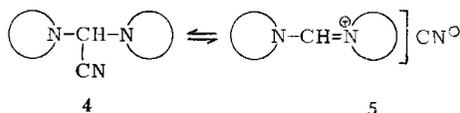




*Erickson* hat nach der Elementaranalyse, dem in Benzol gefundenen Molekulargewicht und dem Auftreten einer schwachen Nitrilbande im IR-Spektrum seinem aus Morpholin und HCN entstandenen Produkt die Formel eines Dimorpholino-acetonitrils zugeschrieben<sup>2)</sup>. Es gibt jedoch eine Anzahl von Gründen anzunehmen, daß Verbindungen dieses Typs in einem Dissoziationsgleichgewicht mit der Form eines *N,N,N',N'*-tetrasubstituierten Formamidiniumcyanids **5** stehen:



Das Gleichgewicht liegt in aprotischen Lösungsmitteln weitgehend und im Dampfzustand vermutlich völlig auf der Seite der undissoziierten Verbindung **4**. Die Molekulargewichtsbestimmung in solvatisierenden Lösungsmitteln ergibt dagegen stark erniedrigte Werte, die in Phenol nur etwa die Hälfte des berechneten Wertes erreichen (Tab. 1).

Tab. 1. Molekulargewichte von Diamino-acetonitrilen in verschiedenen Lösungsmitteln

Substituent A	ber.	Molekulargewicht gefunden in			
		Phenol	Methanol	Dioxan	Chloroform
Pyrrolidino	179	93	116	169	—
Piperidino	207	109	162	191	213
Morpholino <sup>2)</sup>	211	104	148	186	208
Methylanilino	251	122	—	225	218

Die IR-Spektren bestätigen diesen Befund. Das Dipiperidino-acetonitril (**1**) zeigt in Chloroformlösung nur eine schwache Andeutung der Bande der C=N-Doppelbindung, in KBr dagegen ein Spektrum mit der voll ausgebildeten C=N-Doppelbindungsbande bei  $6\mu$ , die dem Formamidinium-Kation zukommt.

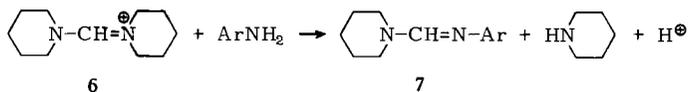
In ihren chemischen Reaktionen verhalten sich diese Verbindungen nicht wie Aminale des Glyoxylsäurenitrils, sondern wie Formamidiniumcyanide. So wird bei der Hydrolyse, die *Erickson* am Dimorpholino-acetonitril durchgeführt hat<sup>2)</sup>, nicht die Aminalgruppe verseift, sondern HCN abgespalten. *Erickson* fand fast die berechnete Menge HCN, daneben etwas mehr als die halbe Menge Morpholin. Das vermutlich ebenfalls entstandene *N*-Formyl-morpholin erfaßte er nicht.

Führt man die Hydrolyse in Gegenwart von Überchlorsäure durch, so gelingt es leicht, das Formamidinium-Kation als Perchlorat abzufangen.

Wir haben andere Reagenzien mit beweglichem Wasserstoffatom mit Tetraalkylformamidinium-cyaniden umgesetzt. Die Thiolyse läuft der Hydrolyse analog. Das Amidinium-Kation wird durch H<sub>2</sub>S in je ein Mol Thioformamid und Amin gespalten. Da aber das freigewordene Amin sich sofort an das Spaltstück HCN addiert und das Addukt alsbald thiolysiert wird, findet man annähernd das gesamte sekundäre Amin in Form seines Thioformamids wieder. Ein Blindversuch mit dem Amin und HCN allein bestätigte dies.

Die Umwandlung von Ammoniumcyaniden in Thioformamide mit  $\text{H}_2\text{S}$  haben *Benneville, Strong* und *Elkind*<sup>4)</sup> als sehr ergiebige präparative Methode empfohlen.

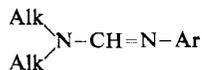
Auch primäre aromatische Amine reagieren mit dem Amidinium-Kation (6) und liefern ein trisubstituiertes Amidin 7:

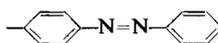


Und auch hier kann mit überschüssigem primärem Amin die Ausbeute an trisubstituiertem Amidin 7 über die nach der vorstehenden Gleichung zu erwartende Menge erhöht werden.

Wir zogen daraus den Schluß, daß bei der gemeinsamen Einwirkung eines sekundären aliphatischen und eines primären aromatischenamins auf  $\text{HCN}$  das trisubstituierte Amidin das einzige Reaktionsprodukt sein sollte. Das Diarylformamidin das nicht zu erwarten, da sich aromatische Amine an  $\text{HCN}$  nicht addieren lassen<sup>1)</sup>. Das präparative Resultat zeigt die Tab. 2.

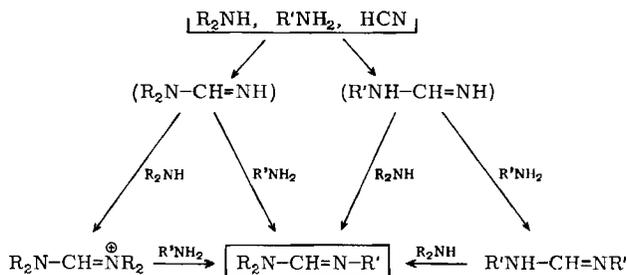
Tab. 2. *N,N*-Dialkyl-*N'*-aryl-formamidine



Nr.	Amine		% Ausb.	Amidin	
	$\begin{array}{c} \text{Alk} \\ \diagdown \\ \text{NH} \\ \diagup \\ \text{Alk} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{ArNH}_2 \\ \text{Ar} \end{array}$		Schmp.	Sdp./Torr
1	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3-(p)$	55		$103-105^\circ/0.5$
2	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}-(p)$	83	$23-24^\circ$	$136-137^\circ/0.8$
3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$\text{C}_6\text{H}_5$	23		$107-108^\circ/0.8$
4		$\text{C}_6\text{H}_5$	64	$31-33^\circ$	$132-135^\circ/0.8$
5		$\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}-(p)$	83	$76-78^\circ$	$164-167^\circ/0.8$
6		$\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3-(p)$	91	$59-60^\circ$	$185-187^\circ/0.6$
7			96		$223-226^\circ/2.0$
8		$\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2-(p)$	58	$89-91^\circ$	
9			62	$122-124^\circ$	
10		$\text{C}_6\text{H}_5$	72		$134-136^\circ/0.5$

4) *P. L. Benneville, J. S. Strong* und *V. T. Elkind*, *J. org. Chemistry* **21**, 772 (1956).

Diese Methode läßt sich auch zur Gewinnung von aliphatisch *N.N.N'*-trisubstituierten Formamiden verwenden. Obwohl sich hierbei grundsätzlich auch das *N.N'*-disubstituierte Formamid aus 2 Mol des primären aliphatischenamins und HCN bilden kann, haben wir es in nennenswerter Menge nicht beobachtet. Die möglichen Übergänge zeigt das folgende Schema.



In Tab. 3 sind die dargestellten aliphatisch *N.N.N'*-trisubstituierten Formamide aufgeführt.

Tab. 3. Aliphatisch *N.N.N'*-trisubstituierte Formamide  $R_2N-CH=N-R'$

Nr.	$R_2NH$	Amin $R'NH_2$ $R'$	% Ausb.	Amidin Schmp.	Sdp./Torr
1	$(CH_3)_2NH$	$c-C_6H_{11}$	80	41–43°	51–52°/0.2
2		$c-C_6H_{11}$	93	Pikrat: 131–133°	97–99°/2
3		$c-C_6H_{11}$	81	Pikrat: 130–132°	87–88°/0.2
4		$CH_3$	47	Pikrat: 133–135°	

Die Reaktion wird im allgemeinen so durchgeführt, daß flüssige, wasserfreie Blausäure in das vorgelegte, ebenfalls wasserfreie Gemisch der Amine getropft wird. Das entstehende Gemisch der Ammoniumcyanide wird gelinde erwärmt oder längere Zeit bei Raumtemperatur stehengelassen. Die fraktionierte Destillation liefert die freien Amidine.

Auf die Gefahr der spontanen Polymerisation von HCN bei einem *Unterschuß* von Amin sei erneut hingewiesen<sup>1)</sup>.

## Beschreibung der Versuche

*Dipiperidino-acetonitril* (1): Zu 252 g *Piperidin* werden bei 20–30° 50 ccm (34.5 g) wasserfreies *HCN* getropft. Das Gemisch wird 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt und dann langsam auf 100° erwärmt, bis die  $\text{NH}_3$ -Entwicklung zu Ende ist. Die zweifache fraktionierte Destillation liefert 123.5 g 1. Ausb. 93%, Sdp.<sub>1.5</sub> 119–123°, Schmp. 50–52°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3$  (207.3) Ber. C 69.52 H 10.21 N 20.27 Gef. C 69.3 H 10.2 N 20.0

*Dipyrrolidino-acetonitril*: Zu 150 g *Pyrrolidin* werden bei 5–15° 27 g *HCN* getropft. Das Gemisch steht 12 Stdn. bei Raumtemperatur und wird anschließend 2 Stdn. auf 100–110° erhitzt. Die fraktionierte Destillation liefert 56 g *Dipyrrolidino-acetonitril*. Sdp.<sub>8</sub> 123–124°, Ausb. 62%.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3$  (179.3) Ber. C 66.99 H 9.57 N 23.44 Gef. C 67.0 H 9.7 N 23.0

*Bis-methylanilino-acetonitril* (3): Eine Suspension von 16.5 g *Tris-methylanilino-methan* (2)<sup>3)</sup> in 150 ccm Chloroform wird bei 20° mit 2 ccm *HCN* versetzt und das Gemisch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei allmählich eine klare Lösung entsteht. Die fraktionierte Destillation liefert eine bei 0.6 Torr zwischen 135 und 180° übergehende Fraktion (6 g), welche kristallin erstarrt. Schmp. 82–84° (aus Ligroin).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3$  (251.3) Ber. C 76.46 H 6.82 N 16.72 Gef. C 76.2 H 6.9 N 16.5

*N.N.N'.N'-Bis-pentamethylen-formamidinium-perchlorat*: 14.5 g 70-proz. *Perchlorsäure*, 80 ccm Wasser und 20 g 1 werden kurz auf 80° erwärmt und unter Zusatz von etwas Aktivkohle filtriert. Es kristallisieren 10 g des *Perchlorats* aus. Schmp. 232–234° (Lit.<sup>5)</sup>: 231°).

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{ClO}_4$  (280.7) Ber. Cl 12.63 N 9.98 Gef. Cl 13.0 N 9.7

### *N-Thioformyl-piperidin*

a) In eine Lösung von 46 g 1 in 200 ccm Chloroform wird bei Raumtemperatur  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Die Temperatur steigt bis 40° und fällt nach einiger Zeit wieder ab. Die fraktionierte Destillation liefert 48.5 g *N-Thioformyl-piperidin*. Ausb. 85%, Sdp.<sub>15</sub> 151–153° (Lit.: Sdp.<sub>11</sub> 143–145°<sup>6)</sup>, Sdp.<sub>15</sub> 145–150°<sup>7)</sup>).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NS}$  (129.2) Ber. C 55.79 H 8.58 N 10.85 S 24.78

a) Gef. C 56.1 H 8.8 N 10.5 S 23.9

b) Gef. C 56.2 H 8.8 N 10.5 S 24.6

b) Zu einer Lösung von 90 g *Piperidin* in 200 ccm Chloroform werden bei 20–30° 27 g *HCN* getropft. Nach 30 Min. Stehenlassen wird  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet, wobei die Temperatur bis 40° ansteigt. Nach Abklingen der Wärmetönung wird fraktioniert destilliert. Ausb. 99 g (77%) *N-Thioformyl-piperidin*, Sdp.<sub>15</sub> 152–154°.

*N-Thioformyl-pyrrolidin*: Die Lösung von 31.5 g *Dipyrrolidino-acetonitril* in 200 ccm Chloroform wird mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigt und nach 24 Stdn. destilliert. Es werden 30 g *N-Thioformyl-pyrrolidin* erhalten. Schmp. 33–35°, Sdp.<sub>11</sub> 141–143° (Lit.<sup>7)</sup>: Sdp.<sub>10</sub> 133–139°).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{NS}$  (115.1) Ber. C 52.16 H 7.88 N 12.17 S 27.79

Gef. C 52.4 H 8.0 N 12.0 S 28.0

*N-Thioformyl-morpholin*: 50 g *Dimorpholino-acetonitril* werden in 200 ccm Chloroform gelöst und dann  $\text{H}_2\text{S}$  bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 24 Stdn. wird destilliert. Man erhält

<sup>5)</sup> J. Kern, Diplomarb., Techn. Hochschule München 1958; s. a. G. Scheibe, W. Seiffert, H. Wengenmayr und C. Jutz, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 560 (1963).

<sup>6)</sup> W. Walter und G. Maerten, Liebigs Ann. Chem. 669, 66 (1963).

<sup>7)</sup> Rohm & Haas Co. (Erf. J. S. Strong), Amer. Pat. 2 765 313, C. A. 51, 5114 (1957).

47 g (76%) *N*-Thioformyl-morpholin, Sdp.<sub>14</sub> 157–160° (Lit.: Sdp.<sub>20–25</sub> 160–170°<sup>7)</sup>, Sdp.<sub>11</sub> 173°<sup>6)</sup>, Schmp. 61–63° (aus Dioxan) (Lit.: 64°<sup>8)</sup>, 67–68°<sup>6)</sup>, 67.5–68.5°<sup>9)</sup>).

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NOS (131.1) Ber. C 45.79 H 6.92 N 10.68 O 12.20 S 24.40  
Gef. C 45.9 H 7.1 N 10.0 O 12.6 S 24.0

*N,N*-Pentamethylen-*N'*-phenyl-formamidin (7, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Tab. 2, Nr. 10)

a) 42 g Dipiperidino-acetonitril (1) und 36 g Anilin werden 2 Stdn. auf 100–110° erhitzt. Nach fraktionierter Destillation Ausb. 47 g, Sdp.<sub>0.5</sub> 135–137°.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (188.2) Ber. C 76.55 H 8.57 N 14.88 Gef. C 76.7 H 8.5 N 14.9

b) In ein Gemisch von 85 g Piperidin und 46 g Anilin werden bei 20–25° 21 g HCN getropft. Nach 1stdg. Rühren bei dieser Temperatur wird unter weiterem Rühren 3 Stdn. auf 100–110° erwärmt, dann das überschüss. Piperidin i. Vak. abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 72.5 g (72%, bez. auf Anilin). Sdp.<sub>0.5</sub> 134–136°.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (188.2) Ber. C 76.55 H 8.57 N 14.88 Gef. C 76.9 H 8.6 N 14.9

*N,N*-Dimethyl-*N'*-*p*-tolyl-formamidin (Tab. 2, Nr. 1): Zu 45 g Dimethylamin und 53 g *p*-Toluidin in 200 ccm Benzol werden bei 0–15° 30 ccm HCN (21 g) getropft. Nach 1 Stde. wird das Gemisch 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei der anschließenden fraktionierten Destillation werden 45 g des Formamidins erhalten. Ausb. 55%, Sdp.<sub>0.5</sub> 103–105° (Lit.: Sdp.<sub>0.6</sub> 97°<sup>10)</sup>, Sdp.<sub>0.15</sub> 94°<sup>11)</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (162.2) Ber. C 74.03 H 8.70 N 17.27 Gef. C 74.2 H 9.0 N 17.3

*N,N*-Dimethyl-*N'*-[*p*-chlor-phenyl]-formamidin<sup>12)</sup> (Tab. 2, Nr. 2): In eine Lösung von 123 g *p*-Chlor-anilin und 90 g Dimethylamin in 200 ccm Benzol werden bei 3° 60 ccm (42 g) HCN getropft. Das Gemisch bleibt 2 Tage bei Raumtemperatur stehen und wird dann 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann ist die NH<sub>3</sub>-Entwicklung zu Ende. Die fraktionierte Destillation liefert 146 g des Formamidins. Ausb. 83%, Sdp.<sub>0.8</sub> 136–137°, Schmp. 23–24°.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub> (182.6) Ber. C 59.18 H 6.07 Cl 19.41 N 15.34  
Gef. C 59.0 H 6.1 Cl 19.3 N 15.3

*N,N*-Diäthyl-*N'*-phenyl-formamidin (Tab. 2, Nr. 3): Zu einer Lösung von 37 g Diäthylamin in 100 ccm Chloroform werden bei 0–10° 20 ccm (14 g) HCN getropft und nach 3 Stdn. 46 g Anilin zugegeben. Nach weiteren 2 Stdn. Stehenlassen und 3 Stdn. Kochen unter Rückfluß wird fraktioniert destilliert. Ausb. 20.1 g (23%), Sdp.<sub>0.8</sub> 107–108° (Lit.<sup>13)</sup>: Sdp. 273 bis 275°, Zers.).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (176.2) Ber. C 74.95 H 9.15 N 15.90 Gef. C 75.4 H 9.5 N 15.6

*N,N*-Tetramethylen-*N'*-phenyl-formamidin (Tab. 2, Nr. 4): Die Lösung von 36 g Pyrrolidin in 100 g Chloroform wird bei 10–15° mit 14 g HCN versetzt und 3 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Dann gibt man 46 g Anilin zu und erhitzt 3 Stdn. unter Rückfluß. Die fraktionierte Destillation liefert 56 g des Formamidins. Sdp.<sub>0.8</sub> 132–135°, Schmp. 31–33°. Ausb. 64%, bez. auf Anilin.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (174.2) Ber. C 75.82 H 8.10 N 16.08 Gef. C 76.0 H 8.3 N 15.8

8) B. Milligan und J. M. Swan, J. chem. Soc. [London] 1961, 1194.

9) F. H. McMillan und J. A. King, J. Amer. chem. Soc. 69, 1207 (1947).

10) F. M. Stoyanovich, B. P. Fedorov und G. M. Andrianova, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 145, 584 (1962), C. A. 58, 4448 (1963).

11) H. Bredereck, R. Gompper, K. Klemm und H. Rempfer, Chem. Ber. 92, 837 (1959).

12) E. I. du Pont de Nemours & Co. (Erf. H. J. Gerjovich), Amer. Pat. 3 189 648, C. A. 63, 9960 (1965).

13) W. J. Comstock und H. L. Wheeler, Liebigs Ann. Chem. 13, 519 (1891).

*N,N*-Tetramethylen-*N'*-[*p*-chlor-phenyl]-formamidin (Tab. 2, Nr. 5): In ein Gemisch von 71 g *Pyrrolidin* und 64 g *p*-Chlor-anilin werden bei 20° 21 g *HCN* getropft. Nach einer weiteren Stde. wird 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Die fraktionierte Destillation liefert 96 g (83%) des *Formamidins*. Sdp.<sub>0.8</sub> 164–167°, Schmp. 76–78°.

$C_{11}H_{13}ClN_2$  (208.7) Ber. C 63.31 H 6.28 Cl 16.99 N 13.42  
Gef. C 63.4 H 6.6 Cl 16.9 N 13.5

*N,N*-Tetramethylen-*N'*-[*p*-methoxy-phenyl]-formamidin (Tab. 2, Nr. 6): Zu einem Gemisch von 71 g *Pyrrolidin* und 62 g *p*-Anisidin werden bei 10–15° 30 ccm (21 g) *HCN* getropft. Das Gemisch wird eine halbe Stde. bei Raumtemperatur und 3 Stdn. bei 100–110° gerührt und dann fraktioniert destilliert. Ausb. 93.5 g (91%), Sdp.<sub>0.6</sub> 185–187°, Schmp. 59–60° (aus Cyclohexan).

$C_{12}H_{16}N_2O$  (204.3) Ber. C 70.56 H 7.90 N 13.72 O 7.83  
Gef. C 70.4 H 7.7 N 13.9 O 8.2

*N,N*-Tetramethylen-*N'*- $\alpha$ -naphthyl-formamidin (Tab. 2, Nr. 7): Ein Gemisch von 71 g *Pyrrolidin* und 72 g  $\alpha$ -Naphthylamin wird bei 10–15° mit 30 ccm *HCN* versetzt. Nach 1/2 Stde. Rühren bei Raumtemperatur und 3 Stdn. Rühren bei 100–110° wird fraktioniert destilliert. Ausb. 107 g (96%), Sdp.<sub>2.0</sub> 223–226°.

$C_{15}H_{16}N_2$  (224.3) Ber. C 80.32 H 7.19 N 12.49 Gef. C 79.8 H 7.4 N 12.6

*N,N*-Tetramethylen-*N'*-[*p*-nitro-phenyl]-formamidin (Tab. 2, Nr. 8): In ein Gemisch von 36 g *Pyrrolidin* und 36 g *p*-Nitranilin werden bei 10° 10.5 g *HCN* getropft. Man rührt 1 Stde. bei Raumtemperatur und 3 Stdn. bei 100°. Das erkaltete Gemisch wird abgesaugt, wobei 32 g rohes *Formamidin* vom Schmp. 82–85° erhalten werden. Ausb. 58%, Schmp. 89–91° (aus Cyclohexan).

$C_{11}H_{13}N_3O_2$  (219.2) Ber. C 60.26 H 5.98 N 19.15 O 14.60  
Gef. C 59.9 H 6.1 N 18.5 O 15.0

*N,N*-Tetramethylen-*N'*-[*p*-benzolazo-phenyl]-formamidin (Tab. 2, Nr. 9): In ein Gemisch von 71 g *Pyrrolidin* und 97 g *p*-Amino-azobenzol werden bei 20° 21 g *HCN* getropft. Das Gemisch wird 1 Stde. bei Raumtemperatur und 3 Stdn. bei 100° gerührt und nach dem Erkalten abgesaugt. Aus Äthanol (zweimal) Ausb. 87 g (62%), Schmp. 122–124°.

$C_{17}H_{18}N_4$  (278.3) Ber. C 73.35 H 6.52 N 20.13 Gef. C 73.6 H 6.8 N 19.7

*Perchlorat*: Schmp. 290–291° (Zers.).

$C_{17}H_{19}N_4ClO_4$  (378.8) Ber. C 53.90 H 5.06 Cl 9.36 N 14.79 O 16.89  
Gef. C 53.5 H 5.3 Cl 9.3 N 14.3 O 17.1

*N,N*-Dimethyl-*N'*-cyclohexyl-formamidin (Tab. 3, Nr. 1): Zu einer Lösung von 98 g *Cyclohexylamin* und 90 g *Dimethylamin* in 250 ccm Benzol werden bei 3–5° 60 ccm *HCN* getropft. Das Gemisch wird nach 3tägigem Stehenlassen noch 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und anschließend fraktioniert destilliert. Ausb. 124 g (80%), Sdp.<sub>0.2</sub> 51–52°, Schmp. 41–43° (Lit. <sup>11</sup>): Sdp.<sub>12</sub> 84–86°, Schmp. 40–43°).

$C_9H_{18}N_2$  (154.2) Ber. C 70.07 H 11.76 N 18.16 Gef. C 70.3 H 11.9 N 17.7

*N,N*-Tetramethylen-*N'*-cyclohexyl-formamidin (Tab. 3, Nr. 2): 71 g *Pyrrolidin* und 49 g *Cyclohexylamin* werden bei 20° mit 21 g *HCN* versetzt. Das Gemisch wird 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt, danach 3 Stdn. auf 100° erhitzt und fraktioniert destilliert. Ausb. 84.3 g (93%), Sdp.<sub>2</sub> 97–99°.

*Pikrat*: Schmp. 131–133° (aus Benzol).

$C_{11}H_{21}N_2C_6H_2N_3O_7$  (409.4) Ber. C 49.87 H 5.66 N 17.11 O 27.36  
Gef. C 49.8 H 5.8 N 16.9 O 27.1

*N,N*-Pentamethylen-*N'*-cyclohexyl-formamidin (Tab. 3, Nr. 3): In ein Gemisch von 85 g Piperidin und 49 g Cyclohexylamin werden bei 10° 30 ccm (21 g) HCN getropft. Nach 1 Stde. wird noch 3 Stdn. auf 100–110° erhitzt. Die fraktionierte Destillation liefert 74 g (81%) Sdp.<sub>0.2</sub> 87–88°.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> (194.3) Ber. C 74.17 H 11.41 Gef. C 74.1 H 11.6

*Pikrat*: Schmp. 130–132° (aus Benzol).

*N,N*-Pentamethylen-*N'*-methyl-formamidin (Tab. 3, Nr. 4): Zu 254 g Piperidin werden bei 10° 80 ccm (54 g) HCN getropft. Nach mehrstdg. Stehenlassen werden unter Kühlung 70 g gasförmiges Methylamin eingeleitet. Dann wird die Temperatur langsam bis 80° gesteigert und 6 Stdn. beibehalten. Die zweifach fraktionierte Destillation liefert 120 g (47%) des Formamidins. Die Substanz enthält Spuren Sauerstoff. Zur Analyse wurde das *Pikrat* hergestellt: Schmp. 133–135° (aus Benzol).

C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (355.3) Ber. C 43.94 H 4.82 N 19.71 O 31.52

Gef. C 44.1 H 5.0 N 19.1 O 31.5

[63/66]