

WOLFGANG JENTZSCH und MATTHIAS SEEFELDER

Über *N,N'*-disubstituierte Formamidine

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

(Eingegangen am 20. November 1964)

Cyanwasserstoffsäure reagiert unter milden Bedingungen mit aliphatischen Diaminen zu cyclischen Formamidinen (Δ^2 -Imidazolinen und Δ^2 -Tetrahydropyrimidinen), mit primären aliphatischen Aminen zu *N,N'*-Dialkylformamidinen.

Bei der Überführung der $-C \equiv N$ -Gruppe in die Amidin-Gruppe nimmt man im allgemeinen den Umweg über die Imidsäureester¹⁾. Die direkte Überführung von Nitrilen in Amidine gelingt nur bei hoher Temperatur (180–300°) und in Anwesenheit saurer Katalysatoren^{2–4)}. Aktivierte Nitrile reagieren zum Teil erheblich leichter; Dicyan^{5–9)}, Trichlor- und Trifluoracetonitril^{10,11)} setzen sich schon unter milderer Bedingungen glatt mit Aminen um.

Auch Blausäure, die uns unter dem Gesichtspunkt einer direkten Formamidinsynthese interessierte, wurde schon mit Aminen umgesetzt. Nach T. D. STEWART und B. J. FONTANA¹²⁾ reagieren Cyanwasserstoffsäure und Amine nur unter Salzbildung, dagegen sollen sich nach J. G. ERICKSON¹³⁾ aliphatische Amine bei längerem Einwirken (einige Tage) bei 20° an die Dreifachbindung der Blausäure anlagern; es wurden jedoch keine Formamidine isoliert.

Wir haben zunächst aliphatische 1,2- und 1,3-Diamine mit HCN umgesetzt und fanden, daß sich die primär entstehenden Cyanide schon bei 40 bis 60° unter kräftiger NH_3 -Entwicklung in cyclische Formamidine (II, Δ^2 -Imidazoline bzw. Δ^2 -Tetrahydropyrimidine) umwandeln.

In 2-Stellung unsubstituierte Imidazoline bzw. Tetrahydropyrimidine waren bisher nur schwer zugänglich: Mit *s*-Triazin als „aktivierter Cyanwasserstoffsäure“ sind die Ausbeuten sehr gut^{14,15)}, jedoch ist *s*-Triazin nur umständlich herstellbar. Nur in einem Falle, beim

1) A. PINNER, Die Chemie der Imidoäther und ihre Derivate, R. Oppenheim, Berlin 1892.

2) P. OXLEY und W. F. SHORT, J. chem. Soc. [London] 1946, 147; 1947, 497; 1948, 303; 1950, 859.

3) F. C. COOPER und M. W. PARTRIDGE, J. chem. Soc. [London] 1953, 255.

4) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES (Erf. W. G. M. IONEN und R. F. MASEY), Brit. Pat. 861 526, C. A. 55, 24 676 f [1961].

5) AMERICAN CYANAMID CO. (Erf. L. T. MORIN und K. MATSUDA), Amer. Pat. 3 004 060, C. A. 56, 46 258 [1962].

6) TH. CURTIUS und G. M. DEDICHEN, J. prakt. Chem. [2] 50, 245 [1894].

7) H. M. WOODBURN, B. A. MOREHEAD und W. H. BONNER, J. org. Chemistry 14, 555 [1949].

8) H. M. WOODBURN, B. A. MOREHEAD und C. M. CHIH, J. org. Chemistry 15, 535 [1950].

9) H. M. WOODBURN und L. N. PINO, J. org. Chemistry 16, 1389 [1951].

10) I. G. FARBENINDUSTRIE (Erf. K. DACHLAUER), Dtsch. Reichs-Pat. 671 785, C. 1939 I, 3800.

11) W. L. PELLY und H. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 78, 6032 [1956].

12) J. Amer. chem. Soc. 62, 3281 [1940].

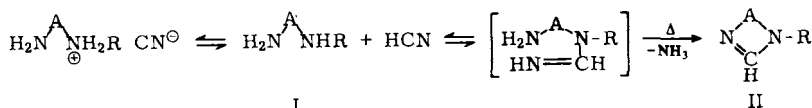
13) AMERICAN CYANAMID CO. (Erf. J. G. ERICKSON), Amer. Pat. 2 615 023, J. G. ERICKSON, J. org. Chemistry 20, 1569 [1955], C. A. 47, 9349 d [1953].

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

15) OLIN MATHIESON CHEM. CO. (Erf. CH. GRUNDMANN und A. KREUTZBERGER), Amer. Pat. 2 841 585, C. 1959, 8720.

N-Propyl-trimethylendiamin, erhielt J. L. RIEBSOMER¹⁶⁾ zu 13% das entsprechende Imidazolin. H. C. CHITWOOD und E. E. REID¹⁷⁾ gelang es nicht, das *N,N'*-Diformyl-äthylendiamin zum Imidazolin zu cyclisieren. Dagegen erhielten G. S. SKINNER und P. R. WUNZ¹⁸⁾ durch Umsetzung von Trimethylendiamin mit Ameisensäureester in 39-proz. Ausbeute 1.4.5.6-Tetrahydro-pyrimidin.

Beim Zufügen von wasserfreier Blausäure zu dem vorgelegten Amin tritt zunächst durch Bildung des Hydrocyanids desamins teilweise Verfestigung des Gemisches ein. Beim Erwärmen löst sich dieser Festkörper wieder auf, wobei unter Verschiebung des vorgelagerten Cyanidgleichgewichtes und unter Abspaltung von Ammoniak Ring-schluß eintritt, wie es das nachfolgende Schema zeigt.



Zur Darstellung der cyclischen Formamidine haben wir folgende drei Arbeitsweisen benutzt:

a) Man legt das Diamin (mit oder ohne Lösungsmittel) vor und tropft die flüssige HCN (am besten im Molverhältnis 1:0.9) unter Eiskühlung zu. Hierbei bildet sich ein Kristallbrei, der sich beim Aufheizen allmählich verflüssigt, um bei 40–60° lebhaft Ammoniak zu entwickeln. Das Arbeiten im Autoklaven ist nur dann erforderlich, wenn die Dissoziation des Primäradduktes in die Ausgangsverbindungen wesentlich leichter erfolgt als die irreversible Cyclisierung unter Ammoniakabspaltung.

b) HCN wird bei Reaktionstemperatur in das Diamin eingetropft bzw. als Gas eingeleitet.

c) Reaktion in der Dampfphase.

Die Ausbeuten können beim gleichen Produkt je nach Arbeitsweise sehr verschieden sein (Tab. 1). Die optimalen Bedingungen müssen von Fall zu Fall festgestellt werden. Das durch polymere Blausäure dunkel gefärbte Reaktionsgemisch wird nach beendeter Ammoniakentwicklung im Vakuum fraktioniert.

Die glatte Bildung der cyclischen Formamidine ließ vermuten, daß bei der Umsetzung aliphatischer Diamine mit HCN die Ammoniakabspaltung dadurch begünstigt ist, daß eine zweite Aminogruppe zur Verfügung steht. Im Gegensatz zu ERICKSON¹³⁾, der aus primären aliphatischen Monoaminen (z. B. *n*-Butylamin) keine Formamidine erhalten hat, fanden wir, daß man beim Erwärmen mit HCN im Temperaturbereich von 50–120° aus den primär gebildeten Addukten ebenfalls Ammoniak abspalten kann: In mäßigen bis guten Ausbeuten gelangt man in einer Stufe zu den freien *N,N'*-Dialkyl-formamidinen¹⁹⁾.

G. LEHMANN und Mitarbb.²⁰⁾ haben die Methode von E. C. TAYLOR²¹⁾ so modifiziert, daß man durch Umsetzung aliphatischer Amine mit Orthoestern die freien Amidine erhält, jedoch scheint das Verfahren nur auf höhere Amine anwendbar zu sein.

16) J. Amer. chem. Soc. **70**, 1629 [1948].

17) J. Amer. chem. Soc. **57**, 2424 [1935].

18) J. Amer. chem. Soc. **73**, 3814 [1951].

19) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK (Erf. M. SEEFELDER und W. JENTZSCH), Dtsch. Bundespat. 1 154 459.

20) G. LEHMANN, H. SEEFELDER und G. HILGETAG, Chem. Ber. **97**, 299 [1964].

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


Tab. 1. Umsetzung von Diaminen (I) mit HCN

A	Diamin (I)	R	Umsetzungsprodukt (II)	% Ausb.	Schmp. °C	Sdp. °C/Torr
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \end{array}$	H	H	Δ^2 -Imidazolin	a) 43 b) 57 c) 85	45 Pikrat: 164—165	70—76/0.3
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 - \text{C}(\text{H}) - \text{CH}_3 \\ \end{array}$	H	H	4-Methyl- Δ^2 -imidazolin	66		50—51/0.4
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \end{array}$	C_6H_5	C_6H_5	1-Phenyl- Δ^2 -imidazolin	58		94—95/0.2
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	1- $[\beta$ -Amino-äthyl]- Δ^2 -imidazolin	76		72—80/0.3
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3(p)$	$-\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3(p)$	1- $[\beta$ -Methoxy-benzyl]- Δ^2 -imidazolin	72	68—69	140—165/0.7
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$	1- $[\beta$ -Hydroxy-äthyl]- Δ^2 -imidazolin		58—59	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \end{array}$	H	H	1.4.5.6-Tetrahydro-pyrimidin	a) 87 b) 88		125/18
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \end{array}$	C_2H_5	C_2H_5	1-Äthyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyrimidin	74		90—92/20
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$	H	H	4.4.6-Trimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyrimidin	55		75—80/ 1—2.5
$-\text{[CH}_2\text{]}_4-$	H	H	1.3-Diaza-cyclo-hepten-(1)	60*)		112—125/ 0.4—0.6

*) Bei 50-proz. Umsatz.

Umsetzung und Aufarbeitung verlaufen im Prinzip wie bei den Diaminen, wobei man die niedrigen Homologen im Autoklaven umsetzt. Die (auf HCN berechneten) Ausbeuten lassen sich etwas verbessern, wenn man das Amin in der 2.5- bis 3fachen molaren Menge anwendet. Die Ausbeuten an *N,N'*-Dialkyl-formamiden sind bei den niedrigen Homologen am besten (Tab. 2); bei höheren Resten R fallen dagegen die Ausbeuten ab. Das *N,N'*-Dicyclohexyl-formamid erhielten wir nur in ganz geringer Ausbeute, während sich Anilin unter den geschilderten Bedingungen überhaupt nicht umsetzen ließ.

Tab. 2. *N,N'*-Dialkyl-formamide, $R-N=CH-NH-R$, aus der Umsetzung von Monoaminen mit HCN

R	Ausb. (% d. Th.)	Sdp. °C/Torr	Pikrat- Schmp. °C
CH ₃	68	50—53/12	164—166
C ₂ H ₅	44	62—63/12	119—121
n-C ₃ H ₇	60	94—96/20	105—108
n-C ₄ H ₉	60	115—125/15—20	112—114
i-C ₄ H ₉	56	102—104/16	162—163
(CH ₃) ₂ CH—[CH ₂] ₂ —	46	134—138/21	
C ₆ H ₅ —[CH ₂] ₂ —	40	180—184/0.6	
	13.5	148—152/15	226—228

Die bekannte, sehr heftige Polymerisation von wasserfreiem Cyanwasserstoff unter dem katalytischen Einfluß von Spuren von Basen wird nach unseren Erfahrungen völlig unterdrückt, solange Amin im Überschuß vorhanden ist. Es ist daher stets so zu verfahren, daß man den Cyanwasserstoff zum vorgelegten Amin gibt, nicht umgekehrt!

Über die physikalischen Eigenschaften der Formamide und über einige chemische Reaktionen werden wir demnächst berichten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

*Δ*²-Imidazolin

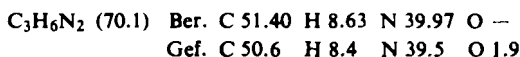
a) In 320 g (5.33 Mol) *Äthylendiamin* wird bei Raumtemperatur unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 140 g (5.18 Mol) HCN in 160 ccm Äther eingetrofft. Das halberstartete Gemisch wird langsam unter Abdestillieren des Äthers erwärmt, bis die Entwicklung von Ammoniak beginnt (ca. 70°). Man läßt die Temperatur solange konstant, bis die Ammoniakentwicklung beendet ist, und erhitzt anschließend noch 30 Min. auf 100°. Dann wird das Gemisch über eine 100-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Man erhält nach einem geringen Vorlauf von *Äthylendiamin* 158 g (43%) *Δ*²-Imidazolin vom Sdp.₁₄ 96—98° (Lit.¹⁴): Sdp.₃ 68—70°; Schmp. 52—55°).

b) In 610 g (10.2 Mol) auf 100° erwärmtes *Äthylendiamin* leitet man, mit Stickstoff als Trägergas, 218 g (8.08 Mol) gasförmiges HCN im Verlauf von 3 Stdn. ein und hält anschlie-

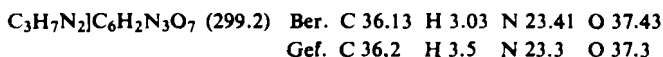
*) Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Ausbeuten sind auf HCN bezogen, wenn nicht anders vermerkt. Die freien Amidinbasen sind vielfach durch geringe Mengen des entsprechenden Formamids verunreinigt, so daß sie etwa 1% Sauerstoff enthalten.

Bend noch 2 Stdn. bei der selben Temperatur. Die Destillation des Rohproduktes liefert nach einem Vorlauf von 145 g Äthylendiamin 278 g Δ^2 -Imidazolin (49%, bez. auf Cyanwasserstoffsäure, bzw. 57%, bez. auf umgesetztes Äthylendiamin).

c) 240 g (4.0 Mol) Äthylendiamin werden unter Zwischenschaltung einer mit Glasfüllkörpern beschickten Kolonne unter kräftigem Rückfluß gekocht. In den unteren Teil der Kolonne werden nun im Verlauf von 2 Stdn. 54 g (2.0 Mol) gasförmige Cyanwasserstoffsäure mit wenig Stickstoff als Trägergas eingeleitet. Die Destillation des Rohgemisches ergibt neben 102 g Äthylendiamin 119 g (85%) Δ^2 -Imidazolin vom Sdp._{0.3} 70–76°.



Pikrat: Schmp. 164–165° (aus Äthanol) (Lit.¹⁴): 201–202°.

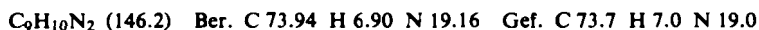


Dieses Pikrat geht bei zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser in das Äthylendiamin-dipikrat über, Schmp. 208 bis 210°.

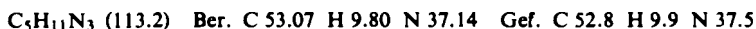
4-Methyl- Δ^2 -imidazolin: Zu 52 g (720 mMol) Propylendiamin in 200 g Äther werden unter Rühren bei ca. 10° 19 g (700 mMol) HCN in 80 ccm Äther zugetropft. Nun wird langsam auf 50–60° erwärmt bis zur beginnenden Ammoniakabspaltung, wobei aber auch ein großer Teil HCN mit entweicht. Bei der destillativen Aufarbeitung erhält man neben 32 g nicht umgesetzten Diamins 15 g 4-Methyl- Δ^2 -imidazolin vom Sdp._{0.4} 50–51°. Ausb. 66%, bez. auf das zu 38% umgesetzte Diamin.

Analog erhält man aus 1,1-Dimethyl-äthylendiamin 4,4-Dimethyl- Δ^2 -imidazolin vom Schmp. 66–68°.

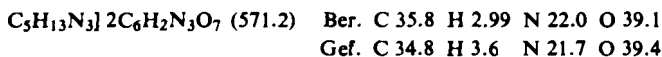
1-Phenyl- Δ^2 -imidazolin: 95 g (700 mMol) N-Phenyl-äthylendiamin und 19 g (705 mMol) flüssige Cyanwasserstoffsäure werden unter Kühlung ohne Lösungsmittel in ein Druckgefäß gebracht und 40 Stdn. auf 65° erhitzt, wobei sich ein Druck von 6 bis 8 atü einstellt. Das Rohprodukt ergibt bei der Destillation 60 g 1-Phenyl- Δ^2 -imidazolin (58%) vom Sdp._{0.2} 94–95°. Gibt kein krist. Pikrat oder Pikrolonat oder Sulfimidsalz.



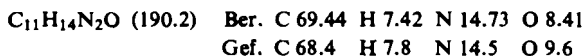
1-[β -Amino-äthyl]- Δ^2 -imidazolin: 103 g (1.0 Mol) Diäthylentriamin in 200 ccm Äther werden mit 27 g (1.0 Mol) HCN in 150 ccm Äther nach Arbeitsweise b) umgesetzt und liefern 86 g des Imidazolins (76%) vom Sdp._{0.3} 72–80°.



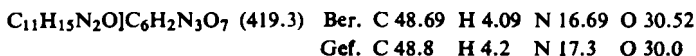
Dipikrat: Schmp. 211° (Zers.; aus Methylglykol).



1-[p-Methoxy-benzyl]- Δ^2 -imidazolin: 100 g (555 mMol) N-[p-Methoxy-benzyl]-äthylendiamin und 15 g (555 mMol) HCN werden 6 Stdn. bei 130° im Druckgefäß erhitzt. Durch Destillation werden 19 g (72%) vom Sdp._{0.5–0.9} 140–165° erhalten. Schmp. 68–69° (aus Petroläther).



Pikrat: Aus Benzol/Essigester Schmp. 115–116°.



1-[\beta-Hydroxy-äthyl]-\Delta^2-imidazolin: 109 g (1.0 Mol) *N-[\beta-Hydroxy-äthyl]-äthylendiamin* werden in 250 ccm trockenem Benzol gelöst, auf 5 bis 10° gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 27 g (1.0 Mol) *HCN* in 100 ccm Benzol versetzt. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren und erhitzt dann langsam zum Sieden. Nach etwa 5 Stdn. ist die Ammoniakabspaltung beendet, das Benzol wird abdestilliert und das hinterbleibende Öl i. Vak. destilliert. Sdp._{0.1} 100°, Ausb. 77 g (68%); Schmp. 58–59° (aus Essigester). Sehr hygroskopisch!

Pikrat: Schmp. 94–95° (aus Essigester).

$C_5H_{11}N_2O_7$ (343.3) Ber. C 38.48 H 3.82 N 20.41 O 37.29
Gef. C 38.7 H 3.9 N 20.4 O 37.3

1.4.5.6-Tetrahydro-pyrimidin

a) Zu 330 g (44.6 Mol) *Trimethylendiamin* tropft man bei 20–25° (Eisbadkühlung) 108 g (40.0 Mol) *Cyanwasserstoffsäure* in 160 ccm Äther, wobei das Reaktionsgemisch allmählich zu einem dicken Kristallbrei wird. Nach der üblichen langsamen Temperatursteigerung wird grobfraktioniert: von 123–132°/25 Torr gehen 342 g über, die man anschließend über eine 60-cm-Vigreux-Kolonnen feinfraktioniert: 282 g *1.4.5.6-Tetrahydro-pyrimidin* (87%) mit Sdp.₁₈ 124–125°; n_D^{25} 1.5725 (Lit.: Sdp.₁ 71–73°¹⁴); Sdp.₁ 88–89°¹⁸).

b) In 880 g (11.9 Mol) auf 70 bis 75° erwärmtes *Trimethylendiamin* werden 216 g (8.0 Mol) *HCN* mit etwas Stickstoff als Trägergas eingeleitet. Das Heizbad muß dabei entfernt werden, die Wärmetönung der Reaktion reicht zur Aufrechterhaltung der Temperatur aus. Zum Schluß wird 2 Stdn. auf 120° erhitzt und dann destilliert. Nach einem Vorlauf von 220 g nicht umgesetzten Diamins erhält man 588 g (88%) mit Sdp.₁₅ 118–119°.

$C_4H_8N_2$ (84.1) Ber. C 57.11 H 9.59 N 33.30 Gef. C 57.0 H 9.7 N 33.0

Pikrat: Schmp. 110–111° (aus Äthanol) (Lit.¹⁴): 279–280°).

$C_4H_9N_2$ (313.2) Ber. C 38.34 H 3.54 N 22.36 O 35.76
Gef. C 38.4 H 3.8 N 22.0 O 35.6

Dieses Pikrat verändert sich beim Umkristallisieren aus Wasser nicht (vgl. Imidazolin!).

1-Äthyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyrimidin: 51.0 g (500 mMol) *N-Äthyl-trimethylendiamin* in 150 ccm Äther werden bei 5–10° tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 13.5 g (500 mMol) *HCN* in 100 ccm Äther versetzt. Die übliche Arbeitsweise führt zu 9.5 g nicht umgesetzten Ausgangsproduktes und 34 g (73%, bez. auf umgesetztes Diamin) Pyrimidin-Derivat mit Sdp.₂₀ 90–92°.

$C_6H_{12}N_2$ (112.2) Ber. C 64.24 H 10.78 N 24.98 O —
Gef. C 64.0 H 10.9 N 24.1 O 0.9

Pikrat: Schmp. 75–76° (aus Benzol).

$C_6H_{13}N_2$ (341.3) Ber. C 42.23 H 4.43 N 20.52 O 32.82
Gef. C 42.6 H 4.3 N 20.2 O 33.2

Analog erhält man *1-Methyl-tetrahydro-pyrimidin* vom Sdp.₁₅ 71.5–73°.

$C_5H_{10}N_2$ (98.1) Ber. C 61.18 H 10.27 N 28.55 Gef. C 61.3 H 10.6 N 28.3

Pikrat: Schmp. 105–106° (aus Aceton/Petroläther).

$C_5H_{11}N_2$ (327.2) Ber. C 40.37 H 4.00 N 21.40 O 34.22
Gef. C 40.5 H 4.2 N 21.2 O 34.3

N,N'-Dimethyl-formamidin: Zu 775 g (25 Mol) flüssigem *Methylamin*, auf –30° gekühlt, tropft man unter Rühren 240 g (8.9 Mol) flüssige *Cyanwasserstoffsäure*, überführt die klare Lösung rasch in einen 3-l-Autoklaven und erwärmt 20 Stdn. auf 80°. Dabei stellt sich ein

Druck von etwa 30 atü ein. Anschließend wird vom Rückstand abdestilliert und dann über eine 100-cm-Vigreux-Kolonnen mit regulierbarem Rücklauf fraktioniert: 428 g (68%), Sdp.₁₅ 50–53°, Sdp.₈₀ 85–87°.

$C_3H_8N_2$ (72.1) Ber. C 49.97 H 11.18 N 38.85 Gef. C 50.0 H 11.3 N 38.8

Pikrat: Schmp. 167–168° (aus Äthanol).

$C_3H_9N_2[C_6H_2N_3O_7]$ (301.2) Ber. C 35.88 H 3.68 N 23.25 O 37.18
Gef. C 36.1 H 3.6 N 22.9 O 37.0

N,N'-Diäthyl-formamidin: Aus 675 g (15 Mol) Äthylamin und 135 g (5.0 Mol) HCN erhält man eine klare Lösung, die in einem 3-l-Autoklav 25 Stdn. auf 80° erhitzt wird. 300 g Rohdestillat im Bereich 60–80°/15 Torr (120 g polymerer Rückstand) ergeben bei der Fraktionierung 221 g (44%) mit Sdp.₁₂ 62–63° (Lit.²²): Sdp.₁₂ 56–60°.

$C_5H_{12}N_2$ (100.2) Ber. C 59.95 H 12.08 N 27.97 Gef. C 59.5 H 12.0 N 28.3

Pikrat: Schmp. 119–121° (aus Äthanol).

$C_5H_{13}N_2[C_6H_2N_3O_7]$ (329.3) Ber. C 40.12 H 4.59 N 21.27 O 34.01
Gef. C 40.6 H 4.6 N 21.2 O 34.0

N,N'-Dipropyl-formamidin: 400 g (6.75 Mol) Propylamin werden bei ~0° unter Rühren langsam mit 81 g (3.0 Mol) HCN versetzt. Dann erhitzt man unter einem auf –10° gekühlten Intensivkühler 8 Stdn. zum Sieden, wobei unter Entwicklung von NH₃ die Sumpftemperatur langsam von 50 auf 65° ansteigt. Danach wird wie üblich durch Destillation aufgearbeitet: 181 g (60%) vom Sdp.₂₀ 94–96°.

$C_7H_{16}N_2$ (128.2) Ber. C 65.57 H 12.58 N 21.85 Gef. C 65.5 H 12.6 N 22.0

Pikrat: Schmp. 105–108° (aus Äthanol).

$C_7H_{17}N_2[C_6H_2N_3O_7]$ (357.3) Ber. C 43.69 H 5.36 N 19.60 O 31.34
Gef. C 43.9 H 5.5 N 19.4 O 31.1

N,N'-Dibutyl-formamidin: Aus 500 g (6.85 Mol) Butylamin und 77 g (2.85 Mol) HCN erhält man nach Arbeitsweise a) 270 g (60%) mit Sdp.₂ 112–114° (Lit.¹⁴): Sdp.₄ 103–104°.

$C_9H_{20}N_2$ (156.3) Ber. C 69.17 H 12.90 N 17.93 Gef. C 70.0 H 12.7 N 17.4

Pikrat: Schmp. 116–117° (aus Eisessig).

$C_9H_{21}N_2[C_6H_2N_3O_7]$ (385.4) Ber. C 46.75 H 6.02 N 18.17 O 29.06
Gef. C 46.9 H 6.2 N 18.1 O 29.0

N,N'-Diisobutyl-formamidin: 900 g (12.3 Mol) Isobutylamin werden unter Zwischenschaltung einer mit Raschig-Ringen gefüllten Kolonne zu kräftigem Rückfluß erhitzt. Dann werden kurz unterhalb der Kolonne innerhalb von 3 Stdn. 136 g (5.0 Mol) gasförmiger Cyanwasserstoff (mit etwas Stickstoff als Trägergas) eingeleitet. Die Reaktionstemperatur stellt sich durch das siedende Isobutylamin auf 68° ein. Bei 97–113°/13 Torr gehen 441 g (56%) über. Zur Analyse wird redestilliert, Sdp.₁₀ 96–98°.

$C_9H_{20}N_2$ (156.3) Ber. C 69.17 H 12.90 N 17.93 O —
Gef. C 68.6 H 12.7 N 17.9 O 0.9

Pikrat: Schmp. 162–163° (aus Äthanol).

$C_9H_{21}N_2[C_6H_2N_3O_7]$ (385.4) Ber. C 46.75 H 6.02 N 18.17 O 29.06
Gef. C 47.3 H 6.1 N 18.0 O 28.7

²²) C. CORNFORTH, in Chemistry of Penicillin, S. 815, Princetown Univ. Press, New York 1949.

N,N'-Diisoamyl-formamidin: Zu 216 g (3.0 Mol) Isoamylamin tropft man bei 0–10° im Verlauf von 30 Min. 27 g (1.0 Mol) flüssiges HCN, rührt 1 Stde. bei Raumtemperatur, heizt dann ganz langsam auf 100° und hält bei dieser Temperatur, bis die Ammoniakabspaltung beendet ist. Aus 126 g bei 110–180°/20–30 Torr übergelenden Rohdestillats gelangt man bei der Fraktionierung über eine 80-cm-Vigreux-Kolonnen zu 85 g (46%) mit Sdp._{0.3} 90–93°.

$C_{11}H_{24}N_2$ (184.3) Ber. C 71.68 H 13.13 N 15.20 O —
Gef. C 70.1 H 12.8 N 14.4 O 3.0

Pikrat: Schmp. 147–148° (aus Äthanol).

$C_{11}H_{25}N_2[C_6H_2N_3O_7]$ (413.4) Ber. C 49.38 H 6.58 N 16.94 O 27.09
Gef. C 48.9 H 6.7 N 16.7 O 27.5

N,N'-Bis-[β -phenyl-äthyl]-formamidin: 440 g (3.64 Mol) β -Phenyl-äthylamin in 1000 ccm trockenem Tetrahydrofuran werden bei Raumtemperatur mit 40 g (1.48 Mol) HCN versetzt. Man läßt über Nacht stehen, heizt im 3-l-Autoklaven 12 Stdn. auf 60° und weitere 12 Stdn. auf 100–105°. Die Destillation liefert 152 g (41%) vom Sdp._{0.6} 180–184°.

$C_{17}H_{20}N_2$ (252.3) Ber. C 80.91 H 7.99 N 11.10 Gef. C 80.4 H 7.7 N 11.0

N,N'-Dicyclohexyl-formamidin: Zu 243 g (2.5 Mol) Cyclohexylamin werden bei 20–30° 27 g (40 ccm; 1.0 Mol) flüssiges HCN getropft. Nach 1stdg. Rühren wird das Gemisch auf 140° erhitzt, bis die NH₃-Entwicklung zu Ende ist. Die Destillation liefert 190 g Cyclohexylamin, 28 g (13%) *N,N'*-Dicyclohexyl-formamidin, Sdp.₁₅ 148–152°, und 38 g Rückstand. Das Amidin kristallisiert beim Abkühlen, Schmp. 100–102° (aus Ligroin) (Lit.¹⁴): Schmp. 106°.

$C_{13}H_{24}N_2$ (208.3) Ber. C 74.93 H 11.61 N 13.45 Gef. C 74.7 H 11.7 N 13.3

Pikrat: Schmp. 226–228° (aus Essigsäure).

$C_{13}H_{25}N_2[C_6H_2N_3O_7]$ (437.5) Ber. C 52.16 H 6.22 N 16.01 O 25.60
Gef. C 51.9 H 6.4 N 15.8 O 26.0