

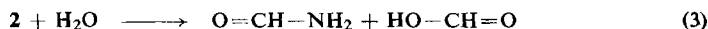
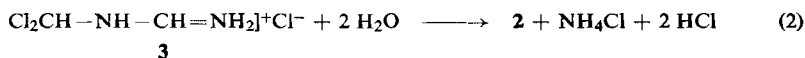
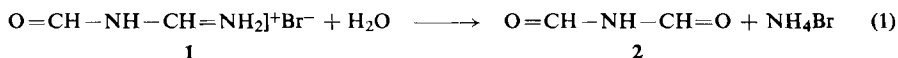
Eckhard Allenstein und Volker Beyl<sup>1)</sup>

## Über das Diformamid und einige seiner Derivate<sup>2)</sup>

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Eingegangen am 18. Mai 1967)

Diformamid (2) wird durch Hydrolyse von *N*-Formyl-formamidinium-bromid (1) oder von *N*-Dichlormethyl-formamidinium-chlorid (3)<sup>\*)</sup> und außerdem durch Umsetzung von auch aus Formamid zugänglichem Natriumdiformamid (8) mit Essigsäure oder Chlorwasserstoff in wasserfreiem Medium erhalten. In Analogie zu 3, jedoch mit geringeren Ausbb., hydrolysieren auch *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-dialkyl-formamidinium-chloride (6) unter Bildung von *N*-Alkyl-diformamiden (7), die sich außerdem auch durch Umsetzung von 8 mit Dialkylsulfaten darstellen lassen. An einigen Beispielen wird gezeigt, daß sowohl 2 als auch 7 als Formylierungsmittel für Alkohole und Amine geeignet sind. Quecksilber(II)- und *N*-Brom-diformamid werden dargestellt. Alle Verbindungen und ihre z. T. dargestellten volldeutierten Derivate wurden IR-spektroskopisch untersucht und die Spektren typischer Verbindungen zuzuordnen versucht.

In einer vorangegangenen Arbeit<sup>3)</sup> haben wir u. a. über die Hydrolyse des *N*-Formyl-formamidinium-bromids (1) und des *N*-Dichlormethyl-formamidinium-chlorids (3) berichtet. Die erhaltenen Ergebnisse hatten zu der Annahme geführt, daß bei der Hydrolyse beider Salze in sehr schnell verlaufender Reaktion nach Gl. (1) und (2) Diformamid (2) entsteht, dessen anschließende Hydrolyse unter Bildung von Formamid und Ameisensäure nach Gl. (3) dagegen sehr langsam verläuft. Die folgenden Untersuchungen hatten daher zunächst zum Ziel, die beschriebenen Annahmen durch Isolierung und Identifizierung von 2 zu beweisen und die Hydrolysereaktionen Gl. (1) und (2) zur präparativen Darstellung des bisher noch unbekanntes Diformamids zu nutzen.



Die Darstellung von 2 nach Gl. (1) gelang durch längeres Rühren einer Suspension von 1 in Äther, der eine äquimolare Menge Wasser zugesetzt worden war. Die mit Ausbb. um 74% isolierte Substanz mit Schmp. 39–40° entsprach ohne Umkristal-

\*) Zum Patent angemeldet.

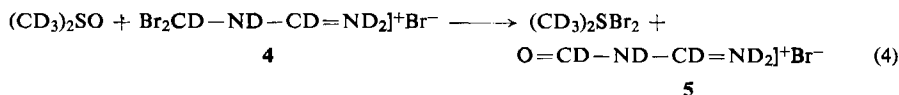
1) Teil der der Techn. Hochschule Stuttgart einzureichenden Dissertat. von V. Beyl.

2) s. Vortragsreferat Angew. Chem. 78, 452 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 425 (1966).

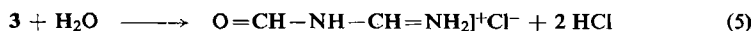
3) E. Allenstein, A. Schmidt und V. Beyl, Chem. Ber. 99, 431 (1966).

lisation nach Analysen und Mol.-Gew.-Bestimmung bereits 2. Nach Umkristallisation aus Äther bei tiefer Temperatur wurden analyt. identische, jedoch bei 41.5° schmelzende Kristalle erhalten, deren Schmp. sich nicht mehr erhöhen ließ.

Volldeutertes Diformamid wurde analog Gl. (1) durch Hydrolyse volldeuterten *N*-Formyl-formamidinium-bromids (5) mit Deuteriumoxid dargestellt. Das benötigte 5 konnte nur durch Umsetzung volldeuterten *N*-Dibrommethyl-formamidinium-bromids (4)<sup>3)</sup> mit Dimethylsulfoxid-d<sub>6</sub> erhalten werden. Bei Verwendung nicht deuterten Dimethylsulfoxids verlief die Reaktion entgegen unseren Erwartungen nicht eindeutig nach Gl. (4). Bei dieser Umsetzung bildete sich stets unvollständig deutertes *N*-Formyl-formamidinium-bromid, da offenbar die Methylgruppen des Dimethylsulfoxids oder — was wahrscheinlicher ist — des Dimethylsulfiddibromids ihren Wasserstoff gegen Deuterium von 4 oder 5 austauschen können.



3 ist präparativ einfacher zugänglich als 1. Die Umsetzung von 3 mit zwei Mol Wasser in äther. Suspension verlief jedoch nur teilweise nach Gl. (2) und ergab stark verunreinigtes 2. Die nicht näher identifizierte Verunreinigung entstand offenbar durch eine Nebenreaktion des bei der Hydrolyse von 3 gebildeten Chlorwasserstoffs mit einer Verbindung, bei der es sich aber weder um 2 noch um 3 handeln dürfte, da diese gegenüber Chlorwasserstoff verhältnismäßig stabil sind. Als Reaktionspartner kommt vielmehr das bei einem ersten Teilschritt der Hydrolyse von 3 nach Gl. (5) gebildete *N*-Formyl-formamidinium-chlorid in Frage, für dessen Instabilität gegenüber Chlorwasserstoff sich bereits Anhaltspunkte ergeben hatten<sup>3)</sup>.



Zur Unterbindung derartiger Nebenreaktionen nahmen wir deshalb weitere Hydrolyseversuche von 3 in äther. Suspension in Gegenwart überschüssigen Natriumhydrogencarbonats als Chlorwasserstoff-Acceptor vor. Da bei der Hydrolyse von 3 nach Gl. (2) dieselbe Wassermenge verbraucht wird, die sich bei der Reaktion des gebildeten Chlorwasserstoffs mit Natriumhydrogencarbonat wieder zurückbildet, war nur die Gegenwart einer geringen, zum Ingangsetzen der Reaktion ausreichenden Menge Wasser erforderlich. Auf diese Weise erhielten wir 82–85% 2 (Schmp. 37–39°).

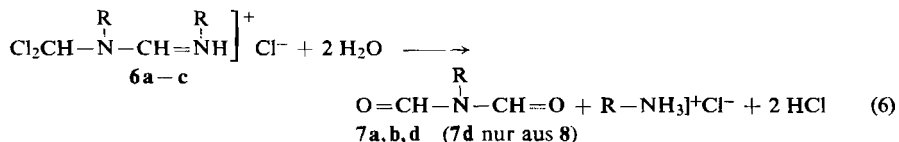
Wegen der nur beschränkten Löslichkeit von 2 in Äther<sup>4)</sup> lag es nahe, die Hydrolyse von 3 in besseren Lösungsmitteln für 2 durchzuführen, so z. B. in Essigester, Tetrahydrofuran oder Aceton. Versuche zeigten jedoch, daß Äther diesen Lösungsmitteln trotz der erforderlichen großen Volumina überlegen ist, da seine Verwendung wegen geringerer Löslichkeit von Nebenprodukten sofort zu verhältnismäßig reinem 2 führte.

Das zur Darstellung von 2 aus 3 benutzte Verfahren eignete sich auch zur Darstellung von *N*-Alkyl-diformamiden (7) aus *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-dialkyl-formamidinium-chloriden (6)<sup>5)</sup>, ergab jedoch unter den von uns benutzten Reaktionsbe-

<sup>4)</sup> Bei 20° 4.4 g/100 ccm Äther.

<sup>5)</sup> W. Jentzsch, Chem. Ber. 97, 1361 und 2755 (1964).

dingungen geringere Ausbeuten. Nach der Hydrolyse von **6a** in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat in Äther wurde ein gelbliches Öl isoliert, aus dem durch fraktionierte Destillation das bereits von Ray et al.<sup>6)</sup> auf anderem Wege dargestellte *N*-Methyl-diformamid (**7a**) (Ausb. 40%) abgetrennt wurde. Die entsprechende Hydrolyse von **6b** in feuchtem Petroläther ergab 23% kristallisiertes **7b**.



a: R = CH<sub>3</sub>    b: R = *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>    c: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>    d: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Bei der Hydrolyse von 1 Mol **6c** mit überschüssigem Natriumhydrogencarbonat in ungetrocknetem Benzol konnte dagegen kein *N*-Phenyl-diformamid (**7c**), sondern lediglich Formanilid (1.26 Mol) isoliert werden. Unter Annahme einer primär nach Gl. (6) verlaufenden Hydrolyse kann das erhaltene Endprodukt nicht oder nur teilweise durch sekundäre Hydrolyse von **7c** analog Gl. (3) entstanden sein, da sonst die Ausb. ein Mol Formanilid nicht überschreiten dürfte. Da ein Parallelversuch zeigte, daß aus dem ebenfalls nach Gl. (6) gebildeten Aniliniumchlorid unter entsprechenden Bedingungen durch Natriumhydrogencarbonat quantitativ Anilin freigesetzt wird, nehmen wir an, daß Formanilid wenigstens teilweise durch Aminolyse des primär gebildeten *N*-Phenyl-diformamids durch Anilin analog Gl. (8) entstanden ist. Bei diesem Reaktionsverlauf wäre eine Ausb. von zwei Mol Formanilid zu erwarten.

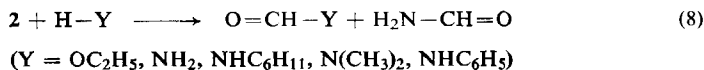
In der vorangegangenen Arbeit<sup>3)</sup> hatten wir die bei der Hydrolyse von **1** und **3** in wäßr. Lösungen beobachtete langsame Bildung von Ameisensäure kinetisch untersucht und unter Annahme von Gl. (7) als Geschwindigkeitsgleichung der durch Hydroxonium-Ionen katalysierten Reaktion in beiden Fällen gleiche Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k = 8.8 \cdot 10^{-2} [\text{l} \cdot \text{Stde.}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}]$  erhalten. Hieraus hatten wir geschlossen, daß in beiden Fällen dasselbe Zwischenprodukt X langsam unter Bildung von Ameisensäure nach Gl. (3) hydrolysiert und daß es sich bei X um Diformamid handele. Durch kinetische Untersuchung der Hydrolyse von **2** in verd. Salzsäure ließ sich diese Annahme bestätigen. In hinreichender Übereinstimmung mit den zuvor erhaltenen Werten ergab sich  $k = 8.2 \cdot 10^{-2} [\text{l} \cdot \text{Stde.}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}]$ .

$$\frac{dc_s}{dt} = k \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_X \quad (7)$$

Analog zur Hydrolyse nach Gl. (3) verliefen auch die Alkoholyse und Aminolyse von **2** nach Gl. (8). Im Gegensatz zur Hydrolyse reagierte **2** mit Ammoniak sowie mit prim. und sek. aliphatischen Aminen bei Raumtemperatur jedoch sehr schnell. Bei Raumtemperatur ebenfalls sehr schnell verlief auch die Reaktion derartiger Amine mit *N*-Alkyl-diformamiden analog (Gl. 8). Das schwächer nucleophile Anilin reagierte mit **2** jedoch erst bei höherer Temperatur mit für präparative Zwecke ausreichender

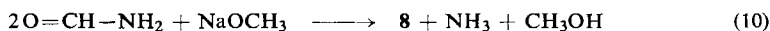
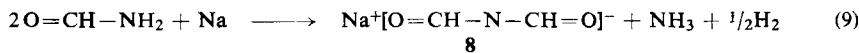
6) I. D. Ray, H. O. Kammen, L. H. Piette und R. A. Ogg jr., J. org. Chemistry **21**, 1052 (1956).

Geschwindigkeit. Im Gegensatz zu aliphatischen Alkoholen konnte zwischen Phenol und Diformamid bis 150° keine Reaktion nach Gl. (8) beobachtet werden. Auf Grund dieser Ergebnisse scheinen **2** und dessen *N*-Alkyl-Derivate als Formylierungsmittel für Amine und aliphatische Alkohole ähnlich geeignet zu sein, wie das hierfür bisher häufig benutzte gemischte Ameisensäure-essigsäure-anhydrid.



Im Gegensatz zum Diformamid war dessen Natriumsalz **8** bereits beschrieben. Nach *Rakshit*<sup>7)</sup> bildet sich **8** bei der Umsetzung metallischen Natriums mit Formamid unter Petroläther nach Gl. (9). Der Autor setzte jedoch ein g-Atom Natrium mit einem Mol Formamid um und erhielt unmittelbar reines Salz **8**, ohne die Abtrennung überschüssigen Natriums zu erwähnen. Wir konnten **8** weder auf dem von *Rakshit* angegebenen Wege noch unter Einhaltung des durch Gl. (9) gegebenen Verhältnisses der Ausgangsprodukte darstellen und halten deshalb das Verfahren für undurchführbar.

Außerdem vermuteten *Von* und *Wagner*<sup>8)</sup> die Bildung von **8** nach Gl. (10) beim Erhitzen eines Gemisches von Formamid und Natriummethylat auf 70–140° auf Grund der quantitativen Bestimmung des entstehenden Ammoniaks. Das Salz wurde jedoch weder isoliert noch identifiziert. Wir erhielten beim Erhitzen eines Gemisches beider Ausgangsprodukte im Molverhältnis 2 : 1 auf 80° i. Vak. zu 98% ein farbloses Festprodukt, das analyt. und IR-spektroskopisch den Erwartungen für **8** entsprach.



In sehr feinteiliger und reaktionsfähiger Form konnte **8** auch durch mehrstdg. Rühren einer Suspension von Natriummethylat in einer Lösung von überschüssigem **2** in absol. Tetrahydrofuran bei 0° als Bodenkörper erhalten werden. Auf demselben Wege konnte unter Verwendung von volldeutertem **2** auch volldeutertes Natriumdiformamid dargestellt werden.

Die zuvor beschriebenen Darstellungsverfahren für **2** durch Hydrolyse von **3** oder **1** gingen von Verbindungen aus, die direkt oder indirekt aus Cyanwasserstoff hergestellt werden<sup>3,9)</sup>. **2** ist jedoch auch unter Umgehung der Darstellung wasserfreien Cyanwasserstoffs in fast quantitativer Ausbeute aus **8** mit äquimolaren Mengen Chlorwasserstoff oder Eisessig in absol. Äther und damit über die Umsetzung Gl. (10) aus Formamid darstellbar.

Die durch Hydrolyse von **6** nach Gl. (6) erhältlichen *N*-Alkyl-diformamide (**7**) ließen sich außerdem durch Umsetzung von **8** mit Dialkylsulfaten darstellen. Wir erhielten so mit unverdünntem Dimethylsulfat 76% *N*-Methyl-diformamid (**7a**) und mit Diäthylsulfat in siedendem Xylol 49% *N*-Äthyl-diformamid (**7d**).

Quecksilber(II)-diformamid wurde beim Vereinigen wäßr. Lösungen von **2** und Quecksilber(II)-acetat als schwerlöslicher, farbloser Niederschlag erhalten.

<sup>7)</sup> J. N. *Rakshit*, J. chem. Soc. [London] **103**, 1557 (1913).

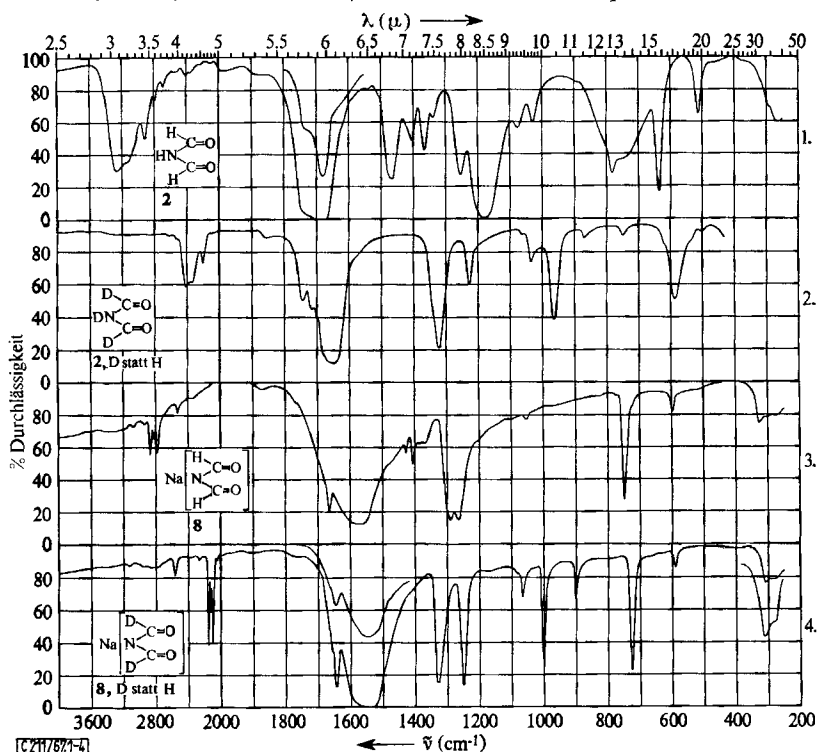
<sup>8)</sup> I. *Von* und E. C. *Wagner*, J. org. Chemistry **9**, 156 (1944).

<sup>9)</sup> L. *Claisen* und F. *Matthews*, Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 308 (1883).

*N*-Brom-diformamid war durch Umsetzung von **2** in alkal. wäßr. Lösung mit Brom nicht darzustellen. Die Verbindung konnte jedoch in Abwandlung eines von *Boismenu*<sup>10)</sup> zur *N*-Bromierung von Monoacylamiden benutzten Verfahrens durch Umsetzung von **2** mit überschüssigem Brom in Gegenwart von Quecksilber(II)-oxid in Methylenchlorid erhalten werden. Die Reinausb. betrug allerdings nur 7%. Der Thiosulfat-Verbrauch bei jodometrischer Titration entsprach den Erwartungen für den Oxydationszustand +1 des Broms. Diese Verbindung ist unserer Kenntnis nach das einzige in reiner Form isolierte *N*-Brom-diacylamin aliphatischer Monocarbonsäuren.

### IR-Spektren

In den Abbild. 1 — 5 werden die IR-Spektren einiger Verbindungen wiedergegeben. In der Tab. (S. 3557) wurde versucht, eine Auswahl von IR-Spektren zuzuordnen.

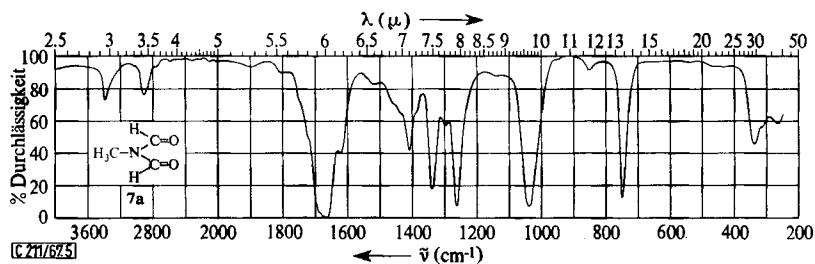


Abbild. 1—4. IR-Spektren von

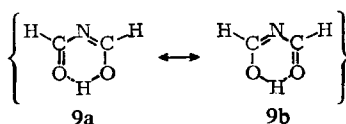
1. geschmolzenem Diformamid (**2**),
2. geschmolzenem Trideutero-diformamid ( $2, \text{D}$  statt H),
3. Natriumdiformamid (**8**) und
4. Natrium-dideutero-diformamid ( $8, \text{D}$  statt H)

Außer Struktur **2** ist für das Diformamid noch eine weitere, evtl. mit **2** im tautomeren Gleichgewicht stehende Struktur **9** zu diskutieren. Wie bei organischen Säureamiden wäre bei **2** nur eine Assoziation über intermolekulare  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasser-

<sup>10)</sup> E. Boismenu, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **153**, 679 (1911).

Abbild. 5. IR-Spektrum von *N*-Methyl-diformamid (7a)

stoffbrücken-Bindungen zu erwarten, während bei **9** sowohl inter- als auch intramolekulare O—H···O-Wasserstoffbrücken möglich wären. Obwohl die Analoga zu **9** bei organischen Säureamiden keine Rolle spielen, könnte diese Form des Diformamids bei Vorliegen einer symm. O···H···O-Wasserstoffbrücken-Bindung gegenüber **2** energetisch begünstigt sein, da die Möglichkeit zur Bildung von zwei energetisch völlig gleichwertigen Grenzstrukturen **9a** und **9b** eine große Mesomerieenergie erwarten läßt.



Abbild. 6 zeigt, daß in den IR-Spektren des Diformamids beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand unter gleichzeitiger Verbreiterung eine kurzwellige Verschiebung des Maximums der XH-Valenzabsorption (X = N oder O) von 3139 nach 3255/cm eintritt. In der breiteren XH-Valenzabsorption des geschmolzenen Diformamids scheint neben dem Maximum bei 3255/cm die zuvor in festem Zustand beobachtete Absorption noch als Schulter enthalten zu sein. Dies zeigt, daß in der Schmelze neben schwächeren Wasserstoffbrücken-Bindungen auch noch ebenso starke wie im kristallinen Zustand vorliegen. Außerdem tritt in den IR-Spektren der Diformamid-Lösungen in Chloroform im Bereich der XH-Valenzschwingungen neben einer breiten Doppelbande bei 3261 und 3203/cm eine deutlich schärfere bei 3396 und 3371/cm auf, deren Intensität mit abnehmender Konzentration der Lösungen auf Kosten der breiteren Absorption anwächst. Von beiden Doppelbanden ist die langwelligere den durch Wasserstoffbrücken beeinflussten und die kurzwelligere den ungestörten XH-Valenzschwingungen zuzuordnen.

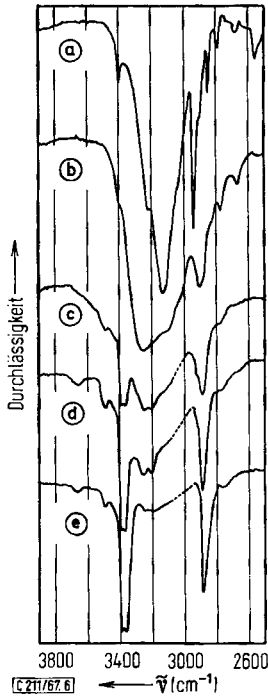
Diese Beobachtungen beweisen das Vorliegen intermolekularer Wasserstoffbrücken-Bindungen. Sie sind mit der Annahme eines Wasserstoffbrücken-Chelats **9a**–**9b** unvereinbar, da intramolekulare O—H···O-Brückenbindungen von Konzentrationsänderungen der Lösungen unbeeinflusst bleiben müßten. Die Feststellung wird außerdem durch die langwellige Verschiebung der XH-Deformationsabsorption von 1483 nach 1466/cm beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand bestätigt. Auch die Feststellung eines dem monomeren Diformamid entsprechenden Mol.-Gew. in Aceton steht nicht im Widerspruch zu diesem Befund. Da die Carbonylgruppen des

Zuordnung der IR-Spektren des Diformamids (2) und einiger seiner Derivate<sup>a)</sup>

Zuordnung	HN(CH=O) <sub>2</sub> <sup>b)</sup> (2)	DN(CD=O) <sub>2</sub> <sup>b)</sup> (2, D statt H)	NaN(CH=O) <sub>2</sub> (8)	NaN(CD=O) <sub>2</sub> (8, D statt H)	HgN(CH=O) <sub>2</sub> l <sub>2</sub>	Br-N(CH=O) <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> C-N(CH=O) <sub>2</sub> (7a)
$\nu_{\text{NH/ND}}$	3255 st 3100 Sch	2415 s-m 2325 Sch	—	—	—	—	3395 s <sup>e)</sup>
$\nu_{\text{CH/CD}}$	2910 s 2775 ss-s	2202 s 2070 Sch	2864 s-m 2778 s-m	2153 m-st 2110 m-st	2905 ss-s ?	2940 s 2922 ss-s	2910 s ?
$\nu_{\text{C=O}}$	1740 Sch 1679 sst	1742 s-m <sup>d)</sup> 1714 Sch <sup>d)</sup> 1650 sst	1664 st-ssst 1575 sst, b	1646 st 1545 sst, b	1640 sst 1607 sst	1729 m-st 1663 sst	1675 sst 1622 s-m
$\delta_{\text{NH/ND}}$	1466 m-st	1228 s-m	—	—	—	—	—
$\delta_{\text{CH/CD}}$	1401 s-m 1363 s-m 1337 ss-s <sup>e)</sup>	1070 ss 1038 s	1427 s } 1407 s } 1370 s	1065 s 1001 m-st	1408 s 1381 ss-s	1415 ss-s 1377 ss-s 1362 s	1401 m ? 1341 st
$\delta_{\text{CH}_3}$ (antisymm.)	1253 m	1322 st-ssst	1293 st	1331 st	1266 st-ssst	1230 st	1299 ss-s
$\gamma_{\text{NH/ND}}$	1178 st-ssst	967 m-st	1265 st	1252 st	1220 sst	1168 st-ssst	1263 st-ssst
$\gamma_{\text{CH/CD}}$	1075 s 1030 s <sup>f)</sup>	873 ss-s	1058 ss	901 s	?	?	1040 st-ssst
$\nu_{\text{N-CH}_3}$	—	—	—	—	—	—	1040 st-ssst
$\nu_{\text{NC}_2}$ (symm.)	785 m-st 750 Sch	754 s	749 st-ssst	727 st	750 sst	742 st	858 ss-s (?)
$\gamma_{\text{NCO}}$	638 st	589 m	597 ss-s	589 ss-s	650 ss	647 ss-s	?
$\delta_{\text{NCO}}$	513 s-m	501 ss	?	?	549 ss	546 ss-s	?
$\nu_{\text{N-Br}}$	—	—	—	—	—	536 s	—
$\nu_{\text{HgN}_2}$ (antisymm.)	—	—	—	—	355 s	—	—
$\delta_{\text{N-CH}_3}$	?	nicht aufgenommen	328 s-m 270 Sch	312 s-m 272 Sch	316 s-m 267 ss	316 s-m 269 Sch	341 m 310 Sch
$\delta_{\text{NCO}}$	262 s-m	—	—	—	—	—	268 ss-s

a) Im Intervall 4000–1800/cm wurden alle als Ober- oder Kombinationsschwingungen deutbaren Banden weggelassen. Unsichere Zuordnungen wurden mit (?) gekennzeichnet.  
 b) Aufnahme in geschmolzenem Zustand. c) Bei dieser und einer entsprechenden Absorption des *N*-Äthyl-diformamids (7d) bei 3389/cm dürfte es sich um keine Eigenschwingung handeln, obwohl sich beide Banden nicht als erste Ober- oder als Kombinationsschwingungen zuordnen lassen. d) 2-873 = 1746/cm oder 754 + 967 = 1721/cm. e) 262 + 1075 = 1337/cm. f) 2-513 = 1026/cm.

Acetons als Protonen-Acceptoren wirksam werden können, ist es wahrscheinlich, daß in derartigen Lösungen die intermolekularen Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen Diformamid-Molekeln durch solche zwischen Diformamid- und Lösungsmittel-Molekülen ersetzt werden.

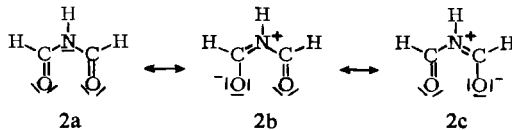


Abbild. 6

IR-Spektren des Diformamids (2) im Bereich  
3900–2500/cm

- a) Kristallin; b) Geschmolzen; c) Gesätt. Lösung in Chloroform (Schichtdicke 0.2 mm); d) 1 Vol.-Teil gesätt. Lösung + 2 Vol.-Teile Chloroform (0.4 mm); e) 1 Vol.-Teil gesätt. Lösung + 8 Vol.-Teile Chloroform (0.8 mm)

Aus der Lage der bei Lösungsaufnahmen des Diformamids beobachteten Valenzabsorption ungestörter XH-Bindungen bei 3396 und 3371/cm geht außerdem hervor, daß das Diformamid wenigstens so stark überwiegend in der Struktur 2 vorliegt, daß die Konzentration von evtl. im tautomeren Gleichgewicht vorhandenem 9 unter der IR-spektroskopischen Nachweisbarkeitsgrenze bleibt. Diese Feststellung ist möglich,



da durch Wasserstoffbrücken-Bindungen ungestörte NH-Valenzschwingungen im allgemeinen um 3400/cm, gleiche OH-Valenzschwingungen dagegen deutlich kurzwelliger um oder oberhalb 3600/cm absorbieren.

Bei den Meß-Temperaturen von 20–45° könnte die Drehbarkeit der Formylgruppen von 2 um die C–N-Bindungen durch Beteiligung der polaren Grenzstrukturen 2b



und **2c** behindert sein, wie es bei Formamid<sup>11)</sup> und anderen Säureamiden<sup>12)</sup> NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Wäre die Behinderung der Drehbarkeit ähnlich stark wie beim Formamid, dann wäre je nach Stellung der Carbonylgruppen im ebenen Molekül die Bildung von *cis-cis*-, *cis-trans*- oder *trans-trans*-Isomeren möglich. Durch Aufnahme des NMR-Spektrums von **2** bei 20° in Dimethylsulfoxid konnte diese Frage jedoch nicht geklärt werden. Da nur zwei Resonanzsignale bei  $\tau = + 1.17$  und  $- 1.10$  im Intensitätsverhältnis 2 : 1 beobachtet wurden, läßt sich nur das Vorliegen der *cis-trans*-Form ausschließen, es kann jedoch nicht zwischen *cis-cis*-, *trans-trans*-Form und kaum oder nicht behinderter Drehbarkeit um die C—N-Bindungen unterschieden werden.

Wir danken dem Direktor des Laboratoriums für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart, Herrn Prof. Dr. J. Goubeau, für die großzügige Unterstützung unserer Arbeit. Außerdem sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Gewährung eines Stipendiums und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Hilfe sehr zu Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren von **2** wurden an geschmolzener und auch kristallisierter Substanz in Kapillarschichten zwischen CsBr-Scheiben aufgenommen. Um Aussagen über die Art der in festem und geschmolzenem Zustande vorliegenden Wasserstoffbrücken-Bindungen machen zu können, wurden außerdem Lösungen von **2** in absol. Chloroform verschiedener Konzentration im Bereich 4000 bis 2000/cm IR-spektroskopisch untersucht. Um den Austausch von Deuterium gegen Wasserstoff durch Reaktion mit Luftfeuchtigkeit zu verhindern, wurde das volldeuterierte **2** bei der Aufnahme in geschmolzenem Zustand in Hostafion bzw. Nujol emulgiert. Im übrigen erfolgten die Aufnahmen der IR-Spektren bei Raumtemperatur flüssiger Substanzen mit Kapillarschichten und die von Festprodukten im Bereich 4000 bis 1325/cm mit Hostafion- und im Intervall 1325—250/cm mit Nujol-Verreibungen zwischen CsBr-Scheiben.

1. *Diformamid (2) durch Hydrolyse von N-Formyl-formamidinium-bromid (1)*: Zu einer Suspension von 23.7 g (0.155 Mol) **1**<sup>3)</sup> in 250 ccm absol. Äther wurde bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 2.79 g (0.155 Mol) Wasser in 350 ccm Äther getropft und anschließend 3 Stdn. gerührt. Nach Abtrennen und Waschen des Bodenkörpers mit 100 ccm Äther wurden die vereinigten Filtrate über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer i. Vak. mit Hilfe eines ungeheizten Wasserbades bis zur Bildung eines noch ätherhaltigen Kristallbreis eingengt. Nach Zusatz von 50 ccm absol. Petroläther wurden die farblosen Kristalle abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 8.4 g (74%), Schmp. 39—40°, Sdp.<sub>12</sub> 119°.

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (73.1) Ber. C 32.88 H 4.14 N 19.17 Gef. C 32.69 H 4.34 N 19.24

Mol.-Gew. 73.5, 72.3, 73.4, 73.5 (ebullioskop. in Aceton)

7.5 g des zuvor erhaltenen Produkts lösten sich in 200 ccm siedendem absol. Äther bis auf einen Ölrest, von dem die warme Lösung dekantiert wurde. Nach Abkühlen der Lösung und Filtern bei  $-78^{\circ}$  wurden 6.6 g farblose Kristalle mit Schmp. 41.5° erhalten. Wiederholungen der Umkristallisation ergaben keine weitere Erhöhung des Schmp. Während sich die Kristalle

<sup>11)</sup> L. E. Piette, J. D. Ray und R. A. Ogg jr., J. molecular Spectroscopy **2**, 66 (1958).

<sup>12)</sup> W. D. Phillips, J. chem. Physics **23**, 1363 (1955); H. S. Gutowsky und C. H. Holm, ebenda **25**, 1228 (1956).

des nicht umkristallisierten Produkts beim Aufbewahren im verschlossenen Gefäß nach einigen Tagen leicht gelblich färben, bleibt das umkristallisierte Produkt auch nach langem Lagern farblos.

$C_2H_3NO_2$  (73.1) Ber. C 32.88 H 4.14 N 19.17 Gef. C 32.81 H 4.20 N 19.12

IR (CsBr) von kristallinem **2**: 3402 s, 3228 Sch, 3139 sst, 2942 m—st, 2853 s, 2790 ss—s, 2690 ss, 2560 ss—s, 2432 ss—s, 1732 Sch, 1680 sst, 1483 st, 1430 ss—s, 1414 s—m, 1377 s—m, 1350 ss—s, 1262 m—st, 1185 sst, 1090 s, 1043 s, 1019 ss, 791 st—sst, 649 st, 523 s—m, 308 Sch, 284 s—m, 259/cm s—m.

**2. Pentadeutero-N-formyl-formamidinium-bromid (5) und Trideutero-diformamid (2, D statt H): 5** wurde analog **1**<sup>3)</sup> durch Umsetzung von 7.60 g (25.2 mMol) *Pentadeutero-N-dibrom-methyl-formamidinium-bromid*<sup>3)</sup> mit 3.18 g (37.8 mMol) *Hexadeutero-dimethylsulfoxid* in 50 ccm absol. Methylenchlorid erhalten.

$C_2D_5N_2O]Br$  (158.0) Ber. Br 50.57 Gef. Br 50.56

IR (CsBr): 2506 m—st, 2393 ss, 2275 st—sst, 1713 st, 1694 s, 1610 sst, 1512 ss—s, 1392 sst, 1181 m, 1079 m, 1052 m, 963 s—m, 946 s, 869 s—m, 849 s—m, 749 s—m, 616 s, 596 m—st, 574 m—st, 443/cm s.

In Analogie zur Hydrolyse von **1** wurden 3.58 g (22.7 mMol) **5** mit 0.454 g (22.7 mMol) *Deuteriumoxid* in 200 ccm mit Lithiumalanat getrocknetem Äther umgesetzt und farblose Kristalle von volldeuteriertem **2** erhalten.

$C_2D_3NO_2$  (76.1) Ber. N 18.41 Gef. N 18.19

**3. Diformamid (2) durch Hydrolyse von N-Dichlormethyl-formamidinium-chlorid (3)**<sup>3,9)</sup>: Eine Suspension von 82.0 g (0.502 Mol) **3** in fein pulverisierter Form<sup>13)</sup> und von 100 g (1.19 Mol) *Natriumhydrogencarbonat* in 1000 ccm über Calciumchlorid getrocknetem Äther wurde 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Der Bodenkörper wurde anschließend abfiltriert und zweimal 1 Stde. mit je 250 ccm Äther unter Rühren gewaschen. Nach Trocknung und Aufarbeitung der vereinigten Filtrate wie unter **1**. wurden 30.7 g farblose Kristalle (84%) mit Schmp. 37—39° erhalten.

$C_2H_3NO_2$  (73.1) Ber. C 32.88 H 4.14 N 19.17 Gef. C 32.87 H 4.28 N 19.27

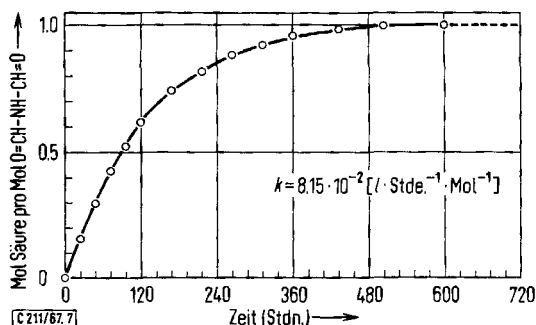
Unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen wurden nach 48 Stdn. Ausbb. zwischen 83 und 85% erhalten (Schmp. 37.5—39.5°). Bei Verwendung von grobteiligerem **3** ergab die Umsetzung nach 24 Stdn. 76% **2**, Schmp. 37—39°.

Analoge Umsetzungen in Essigester, Aceton oder Tetrahydrofuran in Gegenwart eines Tropfens *Wasser* ergaben niedrigere Ausbb. und Schmp.

**4. Hydrolyse, Alkoholyse und Aminolyse des Diformamids (2):** 0.7403 g **2** wurden in einem 250-ccm-Meßkolben in 0.1 n *HCl* gelöst und die Säurekonzentration der Lösung sofort nach ihrer Herstellung sowie über einen sich anschließenden längeren Zeitraum durch Titration aliquoter Anteile mit 0.1 n *NaOH* unter Verwendung von Bromthymolblau als Indikator bestimmt. Das Ergebnis dieser Titrationen gibt Abbild. 7 wieder, wobei die zugesetzte 0.1 n *HCl* unberücksichtigt blieb.

Nach 2stdg. Kochen einer Lösung von 15.01 g (0.205 Mol) **2** in 8.99 g (0.195 Mol) absol. *Äthanol* unter Rückfluß wurde über eine Drehbandkolonne fraktioniert destilliert, wobei 12.64 g *Ameisensäure-äthylester* bei 54° übergangen. Ausb. 87.4%.

<sup>13)</sup> Bei Verwendung von nicht gründlich pulverisiertem Ausgangsprodukt wurden bis zu 10% geringere Ausbeuten erhalten.



Abbild. 7. Säurebildung bei der Hydrolyse des Diformamids in 0.1 *n* HCl

Beim Einleiten überschüss. *Ammoniaks* in die Lösung von 1.72 g **2** in 50 ccm absol. Äther schied sich eine farblose Flüssigkeit ab. Nach Abziehen des *Ammoniaks* und Äthers blieben 2.11 g *Formamid* zurück, das IR-spektroskopisch identifiziert wurde. Ausb. 99.7%.

Beim Zutropfen von 38.43 g (0.387 Mol) *Cyclohexylamin* zu einer gerührten Suspension von 28.60 g (0.392 Mol) **2** in 100 ccm absol. Äther bildete sich eine klare Lösung, die durch Abziehen der Hauptmenge des Äthers i. Vak. eingengt wurde. Bei fraktionierter Destillation des flüssigen Rückstandes über eine Drehbandkolonne gingen beim Sdp.<sub>10</sub> 138° 40.2 g *Cyclohexylformamid* über. Ausb. 81.7%.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$  (127.2) Ber. C 66.11 H 10.30 N 11.01 Gef. C 66.05 H 10.51 N 11.13

Während in eine Lösung von 2.45 g **2** in 75 ccm absol. Äther *Dimethylamin* im Überschuß eingeleitet wurde, schied sich eine farblose Flüssigkeit ab, die nach Abziehen von *Dimethylamin* und Äther i. Vak. IR-spektroskopisch als Gemisch von *Formamid* und *Dimethylformamid* identifiziert wurde. Ausb. 3.80 g (ber. 3.96 g).

Da sich nach 15stdg. Rühren einer Suspension von 0.2 Mol **2** in 100 ccm einer 2 *m* *Anilin*-Lösung in absol. Äther bei Raumtemp. keine Verringerung des Bodenkörpers beobachten ließ, wurden in einem weiteren Versuch 10.36 g (0.142 Mol) **2** in 13.21 g (0.142 Mol) *Anilin* gelöst und die sich hierbei abkühlende Lösung anschließend über eine Kolonne fraktioniert destilliert. Die beim Sdp.<sub>10</sub> 140–142° übergehende Fraktion wurde IR-spektroskopisch als *Formanilid* identifiziert. Ausb. 11.51 g (67%).

#### 5. *N*-Alkyl-diformamide **7** durch Hydrolyse von *N*-Dichlormethyl-*N*.*N*'-dialkyl-formamidiniumchloriden **6**

*N*-Methyl-diformamid (**7a**): Nach 20stdg. Kochen einer Suspension von 140.8 g (0.735 Mol) *N*.*N*'-Dimethyl-*N*-dichlormethyl-formamidinium-chlorid (**6a**)<sup>5)</sup> und 148.0 g (1.762 Mol) *NaHCO*<sub>3</sub> in 750 ccm nur über *CaCl*<sub>2</sub> getrocknetem Äther unter Rückfluß und anschließendem Abtrennen und Waschen des Bodenkörpers wurden die über *Na*<sub>2</sub>*SO*<sub>4</sub> getrockneten Filtrate i. Vak. bis auf eine schwerflüchtige, gelbliche Flüssigkeit eingengt. Durch fraktionierte Destillation über eine Kolonne wurden hieraus 25.7 g (40%) **7a**, Sdp.<sub>736</sub> 180–181°, abgetrennt.

$\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2$  (87.1) Ber. C 41.38 H 5.79 N 16.09  
Gef. C 41.82 H 5.95 N 16.26  
Mol.-Gew. 87.6, 87.6 (ebullioskop. in Aceton)

*N*-Cyclohexyl-diformamid (**7b**): Bei entsprechender, nur bei Raumtemp. vorgenommener Umsetzung von 48.13 g (0.147 Mol) *N*-Dichlormethyl-*N*.*N*'-dicyclohexyl-formamidinium-

chlorid (6b)<sup>5</sup>) mit 37.01 g (0.441 Mol)  $\text{NaHCO}_3$  in 500 ccm Petroläther unter Zusatz von 1 ccm Wasser wurde das nach Einengen der Lösung auf 50, 25 und 5 ccm auskristallisierende, farblose 7b jeweils abfiltriert. Gesamtausb. 5.19 g (23%), Schmp. 56–57°

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$  (155.2) Ber. C 61.91 H 8.44 N 9.03

Gef. C 62.03 H 8.60 N 9.08 Mol.-Gew. 154.8 (kryoskop. in Benzol)

IR (CsBr): 2915 st, 2842 s–m, 1718 s, 1655 sst, 1452 Sch, 1441 s, 1434 s, 1408 ss–s, 1360 ss–s, 1330 m, 1306 st, 1242 s, 1187 m, 1170 st–sst, 1118 st–sst, 1041 ss, 1022 ss–s, 999 m, 900 ss, 880 s, 869 s–m, 821 ss, 788 m, 729 st, 510 ss–s, 463 s, 405 ss–s, 392/cm s–m.

6. *Hydrolyse des N-Dichlormethyl-N,N'-diphenyl-formamidinium-chlorids (6c)*: Bei der Hydrolyse analog zur Darstellung von 7a von 14.85 g (47.1 mMol) 6c<sup>5</sup>) mit 9.50 g (113 mMol)  $\text{NaHCO}_3$  in 150 ccm ungetrocknetem Benzol bei Raumtemp. blieben nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. 7.18 g einer farblosen Flüssigkeit zurück, die IR-spektroskopisch und analyt. als *Formanilid* identifiziert wurde. Ausb. 59.3 mMol.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$  (121.1) Ber. N 11.56 Gef. N 11.48

7. *Natriumdiformamid (8) und sein deuteriertes Derivat*: Ein Gemisch aus 52.00 g (1.155 Mol) *Formamid* und 30.92 g (0.572 Mol) fein gesiebtetem *Natriummethylat* wurde in einem Rundkolben durch längeres Schütteln homogenisiert und bis zum Abklingen der exothermen Reaktion im Wasserbad gekühlt. Anschließend wurde i. Wasserstrahlvak. langsam auf 80° erwärmt und diese Temp. 1 Stde. gehalten. Langsames Erwärmen war notwendig, um zu heftiges Schäumen und das Abdestillieren größerer Mengen *Formamid* zu vermeiden. Nach Abkühlen wurde die gebildete feste Masse unter 100 ccm absol. Tetrahydrofuran pulverisiert, abfiltriert und mit weiteren 100 ccm Tetrahydrofuran gewaschen. Ausb. nach Trocknen i. Vak. 53.13 g (98%).

Zu einer eisgekühlten Lösung von 23.8 g (0.326 Mol) 2 (Schmp. 37–39°) in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran wurden 16.7 g (0.309 Mol) fein gesiebtetes *Natriummethylat* gegeben und das heterogene Gemisch 6 Stdn. bei 0° gerührt. Nach Abfiltrieren wurde der Bodenkörper mit absol. Tetrahydrofuran gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 29.2 g (99%).

$\text{NaC}_2\text{H}_2\text{NO}_2$  (95.0) Ber. C 25.28 H 2.12 N 14.74

Gef. C 25.15 H 2.25 (aus *Formamid*)

Gef. C 25.03 H 2.39 N 14.82 (aus *Diformamid*)

In Analogie zum zuletzt beschriebenen Verfahren wurden 1.38 g (18.1 mMol) *Trideutero-diformamid* mit 0.93 g (17.2 mMol) *Natriummethylat* in 10 ccm absol. Tetrahydrofuran umgesetzt und *Natrium-dideutero-diformamid* (8, D statt H) erhalten.

$\text{NaC}_2\text{D}_2\text{NO}_2$  (97.0) Ber. C 24.75 D 4.15 Gef. C 24.39 D 4.39

8. 2 durch Umsetzung von 8 mit Säuren: Zu einer gerührten Suspension von 47.56 g (0.500 Mol) 8 in 750 ccm absol. Äther wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 18.3 g (0.502 Mol) *Chlorwasserstoff* in 250 ccm absol. Äther getropft. Anschließend wurde bei Raumtemp. 10 Stdn. gerührt. Nach Abfiltrieren des Bodenkörpers und zweimaligem Waschen mit je 250 ccm Äther wurden aus den vereinigten Filtraten farblose Kristalle von 2 in der bei der Hydrolyse von 1 beschriebenen Weise isoliert. Ausb. 35.64 g (97.5%), Schmp. 38–40°.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2$  (73.1) Ber. C 32.88 H 4.14 N 19.17 Gef. C 32.79 H 4.22 N 19.27

Nach Zugabe von 39.9 g (0.664 Mol) wasserfreier *Essigsäure* zur Suspension von 66.4 g (0.697 Mol) 8 in 1.5 l über  $\text{CaCl}_2$  getrocknetem Äther wurde bei Raumtemp. bis zur neutralen Reaktion der Lösung gerührt und daraus 2, Ausb. 47.32 g (97.5%), mit Schmp. 37–39° isoliert.

9. *N-Alkyl-diformamide 7a und d durch Umsetzung von 8 mit Dialkylsulfaten*: Beim Erwärmen eines Gemisches aus 43.82 g (0.461 Mol) 8 und 58.16 g (0.461 Mol) *Dimethylsulfat*

in einem Kolben mit aufgesetztem Luftkühler setzte eine exotherm verlaufende Reaktion ein, nach deren Abklingen 30 Min. auf 200° erhitzt wurde. Nach Abkühlen wurde das Gemisch zweimal mit je 200 ccm Äther extrahiert, der Auszug i. Vak. eingengt und die zurückbleibende, leicht gefärbte Flüssigkeit über eine Kolonne fraktioniert destilliert. Die bei Sdp.<sub>735</sub> 180–181° (Lit.<sup>6)</sup>: 183°) übergehende Fraktion war IR-spektroskopisch und analyt. mit dem durch Hydrolyse von **6a** erhaltenen *N*-Methyl-diformamid (**7a**) identisch. Ausb. 30.36 g (75.5%).

Eine siedende Suspension von 42.3 g (0.455 Mol) **8** in 75 ccm absol. Xylol wurde langsam mit 42.5 g (0.402 Mol) *Diäthylsulfat* versetzt und anschließend 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren und Waschen des Bodenkörpers mit 75 ccm absol. Xylol wurden die vereinigten Filtrate fraktioniert destilliert, wobei *N*-Äthyl-diformamid (**7d**) bei Sdp.<sub>10,5</sub> 70° überging. Ausb. 20.0 g (49%).

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> (101.1) Ber. C 47.52 H 6.98 N 13.85

Gef. C 47.56 H 7.20 N 13.83 Mol.-Gew. 98.7 (kryoskop. in Benzol)

IR (CsBr): 3389 ss, 2963 ss–s, 2921 ss–s, 2894 Sch, 2859 Sch, 1722 s, 1663 sst, 1442 s, 1409 s, 1372 ss–s, 1356 s, 1320 st, 1211 st, 1070 st, 1010–985 ss, 908 ss, 806 m–st, 716 m–st, 481 ss–s, 270/cm ss–s.

10. *Aminolyse von N-Methyl-diformamid (7a)*: In Lösungen von je 1.50 g **7a** in 15 ccm absol. Äther wurden *Methyl-* bzw. *Dimethylamin* im Überschuß eingeleitet und anschließend das Lösungsmittel und überschüss. Amin i. Vak. abgezogen. In beiden Fällen blieben farblose Flüssigkeiten zurück, die IR-spektroskopisch als *Methylformamid* bzw. als Gemisch aus *Methyl-* und *Dimethylformamid* identifiziert wurden. Bei Umsetzung mit Methylamin Ausb. 2.06 g (ber. 2.04 g), mit Dimethylamin 2.11 g (ber. 2.28 g).

11. *Quecksilber(II)-diformamid*: Beim Vereinigen einer frisch bereiteten wäbr. Lösung von 17.35 g (0.238 Mol) **2** mit einer wäbr. essigsäuren Lösung von 37.84 g (0.119 Mol) *Quecksilber(II)-acetat* fiel sofort ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert und i. Vak. über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet wurde. Ausb. 39.7 g (97%).

HgC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (344.7) Ber. Hg 58.20 N 8.13 Gef. Hg 58.22 N 8.06

12. *N-Brom-diformamid*: Eine eisgekühlte Suspension von 9.50 g (0.130 Mol) **2** in 100 ccm absol. Methylenchlorid wurde mit 26.0 g (0.163 Mol) *Brom* und 35.21 g (0.163 Mol) *Quecksilber(II)-oxid* versetzt und 1 Stde. bei 0° gerührt. Danach wurde der Bodenkörper abfiltriert, mit 75 ccm Methylenchlorid gewaschen, die vereinigten Filtrate wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, anschließend die Lösung i. Vak. auf 75 ccm eingengt, dann auf –78° abgekühlt und der aus gelben bis orangefarbenen Kristallen bestehende Niederschlag in der Kälte abfiltriert. Nach Trocknen i. Vak. Rohausb. 4.22 g. Das Rohprodukt wurde in einem gerade zur Auflösung ausreichenden Vol. absol. Ameisensäure-äthylester (ca. 20 ccm) gelöst und die Lösung langsam auf –78° gekühlt. Hierbei schieden sich 1.42 g elfenbeinfarbene Kristalle ab. Ausb. 7.2%.

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>BrNO<sub>2</sub> (152.0) Ber. Br 52.59 Gef. Br 52.13\*, 52.30\*\*)

\* Durch jodometrische Titration.

\*\* Nach Reduktion durch argentometrische Titration.

[211/67]