

erscheint bei 2170 cm^{-1} , also bei recht niedrigen Wellenzahlen, was auf eine Konjugation hindeutet. Bei Ersatz des beweglichen H-Atoms durch ein Metallkation wird nun erstaunlicherweise die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungsbande in ihrer Lage und Intensität praktisch kaum verändert. Ein vergleichbares nicht tautomeriefähiges Cyanamid, z. B. α -Naphthylcyanamid, verhält sich dagegen völlig anders!

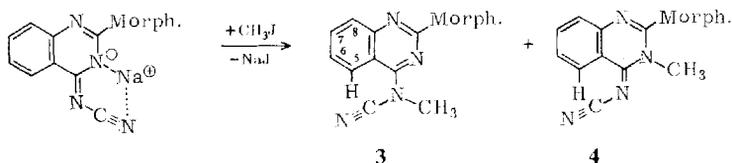
Tab. 1. Vergleiche der IR-Spektren (KBr-Preßlinge) der Titelverbindung **2**, des α -Naphthylcyanamids sowie ihrer Na- und Ag-Salze im Bereich der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung

2	2170 cm^{-1}		2230 cm^{-1}
Na-Salz	2160 cm^{-1}		2130 cm^{-1} Na-Salz
Ag-Salz	2160 cm^{-1}		2110 cm^{-1} Ag-Salz

Wie Tab. 1 zeigt, wird die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungsbande beim α -Naphthylcyanamid durch Salzbildung um mehr als 100 cm^{-1} längerwellig verschoben. Dies ist auch zu erwarten, weil die negative Ladung durch Mesomerie über das ganze $\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ -System „verschmiert“ und so die mesomere Carbodiimid-Grenzstruktur stärker am Grundzustand beteiligt sein sollte.

Der IR-spektroskopische Vergleich von **2** mit α -Naphthylcyanamid sowie mit entsprechenden Na- und Ag-Salzen zeigt also erhebliche Unterschiede auf. Sie können nur durch das Vorliegen von **2** und seinen Salzen in der „Iminoforn“ befriedigend erklärt werden.

Diese Strukturzuordnung wird durch die Festlegung der beiden tautomeren Formen durch Methylierung unterstrichen. Das Nebenprodukt **4** konnte vom Hauptprodukt **3** mit Hilfe der präparativen Dickschichtchromatographie abgetrennt werden. Während die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung von **3** im normalen Cyanamidbereich⁴⁾



bei 2235 cm^{-1} absorbiert, erscheint sie von **4** bei 2160 cm^{-1} , also im gleichen Bereich wie bei der Ausgangsverbindung **2** bzw. deren Na- und Ag-Salz.

Auch der Vergleich der NMR-Spektren (in CDCl_3) erbringt einen deutlichen Hinweis für die Strukturzuordnung. Die beiden Spektren unterscheiden sich besonders im „aromatischen Bereich“ und im Aufspaltungsbild der Morpholin-Protonen. Dabei fällt vor allem die starke Verschiebung des aromatischen C-5-Protons als „quasi-Dublett“ nach tieferem Feld auf. Während bei **3** die Verschiebung des C-5-Protons (δ 8.38 ppm) gegenüber den restlichen aromatischen Protonen (7.0–7.6 ppm) 0.78 ppm ausmacht, ist diese Differenz bei **4** (9.15 gegenüber 7.1–7.8 ppm) schon auf 1.35 ppm angewachsen. Bei **3** wird dieser Effekt allein durch die Anisotropie der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe hervorgerufen. Bei **4** ist sowohl die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe als auch die $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung an der verminderten Abschirmung des C-5-Protons beteiligt. Hinzu

⁴⁾ L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Methuen and Co., London 1968.

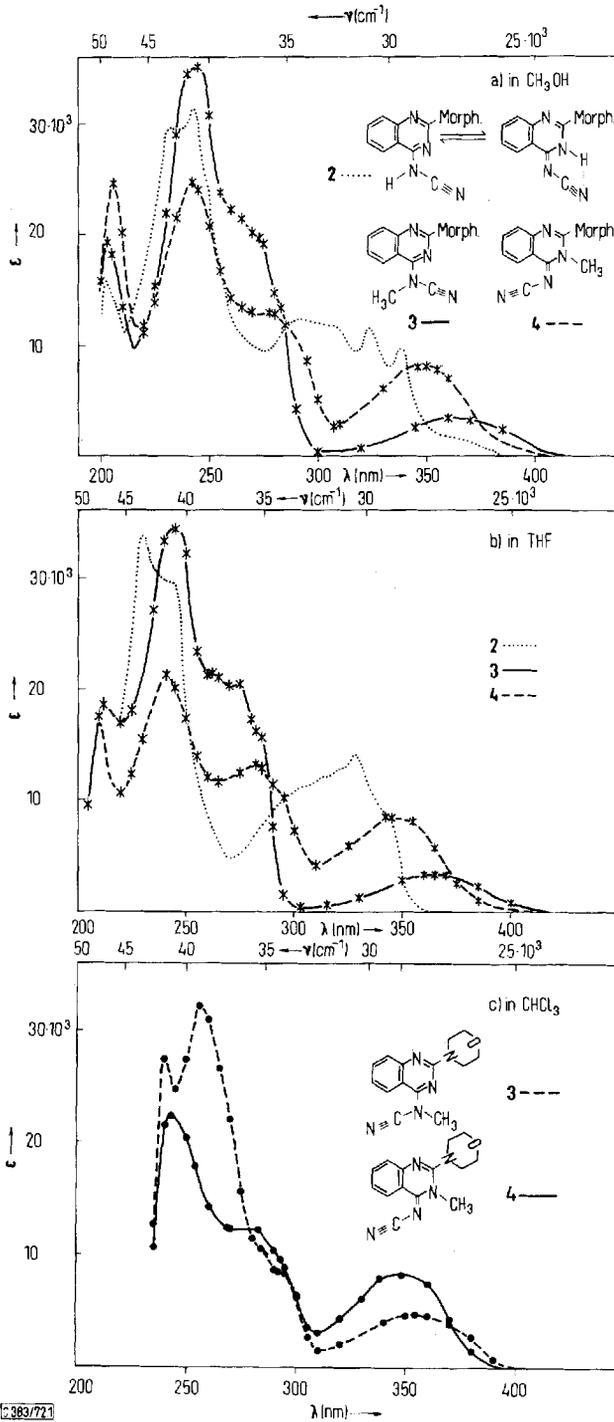


Abb. 1. Quantitative Elektronenspektren von 2, 3 und 4 in Methanol und THF sowie von 3 und 4 in CHCl_3

kommt, daß die $C \equiv N$ -Gruppe bei **4** wahrscheinlich in der *E*-Konfiguration vorliegt (die *Z*-Konfiguration zeigt im Kalottenmodell eine sterische Hinderung zwischen der $C \equiv N$ - und der CH_3 -Gruppe und sollte deshalb energetisch ungünstiger sein). Nach den spektroskopischen Daten muß die Titelverbindung **2** praktisch ganz in der „Iminoform“ vorliegen und als 4-(Cyanimino)-2-morpholino-3,4-dihydrochinazolin beschrieben werden.

Die Tatsache, daß von den Methylderivaten die „Aminoform“ **3** bei weitem überwiegt, läßt keine Rückschlüsse auf die Struktur der Ausgangsverbindung zu^{5,6)}. Die „Iminoform“ ist ohne Zweifel die energetisch ungünstigere tautomere Form des 4-Aminochinazolinsystems. Sie kann aber z. B. durch Bildung einer starken Wasserstoffbrücke oder eines Metallchelats stabilisiert werden. Bei Methylierung wird dieser Stabilisierungsfaktor jedoch aufgehoben und es hängt allein vom Übergangszustand ab, in welchem Verhältnis die Methylderivate gebildet werden.

Da beide Methylderivate des potentiell tautomeren Systems zugänglich sind, ist der Vergleich ihrer Elektronenspektren nützlich, weil man damit prüfen kann, welche Aussagekraft der Elektronenspektroskopie beim Studium von Tautomerievorgängen bei 4-Aminochinazolinderivaten zukommt.

Der Vergleich der Absorptionskurven der Methylderivate **3** und **4** zeigt vor allem in den Intensitäten deutliche Unterschiede. Der Lösungsmiteleinfluß ist relativ gering. Das im tautomeren Gleichgewicht vorliegende Cyanamid **2** zeigt ein stark vom Lösungsmittel abhängiges Spektrum. Über die Lage des Gleichgewichts kann aber nicht viel ausgesagt werden, weil sich die Absorptionskurven von **2** in THF und CH_3OH zu sehr von denen ihrer Methylderivate **3** und **4** unterscheiden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und den *Farbwerken Hoechst AG* für die Förderung dieser Arbeit, sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung eines IR-Gitterspektrographen. Herrn *Sparrenberger* sei für die Aufnahme der Massenspektren gedankt.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden in KBr mit dem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 337, aufgenommen. Die 1H -NMR-Spektren (in $CDCl_3$, mit Hexamethyldisiloxan (HMDSO) als innerem Standard) wurden mit dem Varian HA 100 und die Massenspektren mit dem Varian MAT SM 1B gemessen. Die Elektronenspektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät 124 aufgenommen.

„4-Cyanamino-2-morpholinochinazolin“ (**2**): Äquimolare Mengen des Thioharnstoffs **1** und Quecksilber-bis(phenylacetylid) werden in absol. DMF gelöst. Man erhitzt bis zum Sieden, dabei fällt HgS aus. Das Lösungsmittel wird nach der Filtration abgedampft. Es bleibt eine gelbbraune kristalline Substanz übrig. Aus Aceton/Butanol farblose Plättchen vom Schmp. 277° (Zers.), Ausb. 90–95%.

$C_{13}H_{13}N_5O$ (255.3) Ber. C 61.16 H 5.13 N 27.44 Gef. C 61.40 H 5.00 N 27.27

Das α -Naphthylcyanamid wurde aus dem α -Naphthylthioharnstoff analog dargestellt.

⁵⁾ R. Gompper, Chem. Ber. **93**, 187 (1960).

⁶⁾ F. Arndt, B. Eistert, R. Gompper und W. Walter, Chem. Ber. **94**, 2125 (1961).

Darstellung des Na-Salzes: Eine Suspension des Cyanamids **2** in absol. Äthanol wird mit einer Lösung von Natriummethylat (doppelter Überschuß) in absol. Äthanol vermischt. Man rührt dann solange, bis eine fast klare Lösung entstanden ist. Nun wird filtriert und eine Mischung aus Äther und n-Hexan zugesetzt. Nach kurzer Zeit kristallisiert das Salz in langen farblosen Nadeln aus. Es löst sich gut in Wasser (stark fluoreszierende Lösung). Bei Zugabe von Silbernitratlösung fällt das Silbersalz aus.

Die Salze des *α*-Naphthylcyanamids wurden analog hergestellt.

Methylierung von 2: Zur Suspension des Cyanamids in absol. Äthanol wird ein Überschuß von Natriummethylat und Methyljodid gegeben. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen und dann filtriert. Das Filtrat enthält zwei blau fluoreszierende Verbindungen. Das Chloroform wird abgedampft und die zurückbleibende Substanz aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält so als Hauptprodukt (in Lösung dunkelblau fluoreszierend) farblose Nadeln vom Schmp. 143 – 144°: 4-[Cyan(methyl)amino]-2-morpholinochinazolin (**3**).

$C_{14}H_{15}N_5O$ (269.3) Ber. C 62.44 H 5.61 N 26.01 Gef. C 62.59 H 5.50 N 26.23

Die Gesamtausbeute an den beiden methylierten Cyanamiden beträgt etwa 75%. Davon sind ungefähr 95% das Hauptprodukt **3**. Das Nebenprodukt kann nur durch präparative Dickschichtchromatographie (Essigester/Benzol 4:1) an Kieselgel rein isoliert werden.

Man erhält das Nebenprodukt (in Lösung hellblau fluoreszierend) in farblosen Kristallen vom Schmp. 195°. Es handelt sich um das 4-(Cyanimino)-3-methyl-2-morpholinochinazolin (**4**). Statt Analyse wurde eine genaue massenspektroskopische Massenbestimmung (bei 130°) durchgeführt: für $C_{14}H_{15}N_5O$ ber. 269.1276; gef. Molpeak *m/e* 269.1272, rel. Intensität 23%; Basispeak *m/e* 212.0930, rel. Intensität 100%.

[383/72]