

Derivate des Guanidins mit N-S- und N-P-Bindungen

Albert Heesing* und Günter Imsieke¹⁾

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, D-4400 Münster, Orléans-Ring 23

Eingegangen am 10. Januar 1974

Die Umsetzung von *N*-Chlorguanidinen **1** mit tervalenten Phosphorverbindungen sowie Sulfiden führt zu *N*-Guanylphosphinimidium- (**3**) bzw. -sulfimidium-Salzen (**9**). Durch Dehydrohalogenierung werden die entsprechenden Phosphinimide und Sulfimide erhalten. Die Eigenschaften dieser Verbindungen — insbesondere die Struktur- und Bindungsverhältnisse — sowie ihre Reaktionen werden untersucht.

Derivatives of Guanidines Containing Phosphorus and Sulfur

N-Chloroguanidines **1** react with tervalent phosphorous compounds or with sulfides to yield *N*-guanylphosphine imidium (**3**) or sulfimidium salts (**9**). Dehydrohalogenation gives the respective *N*-guanyl phosphine imides and sulfimides. The structure and reactions of these compounds are discussed.

In früheren Untersuchungen hatten wir gezeigt, daß aus elektronegativsubstituierten Guanidinen der Substituent leicht als Anion abspaltbar ist. Dies führte — in Gegenwart von AlCl_3 — zur Guanidierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, ohne daß das intermediäre Auftreten eines Nitrenium-Ions nachweisbar war²⁾. Basen induzierten intramolekulare Umlagerungen³⁾. Eine einfache Substitution am Stickstoff hatten wir bisher nicht erreichen können.

Dies sollte jetzt durch Umsetzung mit nucleophilen P- und S-Verbindungen (vgl. I. c.⁴⁾) angestrebt werden. Bei den zu erwartenden Produkten war dann zu überprüfen, wie die Mesomerie der Guanidin- und Guanidinium-Systeme durch die Heteroatom-Substituenten beeinflusst wird (vgl. auch I. c.⁵⁾).

I. Guanidino-Phosphor-Verbindungen

Setzt man Chlorguanidine **1** mit Triphenylphosphin in Acetonitril um, so entstehen in glatter Reaktion die entsprechenden *N*-Guanylphosphinimidium-Salze **3**. Die Ausbeuten sind gut, wenn Wasser sorgfältig ausgeschlossen wird. Jedoch erweist sich die Trocknung der z. T. extrem temperaturempfindlichen *N*-Chlor-Derivate oft als schwierig. Daher entstehen zumeist als Nebenprodukte die Guanidinium-chloride **4** und Triphenylphosphinoxid (**5**):

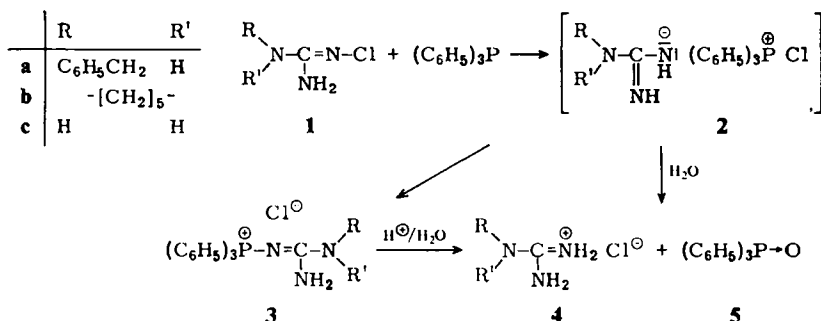
¹⁾ Erste Versuche wurden in der Dissertation *H. Schulze*, Univ. Münster 1966, durchgeführt.

²⁾ *A. Heesing* und *H. W. Schneeberger*, Chem. Ber. **105**, 2447 (1972).

³⁾ *A. Heesing*, *G. Imsieke*, *G. Maleck*, *R. Peppmüller* und *H. Schulze*, Chem. Ber. **103**, 539 (1970).

⁴⁾ *P. Kovacic*, *M. K. Lowery* und *K. W. Field*, Chem. Rev. **70**, 639 (1970).

⁵⁾ *A. Heesing* und *U. Wernicke*, Z. Naturforsch. **20B**, 1165 (1965).

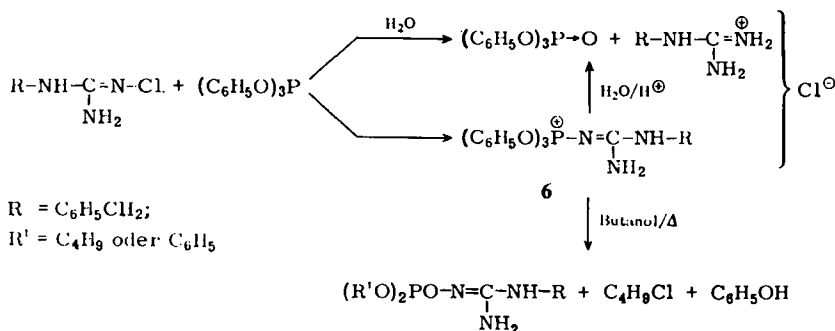


Die Salze **3** sind in neutralem Medium recht hydrolysestabil. Daher deutet das Auftreten von **4** und **5** bei der Synthese in einem wasserhaltigen Medium darauf, daß intermediär das Ionenpaar **2** aus Halogenphosphonium-Kation (vgl. l. c.⁶⁾ und Guanidin-Anion mit erheblich leichter solvolysierbaren Teilchen entsteht.

Auch in Methanol tritt die Triphenylphosphinoxid-Bildung in den Vordergrund, vermutlich infolge nucleophilen Angriffs auf das Chlorphosphonium-Kation⁷⁾. Erst in saurem Medium werden die Salze **3** schnell hydrolysiert unter fast quantitativer Bildung von **4** und **5**. Die relativ große Stabilität dieser Hydrochloride **3** unterscheidet sich erheblich vom Verhalten des *N,N,N',N'*-Tetramethylderivates, das *Papa*⁸⁾ infolge schneller Hydrolyse nicht rein darstellen konnte.

Zu klären ist, ob das substituierte oder ein unsubstituiertes N-Atom von **1** mit dem Phosphor verbunden ist, sowie das Tautomerieproblem. Beides läßt sich im Fall des Benzylderivates (R = Benzyl, R' = H) eindeutig im Sinne der Formel **3a** klären: die hohe Wellenzahl einer der N-H-Valenzschwingungen (3450 cm⁻¹) einerseits und die Aufspaltung der NH- und CH₂-Banden im NMR-Spektrum durch Kopplung mit *J* = 6 Hz andererseits beweisen, daß eine NH₂- und eine NHCH₂-Gruppe vorliegen müssen.

Eine analoge Reaktion läßt sich zwischen *N*-Benzyl-*N'*-chlorguanidin und Triphenylphosphit durchführen:



6) A. K. Tsolis, W. E. McEwen und C. A. VanderWerf, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 3217; H. Hoffmann und H. J. Diehr, *Angew. Chem.* **76**, 944 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 737 (1964).

7) D. B. Denney und R. R. DiLeone, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 4737 (1962); D. B. Denney und J. W. Hanifin, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 2177.

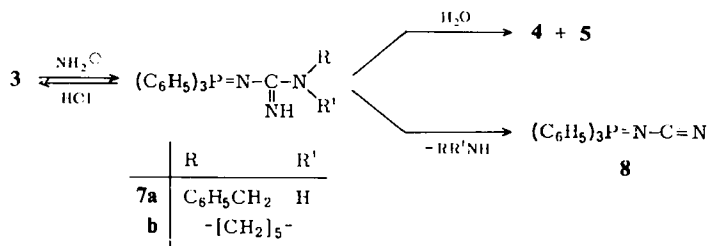
8) A. J. Papa, *J. Org. Chem.* **31**, 1426 (1966).

Das Salz **6** ($R = C_6H_5CH_2$) ist thermisch und gegenüber Wasser recht stabil, jedoch führen Wasserspuren bei der Synthese zu Phosphorsäureester und Guanidinium-Salz, die auch bei der sauren Hydrolyse des Salzes entstehen.

In siedendem Butanol tritt Umesterung und anschließend *Michaelis-Arbusow-Umlagerung* ein. Es ließen sich Butylchlorid und Phenol nachweisen, doch gelang es nicht, das Gemisch der *Arbusow*-Produkte zu trennen (vgl. I. c.⁹⁾).

Setzt man Alkylester der phosphorigen Säure ein, so erfolgt die Umlagerung teilweise schon während der Synthese. Sie führt zur Bildung von Alkylchloriden und einem nicht weiter untersuchten Gemisch von Phosphorderivaten.

Die Dehydrohalogenierung der *P*-Phenylderivate **3** erfordert eine starke Base. Als günstig erwies sich Natriumamid in flüssigem Ammoniak. Die Produkte **7** fallen als stark basische, schwer kristallisierende Öle an.



Sie werden durch Wasser schnell zu **4** und **5** gespalten. Ihre thermische Beständigkeit ist mäßig. So zerfällt das Pentamethylenderivat **7b** leicht in *N*-Cyantriphenylphosphinimid (**8**) und Piperidin – in Umkehrung der bekannten Guanidinsynthese aus Cyanamiden und Aminen. Diese Spaltung verhinderte es auch, die Dehydrohalogenierung bei erhöhter Temperatur durchzuführen.

Zum Strukturbeweis wurden die Basen mit ätherischer Salzsäure wieder in die Ausgangsverbindungen **3** übergeführt, beim Benzylderivat **3a** erschwert durch die Polymorphie dieses Salzes (siehe Exp. Teil).

Die Massenspektren¹⁰⁾ der Basen **7** entsprechen der Struktur. Verschiedene Zerfallswege, teils vom Guanidin-System (vgl. I. c.¹¹⁾), teils vom Phosphorsubstituenten ausgehend, sind durch metastabile Peaks gesichert (vgl. Schema für **7b**).

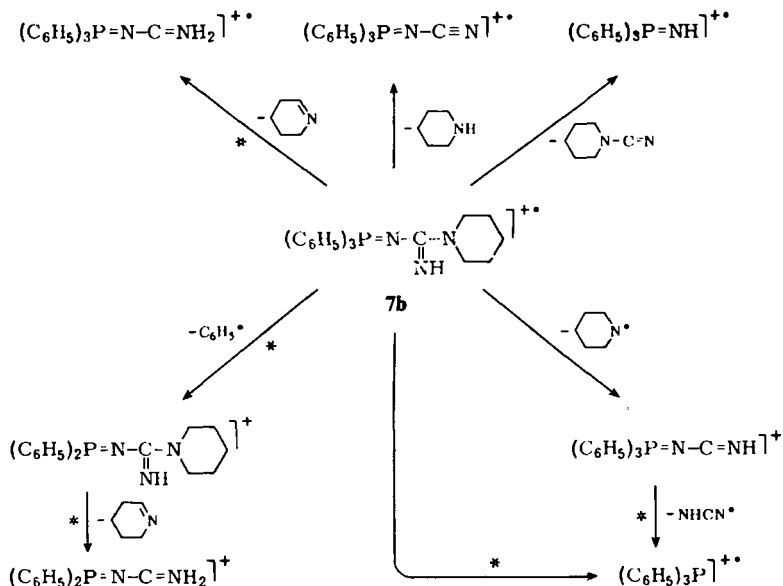
Starke Banden in den IR-Spektren der Salze **3** bei 800 cm^{-1} und denen der Basen **7** bei 1400 cm^{-1} liegen in dem für P–N- bzw. für P=N-Bindungen erwarteten Bereich. Es zeigt sich, daß der Effekt, den ein Guanylrest am Stickstoff der Phosphinimide auf die P–N-Bindung hat, sich nicht signifikant von dem anderer Acylreste unterscheidet¹²⁾.

⁹⁾ S. R. Landauer und H. N. Rydon, J. Chem. Soc. 1953, 2224.

¹⁰⁾ Die Massenspektren der Salze **3** sind unübersichtlich. Der Molekülpeak (sowie M – HCl) fehlt, der Basispeak ($m/e = 303$) entspricht einer Aminabspaltung. Es treten in erheblichem Umfang Peaks mit hohen Massenzahlen ($> M^+$) auf.

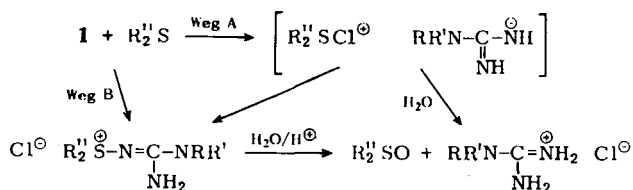
¹¹⁾ J. H. Beynon, J. A. Hopkinson und A. E. Williams, Org. Mass Spectrom. 1, 169 (1968).

¹²⁾ H. H. Sisler und N. L. Smith, J. Org. Chem. 26, 611, 4733 (1961); G. I. Derkach, E. S. Gubnitskaya, V. A. Shokol und A. A. Kisilenko, J. General Chem. USSR 34, 80 (1964) [C. A. 60, 11 502 d (1964)]; W. Wiegräbe und H. Bock, Angew. Chem. 77, 1042 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 994 (1965).



II. Guanidino-Schwefel-Verbindungen

Die Reaktion zwischen **1** und Sulfiden zu Sulfimidium-Salzen **9** verläuft den obigen Umsetzungen analog, jedoch deutlich langsamer. In Acetonitrillösung stört Wasser nicht so stark wie bei den Phosphorderivaten. Bei der noch viel langsameren Umsetzung in Methanol konkurriert der thermische Zerfall von **1** mit der Reaktion, so daß die Salze **9** nur noch in schlechteren Ausbeuten isoliert wurden. Es entstehen viel



	R	R'	R''
9a	H	H	C ₆ H ₅ CH ₂
b	H	H	C ₆ H ₅
c	H	H	CH ₃
d	H	H	n-C ₄ H ₉
e	-[CH ₂] ₅ -		CH ₃

Guanidiniumsalz, etwas Sulfoxid und — worauf die Rotfärbung deutet — anscheinend Azoderivate¹³⁾. Mit dem unsubstituierten Chlorguanidin reagiert — neben Alkyl- und Aralkylsulfiden — auch das gegenüber anderen *N*-Chlor-Derivaten sonst unreaktive¹⁴⁾

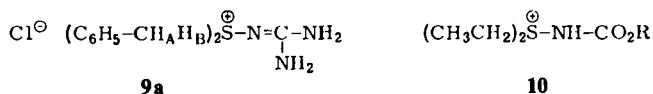
¹³⁾ J. Goerdeler und M. Willig, Chem. Ber. **88**, 1071 (1955).

¹⁴⁾ R. Appel und W. Büchner, Chem. Ber. **95**, 2220 (1962); S. Oae, T. Masuda, K. Tsujihara und N. Furukawa, Bull. Chem. Soc. Japan **45**, 3586 (1972).

Diphenylsulfid. Dagegen gelingt die Umsetzung des *N*-Chlor-*N,N'*-pentamethylen-guanidins nur mit Dimethylsulfid; das meist ebenso reaktive Dibenzylsulfid wird kaum umgesetzt.

Formuliert man den Ablauf der Reaktion analog zu dem bei den Phosphinen (Weg A), so ergibt sich keine Erklärung für diesen Unterschied, da eine sterische Hinderung beim Angriff des Sulfids auf das Chloratom in **1** kaum verständlich ist. Daher erscheint hier auch ein Einstufen-Mechanismus (Weg B; vgl. l. c.¹⁵⁾ unter Angriff auf ein N-Atom möglich. Dieser erklärt auch (im Gegensatz zu Weg A; vgl. Kap. I, und l. c.¹⁶⁾), daß das (nicht völlig vermeidbare) Wasser kaum zur Sulfoxidbildung führt.

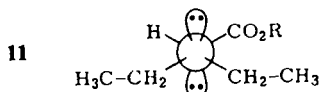
Strukturbeweisend ist die Hydrolyse, die etwas energischere Bedingungen erfordert als bei den Phosphor-Analogen. Dies entspricht Literatur-Angaben zur hydrolytischen Spaltung von S—N-Bindungen, wengleich die starke Substituentenabhängigkeit einen Vergleich erschwert¹⁷⁾.



Im NMR-Spektrum des Benzylderivates **9a** erscheinen die diastereotopen Benzylprotonen als AB-System ($J = 12 \text{ Hz}$; $\delta = 0.4 \text{ ppm}$).

Dies beweist eine pyramidale Anordnung der Substituenten am Sulfimidium-Schwefelatom, die bis zur beginnenden Zersetzung (bei ca. 140°C) erhalten bleibt, wie die Konstanz des NMR-Spektrums zeigt.

Vom analogen Diäthylderivat **10** berichteten dagegen Swern et al.¹⁸⁾, daß die Methylenprotonen als doppelte Quartetts erscheinen. Die Autoren deuten dies durch die verschiedene chemische Umgebung der beiden Äthylgruppen in einer der bevorzugten Konformationen wie **11** (*Newman*-Projektion, N-Atom verdeckt).



Diese Erklärung setzt mithin eine — zudem recht stabile — pyramidale Anordnung am amid-artigen Stickstoff sowie eine starke Behinderung der Rotation um die S—N-Bindung voraus.

Beides ist wenig wahrscheinlich. Die Deutung dürfte in Analogie zu unseren Befunden an **9a** zu geben sein. Da die diastereotopen Protonen in **9a** eine erhebliche chemische Verschiebung (0,4 ppm) erleiden, wie oft bei Benzylderivaten zu finden, ist das AB-System gut zu erkennen. Vom entsprechenden AB-System in **10** ist dagegen nur noch die Quartett-Aufspaltung der hier sehr intensiven, da eng benachbarten (0,04 ppm) inneren Linien zu erkennen.

¹⁵⁾ H. H. Sisler, A. Sarkis, H. S. Ahuja, R. J. Drago und N. L. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2982 (1959).

¹⁶⁾ K. Tsujihara, N. Furukawa, K. Oae und S. Oae, Bull. Chem. Soc. Japan **42**, 2631 (1969).

¹⁷⁾ H. Kise, G. F. Whitfield und D. Swern, Tetrahedron Lett. **1971**, 1761; I. Kapovits, F. Ruff und A. Kuczman, Tetrahedron **28**, 4405 (1972).

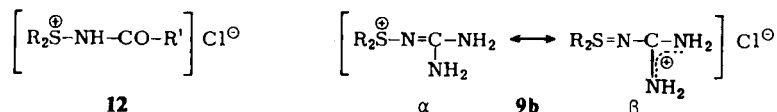
¹⁸⁾ G. F. Whitfield, H. S. Beilan, D. Saika und D. Swern, Tetrahedron Lett. **1970**, 3543.

Anzeichen für eine Rotationsbehinderung um die S–N-Bindung in **9a** konnten wir bis -60°C nicht finden, in Einklang mit Literaturangaben¹⁹⁾ über die bei Sulfiniden nur wenige kcal betragende Aktivierungsenergie.

Beim Versuch, aus den Salzen **9** die Sulfinide freizusetzen, tritt – stark beim Benzyl-derivat, weniger beim Methylderivat – Zersetzung ein. Dies ist von anderen S-Alkylsulfiniden bekannt, wobei die Ablösung eines α -Wasserstoffs entscheidend sein wird, also formal der Übergang des S–N- in ein C–N-Ylid, das dann weiter reagieren kann^{18, 20)}.

Dagegen bereitet die Dehydrohalogenierung beim S-Phenylderivat **9b** mittels Natriumäthylat keine Schwierigkeiten. Die stark basische Substanz ist gut haltbar; von ätherischer Salzsäure wird sie glatt in die Ausgangsverbindung zurückverwandelt, von Wasser langsam hydrolysiert.

Im ¹H-NMR-Spektrum der S-Phenylderivate zeigen die Signale der Substituenten am Schwefel beim Übergang von der Base zum Salz (**9b**) zwar die erwartete Verschiebung zu tieferem Feld (von $\tau = 2.5$ nach 2.1). Der Effekt der Entschirmung durch die positive Ladung ist aber deutlich geringer als bei Carbonylderivaten wie **12** (δ ca. 0.7 ppm^{17, 18)}).



Dies beweist, daß im Salz **9b** die Ladung durch Mesomerie auch über das Guanidinium-System verteilt ist und damit – extrem in den beiden äquivalenten Grenzstrukturen β – zu weit von den Substituenten am Schwefel entfernt ist, um einen deutlichen Einfluß zu haben.

Die Valenzschwingung der S–N-Bindung findet man beim Salz **9b** (800 cm^{-1}) wie der Base (840 cm^{-1}) im gleichen Bereich wie bei N-Acyl-Derivaten^{20, 21)}, wonach dieser Bindung auch hier vorwiegend semipolarer Charakter zuzuschreiben ist. Während aber die C=O-Valenzschwingung der N-Acyl-Derivate beim Übergang vom Salz (wo sie im üblichen Bereich für Amide liegt) zur freien Base eine deutliche Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen erfährt ($\Delta\nu$ ca. 100 cm^{-1} ^{8, 20)}), ist hier bei der C=N-Schwingung die – gleichgerichtete – Differenz viel kleiner ($\Delta\nu$ ca. 15 cm^{-1}). Die starke Mesomerie-Beteiligung der C=O-Gruppe in den freien Basen der N-Acyl-Derivate entfällt somit im Guanin-Analogen: die ausgeprägte Mesomerie innerhalb des Guanidin-Systems verhindert bei Salz und Base eine starke Wechselwirkung mit dem Substituenten: die $\nu\text{C}=\text{N}$ -Schwingung liegt fast lagekonstant in dem bei Guanidinen üblichen Bereich²²⁾.

Wir danken dem Landesamt für Forschung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

19) P. Mezey und A. Kucsman, J. C. S. Chem. Commun. **1971**, 1448.

20) H. Kise, G. F. Whitfield und D. Swern, J. Org. Chem. **37**, 1125 (1972).

21) A. Kucsman, F. Ruff, I. Kapovits und J. G. Fischer, Tetrahedron **22**, 1843 (1966).

22) C. N. R. Rao, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, S. 265, Academic Press, New York, London 1963.

Experimenteller Teil

Massenspektren: Geräte SM-1B und CH-7 der Firma Varian-MAT; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Geräte Varian A 56/60 und HA 100, TMS als innerer Standard, IR-Spektren: Gerät Perkin-Elmer 257, flüssige und ölige Substanzen als dünne Schicht, feste als KBr-Preßlinge. — Die Meßwerte sind nur wiedergegeben, soweit es für die Diskussion im Hauptteil erforderlich ist.

Die Identifizierung bekannter Substanzen erfolgte durch Vergleich der IR-Spektren mit denen der authentischen Verbindungen.

Bei der Darstellung des *N*-Benzyl-²³⁾ und des *N,N*-Pentamethylen-*N'*-chlorguanidins¹³⁾ ist auf sorgfältiges Trocknen der Lösungen zu achten. — Das *N*-Chlorguanidin³⁾ zersetzt sich als Feststoff bei 20°C explosionsartig und ist auch bei -70°C nicht haltbar.

N-Guanylphosphinimidium-Salze

N-(*N*-Benzylguanyl)triphenylphosphinimidium-chlorid (**3a**): Zur Lösung von 20.0 g Triphenylphosphin in 400 ml absol. Acetonitril tropft man bei 5°C unter Stickstoff die Lösung von 9.2 g *N*-Benzyl-*N'*-chlorguanidin (**1a**) in 50 ml absol. Acetonitril. Etwas Benzylguanidiniumchlorid kristallisiert aus. Das Filtrat davon wird i. Vak. eingeengt, der Rückstand mit heißem Benzol bis zur Kristallisation verrieben und aus wenig Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 17.5 g (79%); Schmp. 200°C.

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz; $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\tau = 1.2$ (t, 1H, $J = 6$ Hz, verbreitert), 2.2 (m, 15H), 2.6 (s, 5H), 3.0 (s, 2H, breit), 5.4 (d, 2H, $J = 6$ Hz).

$[\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{P}]\text{Cl}$ (445.9) Ber. C 70.03 H 5.65 N 9.42 P 6.95
Gef. C 69.54 H 5.64 N 9.20 P 6.95

Wasserspuren verzögern die Reaktion erheblich und führen zu einer verstärkten Bildung von Benzylguanidiniumchlorid. Dasselbe gilt für die Verwendung von absol. Methanol. In siedender wäbr. Lösung erfolgt langsame Hydrolyse; in siedender 2 N HCl tritt sie schnell ein unter Bildung von Benzylguanidiniumchlorid und Triphenylphosphinoxid (isoliert: 89 bzw. 82%).

3a wird in zwei polymeren Formen erhalten (aus Benzol bzw. Acetonitril/Äther), die etwas unterschiedliche IR-Spektren und Schmp. (200°C/197°C) zeigen.

N-(*N,N*-Pentamethylenguanyl)triphenylphosphinimidium-chlorid (**3b**): Analog **3a** aus 16.3 g *N*-Chlor-*N',N'*-pentamethylenguanidin (**1b**) und 40.0 g Triphenylphosphin. Die Abtrennung von den Nebenprodukten erfordert wiederholtes Umkristallisieren. Ausb. 22.5 g (53%); Schmp. 174°C.

$[\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{P}]\text{Cl}$ (423.9) Ber. C 68.00 H 6.42 N 9.91 P 7.31
Gef. C 67.78 H 6.39 N 9.77 P 6.90

Die Hydrolyse verläuft analog zu der des Benzylderivats, doch tritt sie schon ohne Säuresatz schnell ein.

N-Guanyltriphenylphosphinimidium-chlorid (**3c**): Die Umsetzung von *N*-Chlorguanidin (**1c**) mit Triphenylphosphin erfordert ca. 300 ml Acetonitril. Da das vollständige Trocknen der labilen Substanz schwierig ist, entsteht Guanidiniumchlorid als Nebenprodukt in erheblicher Menge. Ausb. ca. 30%; Schmp. 215°C.

$[\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{P}]\text{Cl}$ (355.8) Ber. C 64.14 H 5.38 N 11.81 P 8.71
Gef. C 63.44 H 5.24 N 11.52 P 8.59

Die Hydrolyse führt zu Guanidiniumchlorid und Triphenylphosphinoxid.

²³⁾ A. Heesing und H. Schulze, Z. Naturforsch. **20B**, 536 (1965).

N-(*N*-Benzylguanyl)triphenoxyphosphinimidium-chlorid (**6**, R = C₆H₅CH₂): 1.84 g *N*-Benzyl-*N'*-chlorguanidin (**1a**) und 2.62 ml Triphenylphosphit werden bei 10°C in 40 ml absol. Acetonitril umgesetzt. Es fällt zuerst etwas Benzylguanidinium-chlorid aus, nach einiger Zeit das Phosphinimidiumsals. Ausb. 2.2 g (65%); Schmp. 147°C (aus Acetonitril).

[C₂₆H₂₅N₃O₃P]Cl (493.9) Ber. C 63.55 H 5.10 N 8.51 P 6.27
Gef. C 63.20 H 5.05 N 8.60 P 6.21

In der Mutterlauge befindet sich die dem Benzylguanidinium-chlorid äquivalente Menge Triphenylphosphat. — Diese Produkte entstehen auch schnell beim Erhitzen der wäßrigen Lösung (isoliert: 88 bzw. 76%).

Erhitzt man 1.0 g des Salzes 20 min in 5 ml Butanol zum Sieden, so kann man durch GC die Bildung von 150 mg (80%) Butylchlorid und 75 mg (39%) Phenol nachweisen. Die Trennung der Phosphorderivate gelang nicht.

N-Guanyltriphenylphosphinimide

Alle Derivate sind sehr hydrolyseempfindlich.

N-(*N*-Benzylguanyl)triphenylphosphinimid (**7a**): In 500 ml trockenem, flüssigen Ammoniak löst man 460 mg Natrium unter Zusatz von wenig Eisen(III)-nitrat. In die entfärbte Lösung gibt man 10.0 g **3a**. Nach 2 h läßt man das Ammoniak abdampfen, löst den Rückstand in absol. Benzol und filtriert unter N₂. Beim Einengen des Filtrats verbleiben 7.7 g (86%) eines stark basischen Öls, das aus wenig absol. Benzol sehr langsam Kristalle abscheidet (29%). Schmp. 68–69°C.

C₂₆H₂₄N₃P (409.5) Ber. C 76.26 H 5.91 N 10.26 P 7.56
Gef. C 76.37 H 6.40 N 10.07 P 6.94

Die Rückverwandlung des Öls in **3a** gelingt mittels ätherischer Salzsäure (Ausb. 70%).

N-(*N*,*N*-Pentamethylenguanyl)triphenylphosphinimid (**7b**): Analog werden 10.0 g **3b** umgesetzt. Man erhält das Imid zuerst als Öl (87%), das aus Benzol sehr langsam Kristalle abscheidet. Ausb. 2.1 g (24%); Schmp. 107°C.

C₂₄H₂₆N₃P (387.5) Ber. C 74.40 H 6.76 N 10.85 P 7.99
Gef. C 74.33 H 5.96 N 11.02 P 7.57

Beim Erhitzen im Stickstoffstrom auf 140°C bilden sich Piperidin (isoliert als Hydrochlorid, 45%) und *N*-Cyantriphenylphosphinimid (**8**)²⁴ (aus dem Rückstand durch Umkristallisieren aus Benzol; 40%). — **8** entsteht auch beim Versuch, die Dehydrohalogenierung mittels NaNH₂ in sied. Benzol vorzunehmen.

N-Guanylsulfimidium-chloride

Allgemeine Vorschrift: Zur Lösung von 50 mmol des gut getrockneten *N*-Chlorguanidins **1** in absol. Acetonitril tropft man bei 0°C unter Stickstoff die Lösung von 60 mmol eines Sulfids. Die Reaktion ist unter geringer Wärmetönung nach 2 h beendet. Nach Filtrieren engt man zur Trockne ein, entfernt das überschüss. Sulfid mit Benzol und kristallisiert den Rückstand aus Acetonitril/Äther um.

Die Umsetzung in absol. Methanol verläuft viel langsamer und führt infolge Bildung des entsprechenden Guanidinium-chlorids und anderen z. T. farbigen Nebenprodukten zu erheblich schlechteren Ausbeuten. — Enthält das Methanol noch etwas Wasser, so läßt sich kein Sulfimidium-Salz mehr isolieren.

S,S-Dibenzyl-*N*-guanylsulfimidium-chlorid (**9a**): Ausb. 72%; Schmp. 146°C (Zers.). — ¹H-NMR (60 MHz; CD₃OD): τ = 2.6 (m, 10H), 5.3 (d, 2H, *J* = 12 Hz), 5.7 (d, 2H, *J* =

²⁴) F. D. Marsh und M. E. Hermes, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4506 (1964).

12 Hz); 100 MHz; [D₆]DMSO: $\tau = 2.6$ (m, 10H), 5.36 (d, 2H, $J = 12$ Hz), 5.76 (d, 2H, $J = 12$ Hz). Das Signal des AB-Systems bei $\tau = 5.47$ bleibt zwischen -60 und 140°C nahezu unverändert.

[C₁₅H₁₈N₃S]Cl (307.8) Ber. C 58.73 H 5.91 N 13.69 S 10.44
Gef. C 58.68 H 5.88 N 13.78 S 10.48

N-Guanyl-S,S-diphenylsulfimidium-chlorid (9b): Ausb. 80%; Schmp. 222°C (Zers.). — IR: 1620 (C=N), 810 cm^{-1} (S=N).

[C₁₃H₁₄N₃S]Cl (279.8) Ber. C 55.81 H 5.04 N 15.02 S 11.46
Gef. C 55.73 H 4.92 N 15.06 S 11.43

Nach Hydrolyse in 4 N HCl bei 90°C wird Diphenylsulfoxid (74%) isoliert.

N-Guanyl-S,S-dimethylsulfimidium-chlorid (9c): Ausb. 80%; Schmp. 160°C (Zers.).

[C₃H₁₀N₃S]Cl (155.7) Ber. C 23.15 H 6.48 N 27.00 Gef. C 23.37 H 6.56 N 26.88

Nach Hydrolyse in 4 N HCl bei 90°C können Dimethylsulfoxid (mittels GC) und Guanidinium-chlorid nachgewiesen werden.

S,S-Dibutyl-N-guanylsulfimidium-chlorid (9d): Die Reaktion wurde in absol. Methanol durchgeführt. Ausb. 21%; Schmp. 132°C (Zers.).

[C₉H₂₂N₃S]Cl (239.8) Ber. C 45.08 H 9.25 N 17.52 Gef. C 44.49 H 9.66 N 18.07

S,S-Dimethyl-N-(N,N-pentamethylenguanyl)sulfimidium-chlorid (9e): Ausb. 80%; Schmp. 178°C (Zers.).

[C₈H₁₈N₃S]Cl (223.8) Ber. C 42.94 H 8.11 N 18.78 S 14.33
Gef. C 42.69 H 8.12 N 18.80 S 14.23

N-Guanylsulfimide

N-Guanyl-S,S-diphenylsulfimid: Die Lösung von 2.8 g 9b in 50 ml absol. Äthanol wird unter Stickstoff mit 50 ml einer 0.2 M Natriumäthylatlösung versetzt. Nach 30 min filtriert man das NaCl ab, engt i. Vak. zur Trockne ein und kristallisiert den Rückstand aus Benzol/Ligroin um. Ausb. 1.4 g (58%); Schmp. 72°C . — IR: 1650 (C=N), 840 cm^{-1} (S=N). — Massenspektrum: siehe Kapitel I.

C₁₃H₁₃N₃S (243.3) Ber. C 64.17 H 5.39 N 17.27 S 13.14
Gef. C 63.74 H 5.31 N 16.96 S 13.25

Die Base kann mit äther. Salzsäure wieder in 9b übergeführt werden (Ausb. 56%).

N-Guanyl-S,S-dimethylsulfimid wird in analoger Weise aus 9c als stark basisches Öl erhalten, das bei der Titration in Methanol/Wasser 96% der ber. Menge 0.1 N HCl verbraucht und sich mit äther. Salzsäure teilweise wieder in die Ausgangsverbindung überführen läßt. — Eine Reinigung gelang nicht.

Bei der Freisetzung des *S,S-Dibenzyl-N-guanylsulfimids* aus 9a tritt — wie Geruch und Verfärbung zeigen — in noch stärkerem Umfang Zersetzung ein.

[3/74]