

Zur 1,3(*N* → *N*)-Wanderung *N*-heterosubstituierter *N,N'*-Dimethylbenzamide

Klaus Hartke* und Hans-Michael Wolff

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg,
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 13. Juli 1979

Zwischen den beiden *N*-Atomen in *N,N'*-Dimethylbenzamidin wandern Heterosubstituenten wie Chlor, Diphenylsulfonio, Triphenylphosphonio und Triphenylarsonio mehr oder weniger schnell hin und her. Demgegenüber bevorzugt die Triphenylstibonio-Gruppe einen Vierring-Chelatkomplex mit sechs Liganden.

1,3(*N* → *N*)-Migration of *N*-Heterosubstituted *N,N'*-Dimethylbenzamidines

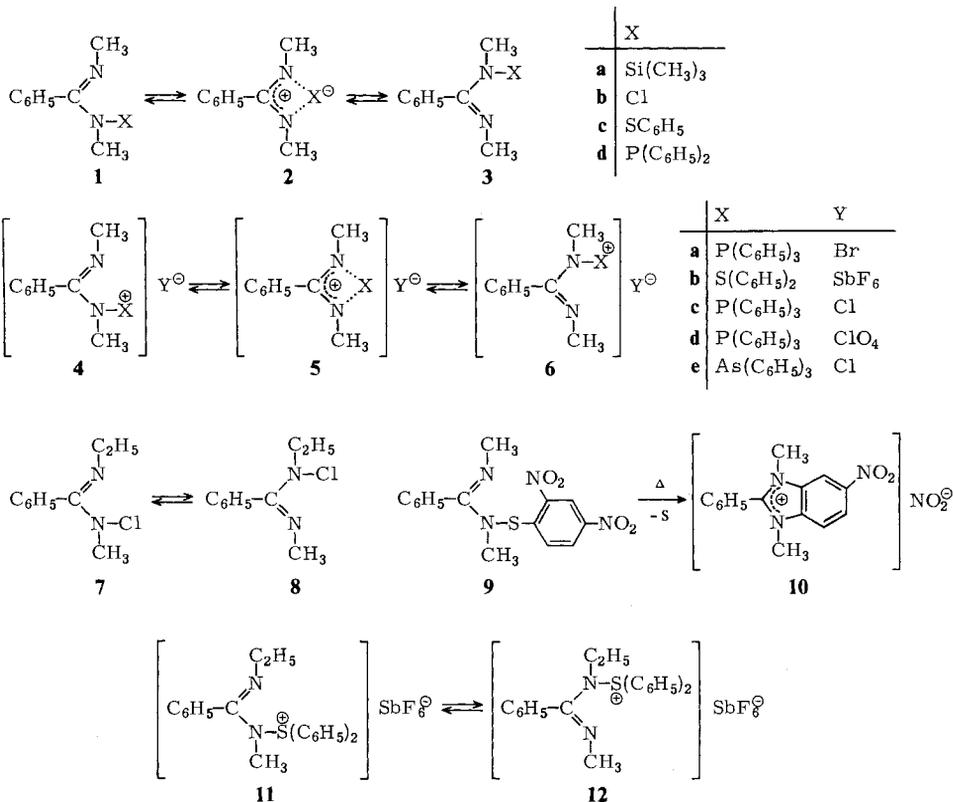
Heterosubstituents such as chlorine, diphenylsulfonio, triphenylphosphonio, and triphenylarsonio are shown to migrate between the nitrogen atoms in *N,N'*-dimethylbenzamidines. The triphenylstibonio group, however, prefers a 4-membered chelate complex with 6 ligands.

Der Platzwechsel von Heterosubstituenten X zwischen den *N*-Atomen des *N,N'*-Dimethylbenzamidins im Sinne von $1 \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 3$ wird NMR-spektroskopisch untersucht. Scherer und Hornig¹⁾ berichteten bereits 1968 über die Wanderungsneigung von Organoelementgruppen des Siliciums, Germaniums, Zinns und Bleis. Die Aktivierungsenthalpie für das *N,N'*-Dimethyl-*N*-(trimethylsilyl)benzamidin (**1a**) beträgt beispielsweise $\Delta G_{T_c}^\ddagger = 11.7$ kcal/mol (in $[D_8]$ Toluol bei einer Koaleszenztemperatur von -43°C)²⁾. Für das *N*-Triphenylphosphonio-bromid **4a** ermittelten Winkler, von Philipsborn, Stroh, Silhan und Zbiral³⁾ einen ΔG^\ddagger -Wert von 17.2 ± 0.9 kcal/mol in CDCl_3 (über Linienformanalyse und Koaleszenztemperatur).

Chlor als Heterosubstituent

Zur Synthese der benötigten *N,N'*-Dimethylbenzamide wurde häufig das sehr reaktive, feuchtigkeitsempfindliche und thermolabile *N*-Chlor-*N,N'*-dimethylbenzamidin (**1b**) eingesetzt, das aus *N,N'*-Dimethylbenzamidin und *tert*-Butylhypochlorit erhältlich ist. Die bei Raumtemperatur getrennten $\text{N}-\text{CH}_3$ -Signale im ¹H-NMR-Spektrum von **1b** verschmelzen bei höherer Temperatur (in Diphenylether bei 119°C , in Hexachlorbutadien bei 138°C). Leider ist in diesem Temperaturbereich die Zersetzung bereits so schnell, daß das Koaleszenzsignal selbst nur kurzzeitig (ca. 1 min) zu beobachten ist. Kühlt man andererseits eine zum Koaleszenzpunkt erwärmte Probe schnell ab, so erhält man größere Mengen unzersetzter Substanz zurück. Daher ist zu vermuten, daß die beobachtete Koaleszenz in der Tat eine schnelle 1,3-Chlorwanderung anzeigt. Versuche, diese Beobachtung durch die Synthese des *N*-Chlor-*N'*-ethyl-*N*-methylbenzamidins (**7**) zu stützen, haben leider zu keiner eindeutigen Aussage geführt. Bei der Chlorierung des *N*-Ethyl-*N'*-methylbenzamidins mit *tert*-Butylhypochlorit fällt

7 nämlich in einem nicht trennbaren Gemisch mit 8 an. Andererseits verändern sich die aus dem ¹H-NMR-Spektrum ablesbaren prozentualen Anteile von 7 (ca. 65%) und 8 (ca. 35%) im Bereich von -50°C bis +120°C nicht so nennenswert, daß daraus mit Sicherheit auf eine langsame 1,3-Chlorwanderung geschlossen werden könnte.



Schwefel als Heterosubstituent

Schwefelsubstituierte Amidine sind analog der bekannten Sulfenamid-Synthese aus Amidinen und Sulfonylhalogeniden zugänglich⁴). Auf diesem Wege wurden **1c** und **9** dargestellt. In den ¹H-NMR-Spektren ist jedoch bei keinem der *N*-(Arylthio)amidine eine Koaleszenz der Methylprotonensignale zu beobachten. Dabei gestattet **1c** ein Erhitzen auf 190°C in Diphenylether, während bei **9** bereits ab 100°C Zersetzung erfolgt, die als definiertes Produkt in etwa 20proz. Ausbeute unter Schwefelabscheidung und nucleophiler Substitution einer Nitrogruppe das Benzimidazolium-nitrit **10** liefert⁵).

Das aus dem *N*-Chloramidin **1b** und Diphenylsulfid in Gegenwart von Silberhexafluoroantimonat zugängliche *N*-Sulfonioamidin **4b** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum bis 120°C (*o*-Dichlorbenzol oder 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Lösungsmittel) ebenfalls keine Koaleszenz der magnetisch nicht äquivalenten Methylsignale [$\delta = 3.08$ (1-CH₃) und 2.83 (3-CH₃)], so daß eine gegenüber der NMR-Zeitskala „schnelle“ 1,3-Verschiebung

der Diphenylsulfoniogruppe ausscheidet. Daß eine „langsame“ Wanderung dennoch erfolgt, konnten wir an dem unsymmetrisch substituierten *N*-Sulfonioamidin **11** nachweisen. Letzteres ist analog zu **4b** aus dem *N*-Chloramidin-Gemisch **7/8** isomerenrein in kristallisierter Form erhältlich. Löst man eine Probe von **11** bei -10°C in CD_3NO_2 und registriert sofort ihr $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, so enthält dies praktisch keine Signale von **12**. Sie wachsen jedoch in der Probe im Laufe der nächsten 30 min an, und man beobachtet nach Aufwärmen auf 40°C ein Gleichgewichtsgemisch von etwa 80% **11** ($\delta = 2.98$, $\text{N}-\text{CH}_3$) und 20% **12** ($\delta = 3.08$, $\text{N}-\text{CH}_3$).

Phosphor als Heterosubstituent

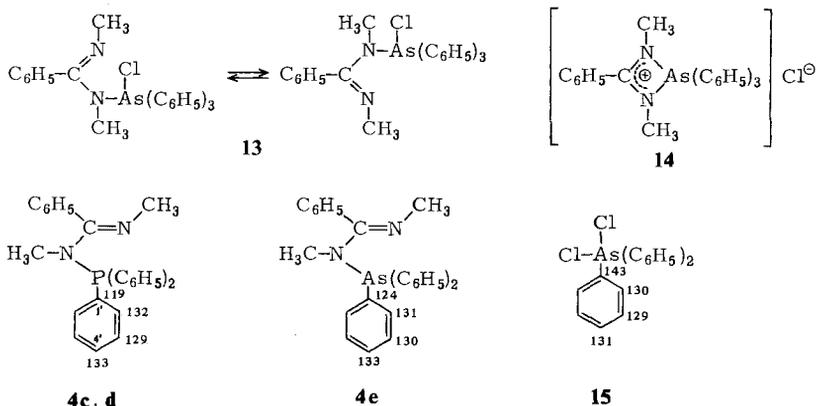
Bei den Benzamidinderivaten des Phosphors ist die Wanderungsneigung des Heterosubstituenten ebenfalls an eine ausreichende Elektrophilie – z. B. in Form einer positiven Ladung – gebunden. Das aus dem Lithiumsalz des *N,N'*-Dimethylbenzamidins mit Chlordiphenylphosphan zugängliche Phosphinoamidin **1d** zeigt nämlich im Bereich von -80 bis $+120^{\circ}\text{C}$ ein temperaturunabhängiges $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit getrennten $\text{N}-\text{CH}_3$ -Signalen. Bei weiterer Temperatursteigerung erfolgt Zersetzung. Damit ist innerhalb des genannten Temperaturintervalls weder eine schnelle 1,3-Verschiebung des Diphenylphosphinorestes noch eine Rotationshinderung um die CN - bzw. PN -Einfachbindung zu beobachten.

Trägt der Heterosubstituent Phosphor hingegen eine positive Ladung wie in **4a**, so erfolgt ein schneller 1,3-Austausch, wie ihn schon *Winkler, von Philipsborn, Stroh, Silhan* und *Zbiral*³⁾ beschrieben haben. Wir erhielten das entsprechende Chlorid **4c** aus dem Chloramidin **1b** oder analog der *Appel*-Methode⁶⁾ aus *N,N'*-Dimethylbenzamidin, Tetrachlorkohlenstoff und Triphenylphosphan. Das luft- und feuchtigkeitsempfindliche Chlorid **4c** läßt sich mit Tetrabutylammonium-perchlorat in das stabilere Perchlorat **4d** überführen. Für das Chlorid **4c** ermittelten wir in CH_2Cl_2 eine Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{T_c}^{\ddagger} = 13.9 \pm 0.15 \text{ kcal/mol}$ [$\Delta\delta(\text{NCH}_3) = 20 \pm 0.5 \text{ Hz}$ bei -60°C , Koaleszenztemperatur $T_c = 0 \pm 2^{\circ}\text{C}$], die etwas von dem in Lit.³⁾ gefundenen Wert abweicht. Charakteristisch ist für das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4c**, daß bei tiefen Temperaturen mit langsamem Austausch nur das tieffeldige $\text{N}-\text{CH}_3$ -Signal durch eine $^{31}\text{P-H}$ -Kopplung zu einem Dublett ($^3J_{\text{P-H}} = 5.5 \text{ Hz}$ bei 40°C) aufspaltet. Im IR-Spektrum fällt die relativ frequenzhohe Lage der antisymmetrischen CN_2 -Schwingung auf ($\nu_{\text{CN}_2} = 1665 \text{ cm}^{-1}$), die auf eine verminderte mesomere Wechselwirkung in der Amidgruppierung von **4c** und **4d** hindeutet. Entsprechendes gilt für das *N*-Sulfonioamidin **4b** mit $\nu_{\text{CN}_2} = 1655 \text{ cm}^{-1}$.

Arsen als Heterosubstituent

Ähnlich wie mit Triphenylphosphan reagiert das *N*-Chlor-*N,N'*-dimethylbenzamidin **1b** mit Triphenylarsen unter Bildung des Arsoniumchlorides **4e**. Die ionogene Struktur **4e** ergibt sich aus den ^1H - und ^{13}C -Spektralen, die denen der Phosphoniumsalze **4c,d** sehr ähnlich sind. Im Gegensatz zu **4c,d** konnten wir bei **4e** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bis -95°C in CH_2Cl_2 keine Aufspaltung des Methylprotonensingulets erreichen. Bei tieferen Temperaturen ist lediglich eine gewisse Signalverbreiterung zu beobachten, die auf eine Verlangsamung des Ligandenaustausches hindeutet. Auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -

Spektrum von **4e** erscheinen bis -90°C in CH_2Cl_2 keine getrennten Signale für die *N*-Methylkohlenstoffe, während dies für **4c, d** bereits bei -40°C mit $\Delta\delta = 1.4$ ppm der Fall ist. Die Aktivierungsenthalpie der entarteten 1,3-Umlagerung der Triphenylarsoniogruppe sollte daher nach Abschätzung an Hand der *Eyring*-Gleichung unter 10 kcal/mol liegen.



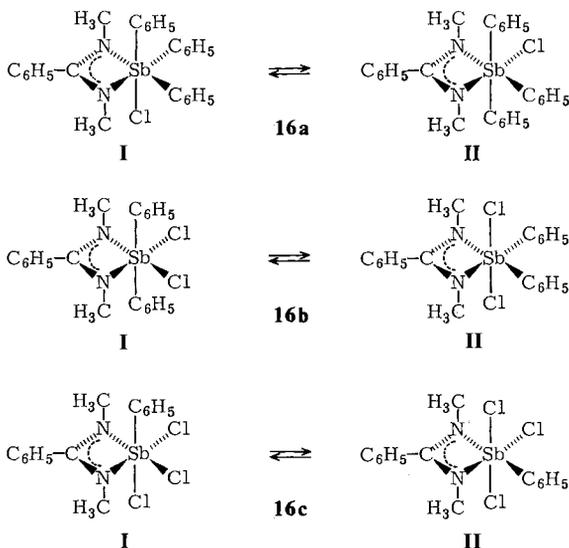
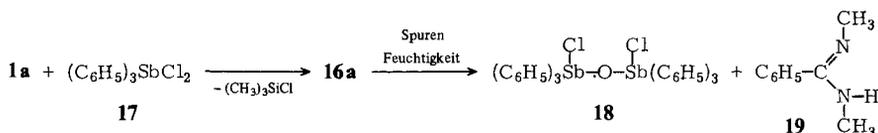
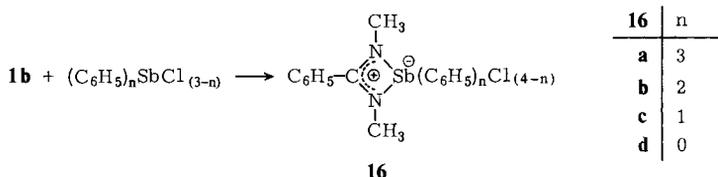
Die magnetische Äquivalenz beider *N*-Methylgruppen in **4e** ließe sich auch alternativ mit den pentakoordinierten Arsanon-Strukturen **13** oder **14** erklären. Gegen den Vierling **14** spricht eindeutig das IR-Spektrum (CH_2Cl_2 -Lösung bzw. Nujolsuspension) von **4e**, das eine starke CN_2 -Bande bei 1660 bzw. 1665 cm^{-1} zeigt. Im Gegensatz dazu zeichnen sich Amidiniumkationen durch einen vollständigen Bindungsausgleich aus mit der frequenzhöchsten CN_2 -Valenzschwingung im Bereich von $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. Beim *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diphenylbenzamidinium-perchlorat⁷⁾ erscheint diese Bande beispielsweise bei 1597 cm^{-1} . Ein weiteres Unterscheidungskriterium zugunsten von **4e** liefern die ^{13}C -Verschiebungen der unmittelbar an das Heteroatom gebundenen C-1'-Kohlenstoffe, die besonders von der Koordinationszahl des Heteroatoms abhängen sollten. Wie ein Vergleich der ^{13}C -Daten von **4c–e** mit denen des Dichlortriphenylarsors **15** zeigt (vgl. Formeln **4c–e**, **15**), spricht die Resonanzlage von C-1' in **4e** mit großer Wahrscheinlichkeit gegen pentakoordiniertes Arsen.

Antimon als Heterosubstituent

Die Umsetzung des *N*-Chlor-*N,N'*-dimethylbenzamidins (**1b**) mit Triphenylstiban erfolgt unter ähnlich milden Reaktionsbedingungen wie mit Triphenylphosphan oder -arsan. Allerdings ist die Konstitution des Produktes aufgrund unserer experimentellen und spektroskopischen Befunde am besten mit der des hexakoordinierten Amidiniumchlorotriphenylantimonat-Komplexes **16a** zu vereinbaren.

16a entsteht in geringerer Ausbeute auch aus *N,N'*-Dimethyl-*N*-(trimethylsilyl)benzamidin (**1a**) und Dichlortriphenylstiboran (**17**) unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan. Es zeichnet sich im Vergleich zu den Phosphonio- und Arsonio-amidinen **4** durch eine merklich bessere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol aus. Erwähnenswert ist ferner die extrem leichte Hydrolyse von **16a**, die bereits durch Spuren von

Luftfeuchtigkeit zu Bis(chlortriphenylantimon)oxid (**18**) und *N,N*-Dimethylbenzamidin (**19**) führt. Eine zum spektroskopischen Vergleich benötigte Probe von **18** erhielten wir nach Lit.⁸⁾ aus Dichlortriphenylstiboran mit der berechneten Menge Natriumhydroxid.



Eine fortschreitende Substitution der Phenylreste in **16** durch Chlor (z. B. Übergang von **16a** zu **16d**) äußert sich in zunehmender hydrolytischer Stabilisierung. So kann der aus **1b** mit Antimontrichlorid erhältliche Komplex **16d** bereits an der Luft ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Dies geht vermutlich auf eine Verstärkung der SbN-Bindung zurück, die mit der steigenden Elektronenakzeptoreigenschaft des Antimons beim Austausch seiner Phenylliganden durch Chlor begründet werden kann. Vergleichbare Beobachtungen machten *Meinema, Mackor* und *Noltes*⁹⁾ bei Antimonkomplexen mit Acetylaceton.

Die Molmassen von **16** lassen sich osmotrisch in Benzol bestimmen. Für **16d** fanden wir dabei 404 (ber. 410). Bei **16b** bis **16d** waren die gefundenen Werte allerdings zu-

Tab. 1. Charakteristische IR-Banden (cm^{-1}) der Amidinium-antimonate **16**, fest als Nujolverreibung oder in $\text{KBr}^{\text{a)}$, als Lösung in CCl_4

fest	16a		16b		16c		16d		Zuordnung
	Lösung	fest	Lösung	fest	Lösung	fest	Lösung	fest	
1510 s	1500 s	1500 s	1500 s	1500 s ^{a)}	1497 s	1480 ^{a)}	1495 s	1495 s	$\nu_{\text{as}} \text{CN}_2$
490 m	1390 s	1395 s	1395 s	512 m	1395 s	520 m	1395 s	1395 s	
465 Sch	485 m	505 m	496 m	455 m	508 m	—	516 m	516 m	$\nu_{\text{as}} \text{SbN}_2$
460 s	452 s	456 ms	450 ms	455 m	450 m	—	—	—	νSbC
450 Sch	335 Sch	340 Sch	335 Sch	335 m	342 s	355 s	360 s	360 s	} νSbCl und $\nu_{\text{s}} \text{SbN}_2$
320 ms	322 ms	333 m	320 m	330 ms	315 Sch	345 s	345 s	345 s	
305 m	315 Sch	325 Sch	290 – 265 s (breit)	300 s	305 s	335 Sch	325 Sch	325 Sch	
265 Sch	285 m	290 Sch	290 – 265 s (breit)	285 Sch	285 Sch	325 Sch	—	—	
255 s	265 Sch	265 s	265 s	265 s	265 s	—	—	—	
	255 s	250 Sch	250 Sch	250 Sch	—	—	—	—	

= stark, ms = mittelstark, m = mittel, Sch = Schulter.

nehmend größer als die berechneten infolge der zunehmenden Hydrolyseneigung. Die dabei gebildeten Hydrolyseprodukte (z. B. *N,N'*-Dimethylbenzamidin-hydrochlorid oder höhere Stibanoxide) sind nämlich in Benzol unlöslich; sie führen daher zu einer Konzentrationserniedrigung und somit zu scheinbar höheren Molmassen.

Wesentliche Aussagen zur Struktur von **16** lassen sich aus den IR-Spektren ableiten (vgl. Tab. 1). Die frequenzhöchste Gerüstvalenzschwingung tritt sowohl im Lösungs- als auch im Feststoff-IR bei etwa 1500 cm^{-1} auf und kann aufgrund ihrer hohen Intensität nur der antisymmetrischen CN_2 -Valenzschwingung zugeordnet werden. Ihre Lage bei derart kleinen Wellenzahlen ist nur mit einem weitgehenden Bindungsausgleich innerhalb der Amidinogruppe im Sinne des Strukturelementes $\text{N}::\text{C}::\text{N}$ zu erklären. In den dimeren *N,N'*-Dimethylacetamidinderivaten des Aluminiums, Galliums und Indiums wird die entsprechende Schwingung z. B. mit $1540\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ angegeben¹⁰. Die scharfe mittelstarke Bande zwischen $485\text{--}520\text{ cm}^{-1}$ kann übereinstimmend mit anderen Arbeitsgruppen¹⁰⁻¹³ der Sb-N-Streckschwingung zugeordnet werden. Sie zeigt durch ihren deutlichen Frequenzgang mit zunehmenden Wellenzahlen von **16a** → **16d** die bereits erwähnte Bindungsverstärkung. Entsprechendes gilt für die Verschiebung der Sb-Cl-Vibration zwischen $300\text{--}360\text{ cm}^{-1}$. Die Banden im Bereich von 450 cm^{-1} sind typisch für Sb-C-Valenzschwingungen arylsubstituierter Antimonverbindungen¹⁴.

Tab. 2. ^{13}C -Verschiebungen (CDCl_3) der Amidinium-antimonate **16** im Vergleich zu Triphenylstiban (**20**), Dichlortriphenylstiboran (**17**) und Bis(chlortriphenylantimon)oxid (**18**)

16

	n
a	3
b	2
c	1
d	0

17

18

20

	16a	16b	16c	16d	17	18	20
C-2	166.1	165.8	166.7	166.2	—	—	—
C-1'	143.3	145.8	152.3	—	141.4	139.7	138.6
C-2'	134.0	133.0	130.8	—	133.4	133.9	136.4
C-3'	128.1	128.6	129.4	—	129.0	129.5	129.1
C-4'	129.1	130.2	131.5	—	130.7	131.6	128.8
C-4	128.1	127.1	125.7	123.9	—	—	—
C-5	128.8	128.9	129.2	129.8	—	—	—
C-6	127.9	128.6	128.5	128.6	—	—	—
C-7	130.4	131.3	132.2	133.1	—	—	—
N-CH ₃	32.9	32.8	31.7	32.3	—	—	—
			32.9				

In den ^{13}C -NMR-Spektren (vgl. Tab. 2) von **16** fällt die bemerkenswerte Tieffeldverschiebung des direkt am Antimon gebundenen Kohlenstoffs C-1' mit $\delta = 143$ für **16a**

auf. Die Differenz zum C-1' der Phosphoniumsalze **4c,d** und des Arsoniumsalzes **4e** beträgt etwa 20 ppm und spricht gegen eine offenkettige Stiboniumstruktur. Ferner bewirkt der sukzessive Austausch der Phenylringe gegen Chlor von **16a** → **16d** eine weitere paramagnetische Verschiebung von C-1'.

Für den hexakoordinierten Antimonkomplex **16a** mit oktaedrischer Anordnung der Liganden sind die beiden isomeren Formen **I** und **II** zu diskutieren. Da im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von **16a** nur ein einziges Methylsignal bei δ = 2.83 auftritt und im ¹³C-NMR-Spektrum nur 4 Signale für alle 3 Phenylringe am Antimon erscheinen, kann keine starre Konfiguration **I** oder **II** am Antimon-Oktaeder vorliegen. Dieser Beobachtung wird weit eher eine fluktuierende Struktur unter Platzwechsel der Sb-Liganden gerecht. In Übereinstimmung damit werden die ¹³C-Signale der Phenylliganden beim Abkühlen einer in CDCl₃ gelösten Probe auf -50°C unschärfer, besonders das des C-1'. Allerdings ist es uns nicht gelungen, eine Aufspaltung zu erreichen. Von den verschiedenen denkbaren Isomerisierungsprozessen scheinen die vorübergehende Spaltung einer Sb-N-Bindung zu einem Amidinostiboran entsprechend **13** oder die Pseudorotation ohne Bruch einer Sb-N-Bindung am wahrscheinlichsten zu sein. Ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen geometrischen Isomeren wurde auch in anderen hexakoordinierten Antimonkomplexen beobachtet^{9,15,16}; dabei kann der Platzwechsel in den Acetylacetonkomplexen wesentlich langsamer erfolgen, so daß beide Isomere NMR-spektroskopisch sichtbar werden⁹.

Analog zu **16a** kann auch für **16b** ein Gleichgewicht zwischen den Konfigurationsisomeren **I** und **II** angenommen werden. Hierfür sprechen wiederum ein einziges Singulett der *N*-Methylprotonen bei δ = 2.88 (CDCl₃) und nur vier ¹³C-Signale aller Kohlenstoffe in den zwei *Sb*-Phenylringen. Im Gegensatz zu **16a** wäre diese Beobachtung für **16b** allerdings auch mit der starken energetischen Begünstigung nur eines Isomeren vereinbar.

Eine solche Interpretation trifft offenbar für das Isomerenverhältnis von **16c** zu. Hier zeigt das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) zwei Singuletts für die *N*-Methylprotonen bei δ = 2.96 und 3.17 und das ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) ebenfalls zwei Signale für die Methylkohlenstoffe bei δ = 31.7 und 32.9. Dieses Ergebnis wird nur bei äquatorialer Anordnung des Phenylsubstituenten verständlich, der durch seinen Anisotropieeffekt die magnetische Nichtäquivalenz der *N*-CH₃-Gruppen verursacht. Neben dem energetisch begünstigten Isomeren **II** kann **I** allenfalls in einer NMR-spektroskopisch nicht erfassbaren Konzentration von < 1% vorliegen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß bei den *N*-heterosubstituierten *N,N'*-Dimethylbenzamidinen **4** die Geschwindigkeit der 1,3(*N*→*N*)-Wanderung entsprechend den Strukturen **4** ⇌ **6** von der Sulfonyl- über die Phosphonio- zur Arsoniogruppe zunimmt. Dabei tritt der Vierring **5** nur als energetisch höherliegende Zwischenstufe auf. Die starke Tendenz des 5-bindigen Antimons, seine Koordinationszahl auf 6 zu erhöhen, führt offenbar dazu, daß die offenkettigen Strukturen **4** und **6** bei den Stiboniamidinen energetisch ungünstiger werden als **5**, so daß letztere ausschließlich als oktaedrische Vierring-Chelatkomplexe **16** vorliegen. Eine vergleichbare Vierring-Struktur bevorzugen offensichtlich auch die Dialkylboramidine infolge der vom Bor angestrebten Koordinationszahl **4**¹⁷.

Dem *Verband der Chemischen Industrie* danken wir vielmals für die Förderung dieser Arbeiten, Herrn Dr. *Kämpchen* für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer PE 257 und PE 521. – $^1\text{H-NMR}$ (TMS als innerer Standard): Varian T 60, A 60-A, XL 100 und Jeol FX-100; $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (TMS als innerer Standard): Varian XL 100 und Jeol FX-100. Osmometrische Molmassebestimmungen mit dem Dampfdruck-Osmometer nach Dr. H. Knauer. Schmp.: Gerät nach Linström, Temperaturangaben unkorrigiert.

N-Chlor-N,N'-dimethylbenzamidin (1b): Zu einer Lösung von 5.92 g (40 mmol) *N,N'*-Dimethylbenzamidin in 80 ml trockenem Methylenchlorid werden bei -50°C unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren 4.34 g (40 mmol) frisch vorbereitetes *tert*-Butylhypochlorit in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 1 h erwärmt man auf Raumtemp., dampft i. Vak. ein und destilliert den Rückstand im Feinvakuum in eine auf -5 bis -10°C abgekühlte Vorlage, in der **1b** auskristallisiert. 6.21 g (85%) hydrolyseempfindliches, schwach grünlich gefärbtes Öl vom Sdp. $53-54^\circ\text{C}/0.01$ Torr. – IR (Film): 2915, 1645 (CN_2), 1600, 1280 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ Toluol): $\delta = 2.97$ (s, 3- CH_3), 3.16 (s, 1- CH_3), 7.1 (s, Phenyl-H).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClN}_2$ (182.7) Ber. C 59.18 H 6.07 N 15.34 Gef. C 58.97 H 5.89 N 15.12

N-Chlor-N'-ethyl-N-methylbenzamidin (7) und *N-Chlor-N'-ethyl-N'-methylbenzamidin (8)*: Analog zu **1b** erhält man aus 6.48 g (40 mmol) *N*-Ethyl-*N'*-methylbenzamidin und 4.34 g (40 mmol) *tert*-Butylhypochlorit 6.3 g (80%) eines schwach grünlichen Öls vom Sdp. $62^\circ\text{C}/0.01$ Torr. Die Destillation liefert infolge geringfügiger thermischer Zersetzung kein völlig analysenreines Produkt; außerdem hängt der gemessene Sdp. von der Destillationsgeschwindigkeit ab. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ Toluol) für **7**: $\delta = 1.15$ (t, 3- CH_2-CH_3), 3.22 (q, 3- CH_2-CH_3), 3.22 (s, 1- CH_3), 7.2 (s, Phenyl-H); für **8**: $\delta = 1.20$ (t, 1- CH_2-CH_3), 2.98 (s, 3- CH_3), 3.55 (q, 1- CH_2-CH_3), 7.2 (s, Phenyl-H).

N,N'-Dimethyl-*N*-(phenylthio)benzamidin (**1c**): Zu einer Lösung von 2.96 g (20 mmol) *N,N'*-Dimethylbenzamidin in 50 ml trockenem Ether werden bei 10°C unter Rühren 1.45 g (10 mmol) Benzolsulfonylchlorid in 20 ml Ether getropft. Nach 1 h wird filtriert, das Filtrat i. Vak. eingengt und der Rückstand aus Petrolether umkristallisiert. 1.92 g (75%) farblose Nadeln vom Schmp. 45°C . – IR (KBr): 2920, 1635 (CN_2), 1598, 1305 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.83$ (s, 3- CH_3), 3.37 (s, 1- CH_3), 7.02 (m, Phenyl-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ (256.4) Ber. C 70.28 H 6.29 N 10.93 S 12.51

Gef. C 70.13 H 6.24 N 10.83 S 12.86

N-(2,4-Dinitrophenylthio)-N,N'-dimethylbenzamidin (**9**): Aus 2.96 g (20 mmol) *N,N'*-Dimethylbenzamidin in 50 ml Ether und 2.35 g (10 mmol) 2,4-Dinitrobenzolsulfonylchlorid in 250 ml Ether analog zu **1c**. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mehrmals mit eiskaltem Wasser gewaschen, getrocknet und aus Petrolether/Methylenchlorid umkristallisiert. 2.0 g (58%) gelbe Nadeln vom Schmp. 98°C (Zers.). – IR (KBr): 3060, 1640 (CN_2), 1595, 1520 (NO_2), 1340 (NO_2), 1300 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 2.70$ (s, 3- CH_3), 3.12 (s, 1- CH_3), 7.03 (m, 5H, Benzamidinaromat), 7.69 und 8.48 (2 m, ABX-System von S-Phenyl-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ (346.4) Ber. C 52.02 H 4.07 N 16.18 S 9.26

Gef. C 52.06 H 4.09 N 16.16 S 9.22

1,3-Dimethyl-5-nitro-2-phenylbenzimidazolium-nitrit (10): Eine Lösung von 3.46 g **9** in 30 ml Brombenzol wird unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach ca. 30 min läßt man abkühlen, filtriert,

wäscht den Niederschlag gründlich mit Ether aus und kristallisiert ihn aus Methanol/Chloroform um. 0.63 g (20%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 215 °C (Zers.) [Lit.⁵⁾ 215 °C (Zers.)].

[Methyl(N-methylbenzimidoyl)amino]diphenylsulfonium-hexafluoroantimonat (4b): Zu einer Lösung von 3.72 g (20 mmol) Diphenylsulfid in 50 ml trockenem Methylenchlorid gibt man unter Rühren bei Raumtemp. 6.86 g (20 mmol) Silberhexafluoroantimonat und tropft danach 3.65 g (20 mmol) **1b** in 20 ml CH₂Cl₂ hinzu. Nach 12 h wird filtriert. Den Rückstand digeriert man 3mal mit je 20 ml CH₂Cl₂ und dampft die vereinigten CH₂Cl₂-Anteile i. Vak. ein. Das zurückbleibende Öl erstarrt beim Anreiben zu einer festen Masse, die sich aus wenig Dichlorethan umkristallisieren läßt. 4.55 g (40%) farblose Kristalle vom Schmp. 150 °C (Zers.). – IR (KBr): 2925, 1655 (CN₂), 1450, 1300 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.83 (s, 3-CH₃), 3.08 (s, 1-CH₃), 7.55 (m, 5H, Benzamidinaromat), 7.80 (s, 10 Phenyl-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃)¹⁸⁾: δ = 158.3 (C-2), 134.8 (C-4'), 131.2 (C-7 und C-2'/-6'), 130.0 (C-3'/-5'), 129.6 (C-5/-9), 128.4 (C-6/-8), 127.4 (C-4), 124.5 (C-1'), 38.2/33.6 (1-C/3-C).

C₂₁H₂₁F₆N₂SSb (569.2) Ber. C 44.31 H 3.72 N 4.92 S 5.63

Gef. C 44.07 H 3.63 N 4.92 S 6.04

[(N-Ethylbenzimidoyl)methylamino]diphenylsulfonium-hexafluoroantimonat (11): Aus 3.72 g (20 mmol) Diphenylsulfid, 6.86 g (20 mmol) Silberhexafluoroantimonat und 3.93 g (20 mmol) **7/8** erhält man analog zu **4b** 5.9 g (51%) farblose, hygroskopische Kristalle vom Schmp. 115–120 °C (Zers.). – IR (KBr): 2965, 1665 (CN₂), 1450, 1290, 1280 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 1.12 (t, CH₂–CH₃), 2.98 (s, 1-CH₃), 3.37 (q, CH₂–CH₃), 7.62 (m, 5H, Benzamidinaromat), 7.90 (s, 10 Phenyl-H); für **12**: δ = 0.74 (t, CH₂–CH₃), 3.08 (s, 1-CH₃), 3.70 (q, CH₂–CH₃), sonst wie **11**.

C₂₂H₂₃F₆N₂SSb (583.3) Ber. C 45.31 H 3.97 N 4.80 S 5.50

Gef. C 45.29 H 3.77 N 4.64 S 6.15

N-(Diphenylphosphino)-N,N'-dimethylbenzamidin (1d): 8.89 g (60 mmol) *N,N'*-Dimethylbenzamidin werden in 60 ml trockenem Ether gelöst und bei 0 °C unter Rühren sowie Luft- und Feuchtigkeitsschluß tropfenweise mit 40 ml einer 15proz. Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Nach 1 h tropft man 13.24 g (60 mmol) Chlordiphenylphosphan in 60 ml Ether hinzu, trennt nach weiteren 3 h ausgefallenes LiCl über eine Umkehrfritte ab, wäscht mehrmals mit Ether und dampft i. Vak. ein. 16.9 g (85%) feinkristallines, weißes Pulver vom Schmp. > 75 °C (Zers.), das unter Inertgas aufbewahrt werden muß. – IR (KBr): 3050, 2930, 1635 (CN₂), 1600, 1320, 1310 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₈]Toluol): δ = 3.16 (d, ³J_{P,H} = 1.0 Hz, 1-CH₃), 3.17 (s, 3-CH₃), 7.4 (m, 15 Phenyl-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃)¹⁸⁾: δ = 165.0 (C-2, ²J_{P,C} = 37.1 Hz), 136.9 (C-1', ¹J_{P,C} = 16.9 Hz), 135.4 (C-4, ³J_{P,C} = 5.5 Hz), 131.9 (C-2'/-6', ²J_{P,C} = 20.6 Hz), 128.9/128.7/128.5 (C-5/-9/C-6/8/C-7), 128.4 (C-3'/C-5', ³J_{P,C} = 5.5 Hz), 38.7 (3-C, ⁴J_{P,C} = 2.5 Hz), 127.9 (C-4', ⁴J_{P,C} = 4.7 Hz), 33.7 (1-C, ²J_{P,C} = 8.6 Hz).

C₂₁H₂₁N₂P (332.4) Ber. C 75.88 H 6.37 N 8.43 Gef. C 75.60 H 6.44 N 8.52

[Methyl(N-methylbenzimidoyl)amino]triphenylphosphonium-chlorid (4c)

I. Zu einer Lösung von 2.62 g (10 mmol) Triphenylphosphan in 30 ml trockenem Benzol werden unter Eiskühlung und gutem Rühren 1.83 g (10 mmol) **1b** in 20 ml CH₂Cl₂ getropft. Anschließend erwärmt man auf Raumtemp. und läßt 15 bis 20 h weiterrühren. Nach Einengen der Lösung auf 10–20 ml kristallisiert **4c** innerhalb einiger h aus. 3.5 g (79%) eines feinkristallinen, weißen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Pulvers vom Schmp. 180 °C. – IR (KBr): 3055, 2910, 1665 (CN₂), 1435, 1310 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.73 (s, 1-CH₃ und 3-CH₃), 7.55 (s, 5H, Benzamidinaromat), 7.72 (s, 10H). – ¹³C-NMR (CDCl₃)¹⁸⁾: δ = 157.6 (C-2), 133.2 (C-4', ⁴J_{P,C} = 2.4 Hz), 132.0 (C-2'/-6', ²J_{P,C} = 11.0 Hz), 129.6 (C-7), 128.7 (C-3'/-5', ³J_{P,C} =

13.4 Hz), 128.2 (C-5/-9), 126.8 (C-6/-8), 126.4 (C-4, $^3J_{P,C} = 4.9$ Hz), 119.4 (C-1', $^1J_{P,C} = 105.0$ Hz), 34.8 (1-C, 3-C).

$C_{27}H_{26}ClN_2P$ (444.9) Ber. C 72.89 H 5.89 Cl 7.98 N 6.30
Gef. C 72.42 H 5.85 Cl 8.12 N 6.39

II. Unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß werden 2.62 g (10 mmol) Triphenylphosphan, 2.61 g (17 mmol) CCl_4 und 1.48 g (10 mmol) N,N' -Dimethylbenzamidin gemeinsam in 20 ml trockenem Benzol gelöst. Der Ansatz wird 1 h bei 50 °C, dann 48 h bei Raumtemp. stehen gelassen. Das ausgefallene Öl wird nach Anreiben mit wenig Dichlorethan/Ether kristallin und entspricht dann in allen physikalischen und spektroskopischen Daten dem nach I. erhaltenen Salz, Ausb. 3.07 g (69%).

Perchlorat 4d: 1.11 g (25 mmol) **4c** und 0.86 g (25 mmol) Tetrabutylammoniumperchlorat werden gemeinsam in 5 ml Methylenechlorid gelöst. Beim Anreiben der eiskühlten Lösung beginnt **4d** auszukristallisieren. Nach dem Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank erhält man 0.89 g (70%) farblose Kristalle vom Schmp. >170 °C (Zers.).

$C_{27}H_{26}ClN_2O_4P$ (508.9) Ber. C 63.72 H 5.15 Cl 6.97 N 5.50
Gef. C 63.46 H 5.44 Cl 7.15 N 5.43

*[Methyl(*N*-methylbenzimidoyl)amino]triphenylarsonium-chlorid (4e)*: Aus 3.06 g (10 mmol) Triphenylarsan und 1.83 g (10 mmol) **1b** in 50 ml trockenem Benzol (jedoch ohne CH_2Cl_2) erhält man analog zu **4c** 4.2 g (86%) farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Nadeln vom Schmp. 188–190 °C. – IR (CH_2Cl_2): 1660 (CN₂), 1485, 1440, 1320 cm^{-1} . IR (Nujol): 1665 (CN₂), 470, 460, 360, 320 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.77$ (s, 1-CH₃ und 3-CH₃), 7.56 (s, 5H, Benzamidinaromat), 7.77 (s, 10H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$)¹⁸): $\delta = 160.3$ (C-2), 133.1 (C-4'), 131.2 (C-2'/-6'), 130.2 (C-7), 130.0 (C-3'/-5'), 128.8 (C-5/C-9), 127.3 (C-6/-8), 126.8 (C-4), 124.4 (C-1'), 34.4 (1-C, 3-C).

$C_{27}H_{26}AsClN_2$ (488.9) Ber. C 66.33 H 5.36 Cl 7.25 Gef. C 66.27 H 5.35 Cl 7.15

N,N' -Dimethylbenzamidinium-chlorotriphenylantimonat (16a)

I. Unter striktem Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit werden zu einer gerührten Lösung von 3.53 g (10 mmol) Triphenylstiban in 50 ml trockenem Benzol bei 10 °C 1.83 g (10 mmol) **1b** in 20 ml Benzol getropft. Nach 15–20 h bei Raumtemp. wird i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand durch Anreiben zur Kristallisation gebracht und nach mehrstündigem Stehenlassen zuerst mit einigen ml Benzol, dann mit Petrolether gewaschen. 4.70 g (88%) farblose Kristalle vom Schmp. >196 °C (Zers.), die sich an der Luft und in Gegenwart von Feuchtigkeit rasch zersetzen. – 1H -NMR ($CDCl_3$)¹⁸): $\delta = 2.83$ (s, 1-CH₃ und 3-CH₃), 7.37 (m, 5H, Benzamidinaromat), 7.37 (m, 3'-H, 4'-H), 7.80 (m, 2'-H).

$C_{27}H_{26}ClN_2Sb$ (535.7) Ber. C 60.53 H 4.89 Cl 6.62 N 5.23
Gef. C 60.07 H 5.03 Cl 6.85 N 5.18

II. 2.20 g (10 mmol) **1a** und 4.23 g (10 mmol) **17** werden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß in 50 ml trockenem Methylenechlorid 18 h unter Rückfluß gekocht. Man dampft i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus wenig Dichlorethan um. Das Produkt stimmt in allen spektroskopischen und physikalischen Daten mit dem unter I. beschriebenen überein. Ausb. 1.34 g (25%).

N,N' -Dimethylbenzamidinium-dichlorodiphenylantimonat (16b): Aus 3.11 g (10 mmol) Chlordiphenylstiban und 1.83 g (10 mmol) **1b** erhält man analog zu **16a** 4.10 g (83%) farblose Kristalle, die aus Benzol umkristallisiert leicht Lösungsmittel einschließen, das durch Trocknen an der Ölpumpe entfernt werden kann. Schmp. >160 °C (Zers.). An der Luft und in Gegenwart

von Wasser erfolgt Zersetzung. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)¹⁸⁾: δ = 2.88 (s, 1- CH_3 und 3- CH_3), 7.46 (m, 5H, Benzamidinaromat), 7.43 (m, 3'-H, 4'-H), 8.03 (m, 2'-H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Sb}$ (494.1) Ber. C 51.05 H 4.28 Cl 14.35 N 5.67
Gef. C 50.84 H 4.22 Cl 14.10 N 5.42

N,N'-Dimethylbenzamidinium-trichlorophenylantimonat (**16c**): Aus 2.70 g (10 mmol) Dichlorphenylstiban und 1.83 g (10 mmol) **1b** erhält man analog zu **16a** 3.53 g (78%) grünlichgelbe Nadeln vom Schmp. 140–145 °C (Zers.), die sich aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisieren lassen und von Luft und Wasser langsam zersetzt werden. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)¹⁸⁾: δ = 2.96 und 3.17 (s, 1- CH_3 und 3- CH_3), 7.56 (m, 5H, Benzamidinaromat), 7.51 (m, 3'-H, 4'-H), 8.10 (m, 2'-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Sb}$ (452.4) Ber. C 39.82 H 3.56 Cl 23.51 N 6.19
Gef. C 40.13 H 3.75 Cl 23.11 N 6.10

N,N'-Dimethylbenzamidinium-tetrachloroantimonat (**16d**): Aus 2.28 g (10 mmol) Antimontrichlorid und 1.83 g (10 mmol) **1b** erhält man analog zu **16a** 3.90 g (95%) gelbe Quader vom Schmp. 166 °C (aus CH_2Cl_2 /Ether). Die Substanz ist luft- und feuchtigkeitsstabil. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.12 (s, 1- CH_3 und 3- CH_3), 7.60 (m, 5 Phenyl-H).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Sb}$ (410.8) Ber. C 26.32 H 2.70 Cl 34.52 N 6.82
Gef. C 26.32 H 2.65 Cl 34.78 N 6.69

Literatur

- 1) O. J. Scherer und P. Hornig, Chem. Ber. **101**, 2533 (1968).
- 2) H.-M. Wolff und K. Hartke, Arch. Pharm. (Weinheim), im Druck.
- 3) T. Winkler, W. von Philipsborn, J. Stroh, W. Silhan und E. Zbiral, J. Chem. Soc. D **1970**, 1645.
- 4) E. Kühle, The Chemistry of the Sulfenic Acids, S. 120, Thieme, Stuttgart 1973.
- 5) Zu dieser neuartigen Benzimidazoliumsals-Synthese vgl. H.-M. Wolff und K. Hartke, Tetrahedron Lett. **1977**, 3453, sowie H.-M. Wolff und K. Hartke, Arch. Pharm. (Weinheim), im Druck.
- 6) R. Appel, R. Kleinstück, K. D. Ziehn und F. Knoll, Chem. Ber. **103**, 3631 (1970); R. Appel, Angew. Chem. **87**, 863 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 801 (1975).
- 7) C. Jutz und H. Amschler, Chem. Ber. **96**, 2100 (1963).
- 8) L. Kolditz, M. Gitter und E. Rösel, Z. Anorg. Allg. Chem. **316**, 270 (1962).
- 9) H. A. Meinema, A. Mackor und J. G. Noltes, J. Organomet. Chem. **37**, 285 (1972).
- 10) F. Gerstner und J. Weidlein, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 24 (1978).
- 11) R.-A. Laber und A. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. **416**, 32 (1975).
- 12) T. J. Cardwell, F. G. Nasouri, H. H. McConell und R. J. Maggee, Aust. J. Chem. **21**, 359 (1968).
- 13) Vgl. auch D. M. Adams, Metal-Ligand und Related Vibrations, 1. Aufl., S. 284, E. Arnold Publishers, London 1967.
- 14) R. L. McKenney und H. H. Sisler, Inorg. Chem. **6**, 1178 (1967).
- 15) R. Okawara und Y. Matsumura in F. G. A. Stone und R. West, Adv. Organomet. Chem. **14**, 188 (1976).
- 16) H. A. Meinema und J. G. Noltes, J. Organomet. Chem. **55**, C 77 (1973).
- 17) Vgl. z. B. Sammelreferat B. M. Mikhailov, Pure Appl. Chem. **49**, 749 (1977).
- 18) Die Numerierung der C-Atome ist analog zu Formel **16** in Tab. 2.

[245/79]