befindlichen CH<sub>3</sub>- bzw. CH<sub>2</sub>-Gruppe ein Dublett mit der Aufspaltung von 5–8 Hz, entsprechend einer Kopplung mit der (=NH-)Gruppe. Die Aufspaltung ist nur für R = CH<sub>3</sub> genau meßbar (4.4 Hz); bei den übrigen Substituenten ist die Dublettaufspaltung durch Kopplung mit den β-ständigen Gruppen bzw. durch den Substituenten R' gestört. Das Intensitätsverhältnis der Signale (1):(2):(3):(4, 5, 6) ist sehr genau 1:1:1:n, wobei n die Gesamtzahl der in R

und R' vorhandenen Protonen ist. Ein brauchbares Spektrum vom „Sesquichlorid der Blausäure“ konnte wegen zu geringer Löslichkeit dieser Verbindung nicht erhalten werden.

Die IR-Spektren zeigen bei 5.9–6.0  $\mu$  eine ausgeprägte Bande, die wir der  $\text{N}^{\oplus}=\text{C}^{\ominus}$ -Bindung (vgl. l. c. <sup>14</sup>), und im Bereich zwischen 3 und 4  $\mu$  eine breite Bande, die wir der  $\text{H}-\text{N}^{\oplus}$ -Bindung zuordnen möchten.

Reaktionen und Spektren bestätigen, daß die aus N-monosubstituierten Formamiden und Phosgen dargestellten Verbindungen<sup>1)</sup> die Struktur von N.N'-disubstituierten N-Dichlormethyl-formamidiniumchloriden (I) besitzen.

Struktur I, R = CH<sub>3</sub> bzw. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, dürfte auch für die von A. GAUTIER<sup>15)</sup> aus Methyl- bzw. Äthylisocyanid und trockenem Chlorwasserstoff erhaltenen, als VII aufgefaßten Verbindungen



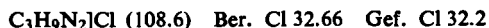
zutreffen, denn die analog der GAUTIERSchen Vorschrift aus Cyclohexylisocyanid und Chlorwasserstoff hergestellte Verbindung ist mit dem N-Dichlormethyl-N.N'-dicyclohexyl-formamidiniumchlorid (I, R = Cyclohexyl) identisch.

Herrn Dr. W. BRÜGEL, Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, danke ich für die Aufnahme und Diskussion der Spektren und Herrn Dr. MELERA, Varian AG, Zürich, für eine spektroskopische Untersuchung des N.N'-Dimethyl-N-dichlormethyl-formamidiniumchlorids.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### A. Solvolyse

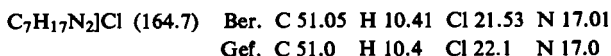
1. N.N'-Dimethyl-formamidiniumchlorid (IV, R = CH<sub>3</sub>): 57.5 g (300 mMol) I, R = CH<sub>3</sub>, werden in 60 g n-Propanol unter Rückfluß auf 70° erhitzt. Das entstehende n-Propylchlorid siedet unter Rückfluß, und die Temperatur des Gemisches sinkt auf 55–60°. Nach 8 Stdn. wird abgekühlt und abgesaugt. Ausb. 32.0 g (98% d. Th.). Farblose, stark hygroskopische Kristalle.



Die Mutterlauge wird destilliert und der Gehalt des Destillats an n-Propylchlorid gaschromatographisch durch Auswertung nach Flächenprozenten ohne Eichung bestimmt. Gef. 25.3 g (108% d. Th.).

In einer Wiederholung des Versuches mit 38.3 g (200 mMol) I, R = CH<sub>3</sub>, wird Stickstoff durch das Reaktionsgemisch geleitet, das Abgas in überschüssige 1 n NaOH geführt und titriert. Gef. 7.25 g HCl (99% d. Th.).

2. N.N'-Diisopropyl-formamidiniumchlorid (IV, R = i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>): 24.75 g (100 mMol) I, R = i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, werden in 60 ccm Methanol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man kühlt auf 0° ab, versetzt mit 80 ccm Äther, saugt ab und kristallisiert aus Chloroform um. Ausb. 12.5 g (76% d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 222–224°.



<sup>14)</sup> L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, S. 209, Verlag Dr. D. Steinkopff, Darmstadt 1955.

<sup>15)</sup> Ann. Chimie [4] 17, 222–240 [1869].

3. *N,N'*-Dicyclohexyl-formamidiniumchlorid (IV,  $R = \text{Cyclohexyl}$ ): 32.75 g (100 mMol) *I*,  $R = \text{Cyclohexyl}$ , in 150 ccm Tetrahydrofuran werden bei 20° tropfenweise mit 1.98 g (110 mMol) Wasser versetzt und 3 Stdn. auf 40–50° erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand mit 2 ccm Aceton verrieben und abgesaugt. Ausb. 20.5 g (84% d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 231–235°.

4. *N,N'*-Dicyclohexyl-formamidin: 32.75 g (100 mMol) *I*,  $R = \text{Cyclohexyl}$ , werden bei 0° in 70 ccm Methanol gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 12.0 g (300 mMol) Natriumhydroxyd in 120 ccm Wasser versetzt. Danach wird sofort ausgeäthert und die Ätherlösung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein Sirup (24 g), der mit 40 ccm Cyclohexan verrieben wird. Nach Absaugen und Abpressen auf Ton erhält man 17.5 g (84% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 97–99°. Pikrat (aus Äthanol): Schmp. 224–226°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$  (437.4) Ber. C 52.16 H 6.22 N 16.01 O 25.60  
Gef. C 52.8 H 6.4 N 15.5 O 25.5

5. *N,N'*-Dicyclohexyl-formamidiniumchlorid (IV,  $R = \text{Cyclohexyl}$ ): 32.75 g (100 mMol) *I*,  $R = \text{Cyclohexyl}$ , werden in 100 ccm absol. Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man engt auf 40 ccm ein, kühlt auf 0° und saugt ab. Ausb. 22.0 g (90% d. Th.), Schmp. 232–233°.

6. *N,N'*-Dibenzyl-formamidiniumchlorid (IV,  $R = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ): 18.0 g (52 mMol) *I*,  $R = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ , werden in 120 ccm Methanol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dabei wird ein schwacher Strom trockenen Stickstoffs durch das Reaktionsgemisch und das Abgas durch eine auf –70° gekühlte Falle geleitet. Das Kondensat (2.2 g) enthält nach gaschromatographischer Analyse 1.6 g (61% d. Th.) Methylchlorid.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 13.0 g (95% d. Th.) rohes IV,  $R = \text{Benzyl}$ , vom Schmp. 112–116°, aus Aceton 125–127°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$  (260.8) Ber. C 69.09 H 6.57 Cl 13.6 N 10.74  
Gef. C 68.2 H 6.5 Cl 12.8 N 10.4

Freie Base: Schmp. 75–76°.

Pikrat: Schmp. 135° (aus Äthanol).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$  (453.4) Ber. C 55.63 H 4.22 N 15.45 O 24.70  
Gef. C 56.1 H 4.2 N 15.4 O 24.8

7. *N,N'*-Dimethyl-formamidiniumchlorid (IV,  $R = \text{CH}_3$ ): 57.5 g (300 mMol) *I*,  $R = \text{CH}_3$ , und 75 ccm absol. Tetrahydrofuran werden im Schüttelautoklaven 10 Stdn. auf 150° erhitzt. Man gießt das Lösungsmittel ab, wäscht den halbkristallinen Rückstand mit wenig Tetrahydrofuran und analysiert die vereinigten Lösungen gaschromatographisch. Sie enthalten 26.6 g (78% d. Th.) 1,4-Dichlor-butan.

Der dunkel gefärbte Rückstand wird auf Ton aufgestrichen und danach mit Aceton digeriert.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$  (108.6) Ber. Cl 32.66 Gef. Cl 32.9

*N,N'*-Dimethyl-*N*-formyl-formamidin-diäthylacetal (V): Zu 13.8 g (600 mMol) Natrium, gelöst in 250 ccm absol. Äthanol, wird bei 20° unter Kühlung eine Lösung von 38.3 g (200 mMol) *I*,  $R = \text{CH}_3$ , in 80 ccm absol. Äthanol zugetropft. Man rührt 4 Stdn. bei 20°, filtriert vom Natriumchlorid ab, engt das Filtrat i. Vak. ein und destilliert den Rückstand. Hauptfraktion 22.0 g (63% d. Th.), Sdp.<sub>17</sub> 108–126°. Zur Analyse wird nochmals destilliert; Sdp.<sub>19</sub> 96–101°.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$  (174.2) Ber. C 55.14 H 10.41 N 16.08 O 18.37  
Gef. C 54.8 H 10.6 N 15.9 O 18.7

Pikrat (aus Benzol): Schmp. 92–94°.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$  (403.3) Ber. C 41.69 H 5.25 N 17.36 O 35.70  
Gef. C 42.0 H 4.8 N 17.4 O 36.1

## B. Aminolyse

8. *N,N'*-Di-*n*-propyl-formamidin (VI,  $R = n\text{-C}_3\text{H}_7$ ): Zu 74.25 g (300 mMol) I,  $R = n\text{-C}_3\text{H}_7$ , in 400 ccm Tetrahydrofuran wird bei 0° eine Lösung von 53.1 g (900 mMol) *n*-Propylamin in 100 ccm Tetrahydrofuran getropft. Man erhitzt 3 Stdn. auf 40–45°, kühlt auf 0° ab, macht mit 10-proz. KOH alkalisch, äthert rasch aus und trocknet die Ätherlösung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 55.6 g (72% d. Th.), Sdp.<sub>20</sub> 95–100°.

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2$  (128.2) Ber. C 65.57 H 12.58 N 21.85 Gef. C 65.5 H 12.6 N 22.0

Pikrat (aus Benzol): Schmp. 105–107°.

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$  (357.3) Ber. C 43.69 H 5.36 N 19.60 O 31.34  
Gef. C 43.5 H 5.2 N 19.7 O 31.1

9. *N,N'*-Diisobutyl-formamidin (VI,  $R = i\text{-C}_4\text{H}_9$ ): 43.3 g (150 mMol) I,  $R = i\text{-C}_4\text{H}_9$ , werden mit 32.85 g (450 mMol) Isobutylamin nach 8. umgesetzt. Ausb. 32.0 g (68% d. Th.), Sdp.<sub>14</sub> 97–99°.

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2$  (156.2) Ber. C 69.17 H 12.90 N 17.93 Gef. C 68.6 H 12.7 N 17.9

Pikrat (aus Benzol): Schmp. 162–163°.

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$  (385.4) Ber. C 46.75 H 6.02 N 18.17 O 29.06  
Gef. C 47.3 H 5.8 N 18.1 O 28.3

10. *N,N'*-Dicyclohexyl-formamidin (VI,  $R = \text{Cyclohexyl}$ )

a) 32.8 g (100 mMol) I,  $R = \text{Cyclohexyl}$ , werden mit 29.7 g (300 mMol) Cyclohexylamin nach 8. umgesetzt. Ausb. 34.0 g (82% d. Th.), Schmp. 97–99°.

b) Zu 32.8 g (100 mMol) I,  $R = \text{Cyclohexyl}$ , in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran wird bei 0° eine Lösung von 13.5 g (300 mMol) Dimethylamin in 50 ccm Tetrahydrofuran getropft. Man erhitzt 2 Stdn. auf 40°, versetzt unter Eiskühlung mit verd. Kalilauge und äthert aus. Die Destillation ergibt nach einem Vorlauf (5.5 g, Siedebereich 35–160°/15 Torr), der nach dem Gaschromatogramm zu 78% aus Dimethylformamid besteht, 18.0 g (86% d. Th.) des Formamidins, Sdp.<sub>15</sub> 162–180°, Schmp. 94–97°, 97–100° (aus Petroläther); Misch-Schmp. mit authent. Probe<sup>10)</sup>: 97–100°.

11. *N,N'*-Dicyclooctyl-formamidin (VI,  $R = \text{Cyclooctyl}$ )

a) 48.0 g (125 mMol) I,  $R = \text{Cyclooctyl}$ , werden mit 47.6 g (375 mMol) Cyclooctylamin nach 8. umgesetzt. Das nach Abdestillieren des Äthers erhaltene Rohprodukt wird aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 38.0 g (72% d. Th.), Schmp. 82–84°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{N}_2$  (264.4) Ber. C 77.21 H 12.20 N 10.59 Gef. C 77.2 H 11.8 N 10.9

Bis-[4-chlor-phenyl]-sulfimidsalz: Schmp. 171–172° (aus Essigester).

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{N}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{S}_2$  (630.6) Ber. C 55.23 H 6.55 Cl 11.25 N 6.66 O 10.15 S 10.15  
Gef. C 56.1 H 6.8 Cl 10.5 N 6.9 O 10.6 S 9.7

b) Zu 76.7 g (200 mMol) I,  $R = \text{Cyclooctyl}$ , in 120 ccm absol. Tetrahydrofuran wird bei 0° eine Lösung von 29.2 g (400 mMol) Diäthylamin in 50 ccm Tetrahydrofuran getropft. Man erhitzt allmählich auf 50°, behält diese Temperatur 4 Stdn. bei, kühlt dann ab, versetzt mit überschüss., konz. Kaliumcarbonatlösung, extrahiert mehrmals mit Äther, trocknet die vereinigten Ätherlösungen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und destilliert das Lösungsmittel über eine kleine Kolonne ab. Der Rückstand wird bei 0.1 Torr unter Zwischenschaltung einer auf –70° gekühlten Falle 2 Stdn. auf 60–70° erhitzt. Es kondensieren 27 g farblose Flüssigkeit, die über eine kleine

Kolonne fraktioniert wird. Dabei werden 13.5 g (67% d. Th.) *Diäthylformamid* isoliert, Sdp.<sub>17</sub> 70–72° (Lit.<sup>16)</sup>: Sdp.<sub>14</sub> 66–67°,  $n_D^{20}$  1.4342 (authent. Probe  $n_D^{20}$  1.4345).

Der Rückstand der Hochvakuumdestillation wird mit 100 ccm Petroläther verrieben und abgesaugt. Ausb. 52.0 g (87% d. Th.), Schmp. 75–81°; Misch-Schmp. mit dem nach 11a erhaltenen Produkt 76–80°.

12. *N.N'*-Diphenyl-formamidin (VI, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

a) 63.0 g (200 mMol) I, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, werden mit 55.8 g (600 mMol) *Anilin* nach 8. umgesetzt. Man verreibt den nach Abdestillieren des Äthers erhaltenen Rückstand mit 100 ccm Petroläther und saugt ab. Ausb. 67.0 g (85% d. Th.), Schmp. 133–135°; Misch-Schmp. mit authent. Probe<sup>13)</sup>: keine Depression.

b) Zu 38.3 g (200 mMol) I, R = CH<sub>3</sub>, in 200 ccm Tetrahydrofuran wird bei 0° eine Lösung von 55.8 g (600 mMol) *Anilin* in 100 ccm Tetrahydrofuran zugetropft. Man erhitzt 5 Stdn. auf 40°, versetzt unter Eiskühlung mit verd. Natronlauge, äthert aus und destilliert die Ätherlösung. Fraktion 1: Sdp.<sub>15</sub> 76–79°, 15.5 g *Anilin*; Fraktion 2: Siedebereich 80–155°/15 Torr, 11 g Zwischenfraktion; Fraktion 3: Sdp.<sub>0.2</sub> 163–167°, 19.0 g (48% d. Th.) *N.N'*-Diphenyl-formamidin, Schmp. 137–139°, Misch-Schmp. mit authent. Probe 138–139°; Rückstand 13 g.

*N*-Dichlormethyl-*N.N'*-dicyclohexyl-formamidiniumchlorid (I, R = Cyclohexyl): Eine Lösung von 15.0 g (137 mMol) *Cyclohexylisonitril* in 120 ccm absol. Äther wird bei –10° mit *Chlorwasserstoff* gesättigt. Man rührt über Nacht bei 20°, saugt ab und wäscht mit 50 ccm Aceton. Ausb. 12.0 g (53% d. Th.), Schmp. 158–159°. Misch-Schmp. mit der aus *N*-Cyclohexyl-formamid und Phosgen dargestellten Verbindung ohne Depression.

<sup>16)</sup> E. OTT, G. DITTUS und H. WEISENBURGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 84 [1943].