

Orthoamide, LXIX [1]. Beiträge zur Synthese N,N,N',N',N'' -peralkylierter Guanidine und N,N,N',N',N'',N'' -persubstituierter Guanidiniumsalze

Orthoamides, LXIX [1]. Contributions to the Synthesis of N,N,N',N',N'' -peralkylated Guanidines and N,N,N',N',N'',N'' -persubstituted Guanidinium Salts

Willi Kantlehner^{a,b}, Jochen Mezger^a, Ralf Kreß^{a,b}, Horst Hartmann^c, Thorsten Moschny^{a,c}, Ioannis Tiritiris^{a,b}, Boyan Iliev^{a,b}, Oliver Scherr^a, Georg Ziegler^a, Bahari Souley^a, Wolfgang Frey^b, Ivo C. Ivanov^{a,d}, Milen G. Bogdanov^{a,e}, Ulrich Jäger^a, Günther Dospil^a und Tillmann Viehhaus^{a,b}

^a Fakultät Chemie/Organische Chemie, Hochschule Aalen, Beethovenstraße 1, 73430 Aalen, Germany

^b Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart, Germany

^c Institut für Organische Chemie, Fachhochschule Merseburg, Geusaer Straße 88, 06217 Merseburg, Germany

^d Department of Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy, Medical University of Sofia, Dunav 2, 1000 Sofia, Bulgaria

^e Faculty of Chemistry, University of Sofia, 1, J. Bouchier Blvd., 1164 Sofia, Bulgaria

Reprint requests to Prof. Dr. W. Kantlehner. Fax: +49(0)7361-5762250.

E-mail: willi.kantlehner@htw-aalen.de

Z. Naturforsch. **2010**, 65b, 873 – 906; received March 31, 2010

Professor Richard Neidlein zum 80. Geburtstag gewidmet

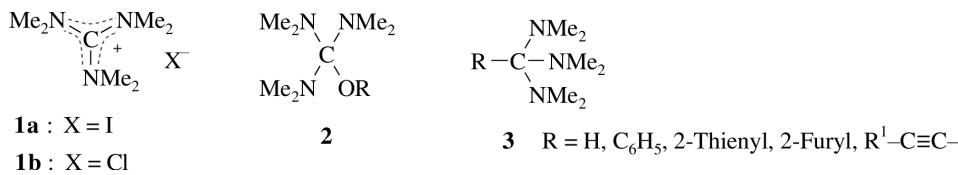
N,N,N',N' -Tetraalkyl-chloroformamidinium chlorides **6** are prepared from N,N,N',N' -tetraalkylureas **5** and phosgene in acetonitrile. The iminium salts **6** react with primary and secondary amines in the presence of triethylamine to give N,N,N',N',N'' -pentasubstituted and N,N,N',N',N'',N'' -hexasubstituted guanidinium salts **7** and **8**, respectively. Treatment of the guanidinium salts **7** with sodium hydroxide in excess affords the N,N,N',N',N'' -pentasubstituted guanidines **9a**–**9aa**. Additionally, the N,N,N',N',N'' -pentasubstituted and N,N,N',N',N'',N'' -hexasubstituted guanidinium salts **7l'**, **7p'** and **8a**–**c** can be obtained from the reaction mixtures by addition of stoichiometric amounts of sodium hydroxide. A modified method is described for the preparation of guanidinium salts possessing dialkylamino substituents consisting of two long-chain alkyl groups ($>C_{14}$). Some guanidines **9** were alkylated with allyl chloride and bromide, ethyl bromide, butyl bromide, benzyl bromide and chloride, dimethyl sulfate, diethyl sulfate, and methyl methansulfonate to give the corresponding guanidinium salts **11**–**15**. By alkylation of the N,N,N',N',N'' -pentasubstituted guanidine **9v** with triethyloxonium tetrafluoroborate the guanidinium tetrafluoroborate **16a** is accessible. N -Functionalized guanidinium salts **17**–**18a**–**c** result from the reaction of N,N,N',N',N'' -pentasubstituted guanidines with ethyl bromoacetate and bromoacetonitrile, respectively, and subsequent anion exchange with sodium tetraphenylborate. N,N,N',N' -Tetramethylguanidine (**21**) adds to ethyl acrylate to give the labile guanidine **22**, which forms the guanidinium salt **23a** on treatment with methyl iodide. Zwitterionic guanidinium salts **25** result, when N,N,N',N',N'' -pentasubstituted guanidines are treated with sultones **24**.

Key words: N,N,N',N' -Tetraalkyl-chloroformamidinium Salts, Alkylation, N,N,N',N',N'' -Penta-substituted Guanidines, N,N,N',N'',N'' -Persubstituted Guanidinium Salts, Crystal Structures, Zwitterionic Guanidinium Salts

Einleitung

Die Chemie der Guanidine und Guanidiniumsalze beginnt mit der Entdeckung des Guanidins im Jahr

1861 durch Strecker [2]. Seit dieser Zeit ist das Interesse an Guanidinen und Guanidinderivaten ungebrochen, weil das Studium von Vertretern der Verbindungsklasse immer wieder zu überraschenden Er-



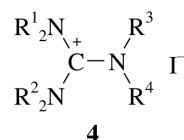
Schema 1. Guanidiniumsalze **1**, Orthokohlensäurederivate **2** und Orthocarbonsäurederivate **3**.

gebnissen und Anwendungen geführt hat. Da Guanidinderivate in der Natur weit verbreitet sind und dort in vielen Bereichen eine wichtige Rolle spielen, ist die Synthese von natürlich vorkommenden Guanidinen bzw. Guanidiniumsalzen bzw. deren Analoga ein aktuelles Forschungsfeld geblieben. So wurden z. B. kürzlich optisch reine, an der Guanidineinheit alkylierte L-Arginine [3] und N-funktionalisierte Guanidino-aminoäuren [4] hergestellt. Die Synthese komplexer Naturstoffe mariner Herkunft, die manchmal mehrere konstitutionell unterschiedliche Guanidiniumstrukturen enthalten, ist bis heute eine Herausforderung geblieben [5–7]. In jüngster Zeit ist auch das Komplexbildungsvermögen der Guanidinstrukturen für Anionen von Carbonsäuren [4, 8–10], Hydroxycarbonsäuren [8], Aminocarbonsäuren [9], Phosphorsäure und Alkylphosphorsäuren [4, 11] in das Blickfeld der Forschung getreten.

Guanidine sind außerordentlich starke Basen ($\text{p}K_{\text{a}} \sim 13–14$ in Wasser). Der Basencharakter ist bei Bisguanidinen noch ausgeprägter [12, 13]. Mit der hohen Basizität der Bisguanidine geht eine große Donorstärke einher, die sie für Anwendungen in der Koordinationschemie der Metalle empfiehlt [12–14]. Zink-Guanidin-Komplexe haben bereits Anwendungen bei der ringöffnenden Polymerisation von Lactiden gefunden [13]. Bei der Protonierung bzw. Umsetzung mit elektrophilen Reagenzien entstehen aus Guanidinen infolge einer nahezu perfekten Delokalisierung der positiven Ladung die außerordentlich stabilen Guanidiniumionen. Dieser Effekt wurde bei der Synthese eines stabilen Bor(II)-Dikations genutzt [14]. Die „Superbasizität“ N,N,N',N' -tetrasubstituierter und N,N,N',N',N'',N'' -hexasubstituierter Guanidine prädestinieren sie als Katalysatoren für basenkatalysierte Umsetzungen, aber auch bei einer Reihe anderer synthetisch wichtiger Reaktionen haben sich derartige Guanidine bewährt [15].

Erstaunlich spät, nämlich erst in den zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts, wurden N,N',N'' -peralkylierte Guanidiniumsalze erstmals beschrieben [16–19]. Um die Bindungsverhältnisse in Guanidiniumionen aufzuklären – der Mesomeriedank war zu dieser Zeit noch nicht geboren – wurde durch Alkylierung von N,N,N',N',N'',N'' -pentasubstituierten Guanidinen eine Reihe N,N,N',N',N'',N'' -hexasubstituierter Guanidiniumiodide hergestellt [16–19]. Vor ungefähr 40 Jahren begann man, die Bezeichnung „Iminiumionen“ für jene Verbindungsklasse zu verwenden, die man früher als Immoniumionen bezeichnet hatte. Der Begriff „Immonium-Ion“ wurde übrigens von Lecher und Graf [18] im Rahmen ihrer Arbeiten über Guanidiniumsalze eingeführt. Diese Autoren haben auch versucht, durch Umsetzung von N,N,N',N',N'',N'' -Hexamethylguanidiniumiodid (**1a**) mit alkoholischem Alkoholat ein Orthoamid-Derivat der Kohlensäure, das „ N,N,N',N',N'',N'' -Hexamethylguanidiniummethylet“, darzustellen [18]. Diese Arbeiten blieben fast ein halbes Jahrhundert unbeachtet. Im Jahr 1962 wurde erneut erfolglos versucht, aus N,N,N',N',N'',N'' -Hexamethylguanidiniumiodid (**1a**) Orthoamid-Derivate herzustellen [20]. Das Scheitern der Versuche wurde auf die außerordentlich starke Mesomeriestabilisierung der Kationen zurückgeführt, die einen Angriff von Nucleophilen verhinderte [20, 21]. Später konnte jedoch gezeigt werden, dass sich aus N,N,N',N',N'',N'' -Hexamethylguanidiniumchlorid (**1b**) und Natriumalkoholaten Tris(dimethylamino)alkoxymethane **2** gewinnen lassen [22]. Daneben hat sich das Salz **1b** auch als Vorstufe für Orthoamid-Derivate **3** der Ameisensäure, Benzoesäure sowie heterocyclischer Carbonsäuren und Alkincarbonsäuren bewährt [23] (Schema 1).

Zur Herstellung des Guanidiniumchlorids **1b** und höherer Analoga wurden einfache Verfahren beschrieben [24]. Mit N,N,N',N',N'',N'' -peralkylierten Guanidiniumsalzen lassen sich auch in wenig polaren und sogar in unpolaren Medien hohe Anionenkonzentrationen erzeugen und für synthetische Zwecke nutzen [25, 26]. Inzwischen dienen N,N,N',N',N'',N'' -Hexaalkylguanidiniumchloride in der Technik als Katalysatoren in den unterschiedlichsten Anwendungsfeldern [27]. Innerhalb der letzten Dekade wur-



Schema 2. N,N,N',N',N'',N'' -Peralkylierte Guanidiniumiodide **4**.

den auch ionische Flüssigkeiten beschrieben, die aus Guanidiniumsalzen bestehen. Kürzlich wurde von Maas [28] ein breit anwendbares Verfahren publiziert, das die Herstellung von Guanidiniumtriflaten ermöglicht, für die sich Anwendungen in den Materialwissenschaften und der Elektrochemie vorhersehen lassen. Im Zusammenhang mit der Anwendung Guanidiniumsalz-basierter ionischer Flüssigkeiten in der Photovoltaik [29] haben wir vor kurzem über die Synthese einiger flüssiger N,N,N',N',N'',N'' -peralkylierter Guanidiniumiodide berichtet [1]. Bei der Suche nach Guanidiniumsalz-basierten, bei Raumtemperatur flüssigen Verbindungen hatten sich erste Erfolge eingestellt, wenn die Guanidiniumiodide dem Verbindungstyp **4** angehörten, bei dem sich an zwei Stickstoffatomen paarweise unterschiedliche (R^1_2 und R^2_2) und am dritten Stickstoff zwei voneinander verschiedene Substituenten R^3 und R^4 befinden. Es sind jedoch auch einige N,N,N',N' -Tetramethyl- N'' -C₆-C₁₆-alkyl- N'' -methylguanidiniumiodide beschrieben [24d], deren Schmelzpunkte abnehmen, wenn die Länge des Alkylrests an N'' verkürzt wird. Wir haben daher zunächst geprüft, ob sich weitere bisher nicht bekannte Salze **4** finden lassen, deren Schmelzpunkte unter 100 °C liegen und die somit als ionische Flüssigkeiten anzusprechen wären (Schema 2).

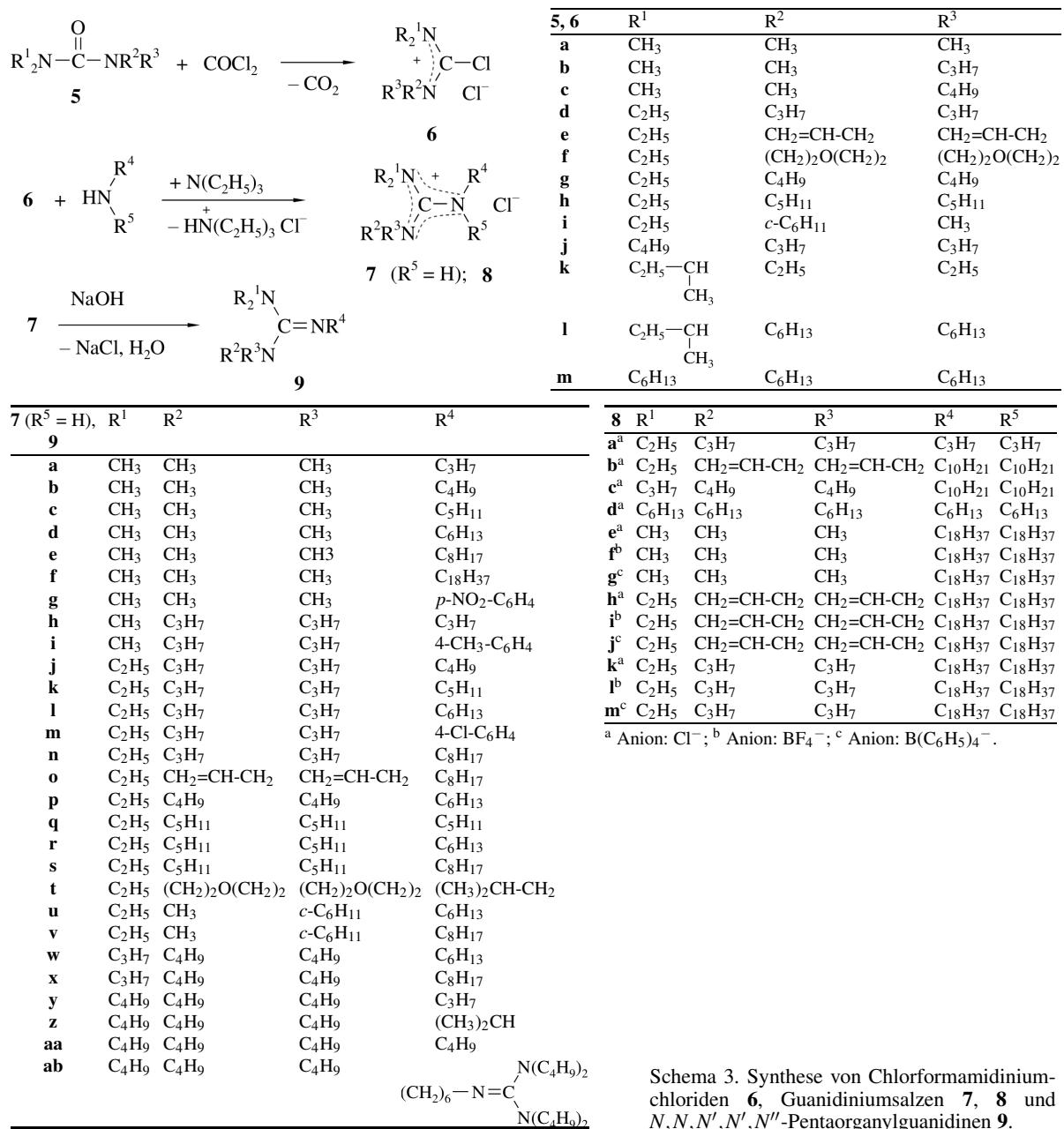
Zur Synthese von N,N,N'' -persubstituierten Guanidiniumsalzen existieren eine Reihe von Verfahren. Kurze Übersichten dazu finden sich in Zit. [24d, 28]. Eine Vielzahl von N,N,N',N'' -tetrasubstituierten Guanidinen [24, 30] bzw. N,N',N'' -persubstituierten Guanidiniumsalzen [24] wurden aus N,N,N',N' -Tetraalkyl-chlorformamidiniumchloriden [24b] bzw. N,N,N',N' -Tetraalkyl-S-alkyl-isothiuroniumsalzen und primären bzw. sekundären Aminen hergestellt [16–19, 24d]. N,N,N',N' -Tetramethylharnstoff bildet mit POCl_3 Vilsmeier-Haack-analoge Addukte [31], die mit primären aromatischen Aminen zu N,N',N'' -pentasubstituierten Guanidinen umgesetzt werden können [32, 33]. Verwandt damit ist die bereits erwähnte, breit anwendbare Synthese von N,N',N'' -persubstituierten Guanidiniumsalzen aus N,N,N',N' -Tetraalkylharnstoffen, Trifluormethansul-

fonsäureanhydrid und sekundären Aminen [28]. Ein wichtiger Weg zu Guanidiniumsalzen, die an den Stickstoffatomen unterschiedlich substituiert sind, besteht in der Alkylierung von N,N,N',N',N'' -pentasubstituierten Guanidinen, wie schon von Lecher und Graf [16–19] gezeigt wurde.

Da in den unterschiedlichsten Anwendungsfeldern eine Nachfrage nach ionischen Flüssigkeiten besteht, deren physikalische und physikalisch chemische Eigenschaften dem entsprechenden Verwendungszweck angepasst sind, haben wir versucht, nach den oben genannten Standardverfahren weitere „flüssige Guanidiniumsalze“ mit unterschiedlichen *N*-Substituenten und Anionen sowie *N*-funktionalisierte Guanidiniumsalze zu finden.

Ergebnisse und Diskussion

N,N,N',N' -Tetraalkylharnstoffe **5** reagieren mit Phosgen unter CO_2 -Abspaltung zu N,N,N',N' -Tetraalkyl-chlorformamidiniumchloriden **6** [34, 35] (Schema 3). Kristallstrukturanalysen von Chlorformamidiniumchloriden, die an den beiden Stickstoffatomen gleiche Reste tragen, z. B. CH_3 [36] oder C_2H_5 [37], liegen vor, jedoch fehlen Kristallstrukturdaten von Chlorformamidiniumchloriden, die voneinander verschiedene Dialkylaminogruppen besitzen. Wir haben daher N,N -Dimethyl- N',N' -dipropylharnstoff (**5b**) mit Phosgen zu N,N -Dimethyl- N',N' -dipropyl-chlorformamidiniumchlorid (**6b**) umgesetzt. Das außergewöhnlich hygroskopische Salz konnte durch Kristallisation aus Acetonitril/Ether bei 0 °C in Form farbloser lattenförmiger Einkristalle erhalten werden, die eine Kristallstrukturanalyse ermöglichten. Darüber hinaus wurde **6b** in das nicht hygroskopische Chlorformamidinium-tetraphenylborat **6b'** übergeführt, das elementaranalytisch charakterisiert werden konnte. Abbildung 1 zeigt eine zentralperspektivische Projektion der Elementarzelle von **6b** entlang der *b*-Achse. Den Röntgenbeugungsdaten zufolge beträgt die C1–Cl1-Bindungslänge 173.3 pm. Dieser Wert ist charakteristisch für eine $\text{C}(sp^2)$ –Cl Einfachbindung und sehr gut vergleichbar mit den Werten, die aus Kristallstrukturanalysen von N,N,N',N' -Tetramethyl- ($d(\text{C–Cl}) = 173.0$ pm [36]) und N,N,N',N' -Tetraethyl-chlorformamidiniumchlorid ($d(\text{C–Cl}) = 173.6$ pm [37]) stammen. Die C1–N-Bindungen mit 131.6 und 132.1 pm zeigen eine Delokalisierung der positiven Ladung über beide Dialkylaminogruppen. Der N1–C1–N2-Winkel



Schema 3. Synthese von Chlorformamidinium-chloriden **6**, Guanidiniumsalzen **7**, **8** und *N,N,N',N',N"-Pentaorganylguanidinen* **9**.

beträgt 124.9° , die beiden C11–C1–N-Winkel stimmen mit Werten von 117.2° und 117.9° nahezu überein; sie offenbaren nur eine geringfügige Abweichung von der idealen trigonal-planaren Geometrie (Abb. 1, unten). Der intermolekulare Cl1···Cl2-Abstand beträgt hier 341.7 pm mit einem C1–Cl1···Cl2-Winkel von 149.9° . Da als Grenzwert einer van der Waals-Wechselwirkung ein Cl···Cl-Abstand von 350 pm

diskutiert wird [38], sind diese Art von Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **6b** nur als schwach anzusehen. Im Unterschied dazu konnten deutlich stärkere van der Waals-Wechselwirkungen zwischen Cl1 und Cl2 in den Kristallstrukturen von *N,N,N',N'-Tetramethyl-* ($d(\text{Cl1}\cdots\text{Cl2}) = 312.2 \text{ pm}$; $\angle(\text{Cl1}-\text{Cl1}\cdots\text{Cl2}) = 168.9^\circ$ [36]) und *N,N,N',N'-Tetraethyl-chlorformamidiniumchlorid*

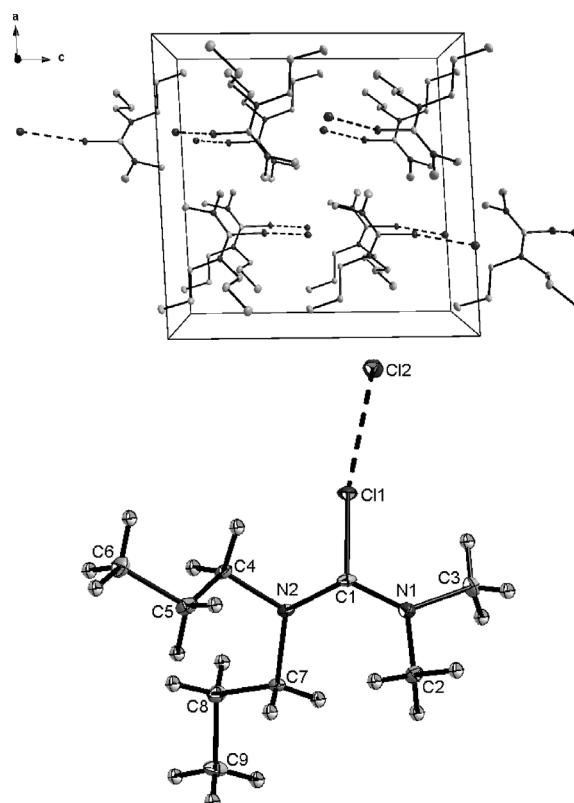


Abb. 1. Zentralperspektivische Projektion der Elementarzelle von N,N -Dimethyl- N',N' -dipropylchlorformamidiniumchlorid (**6b**) entlang der b -Achse (oben, die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen) und Blick auf die Molekülstruktur der Verbindung (unten).

($d(\text{Cl1}\cdots\text{Cl2}) = 315.2 \text{ pm}; \angle(\text{C1}-\text{Cl1}\cdots\text{Cl2}) = 175.7^\circ$ [37]) detektiert werden. Zusätzlich dazu werden im festen **6b** noch schwach ausgeprägte intermolekulare $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrückenbindungen ($d(\text{H}\cdots\text{Cl}) = 275.3\text{--}300.0 \text{ pm}$) beobachtet.

Bei der Einwirkung primärer bzw. sekundärer Amine gehen die Iminiumsalze **6** in N,N,N',N',N'' -pentasubstituierte bzw. N,N,N',N',N'',N'' -hexasubstituierte Guanidiniumsalze **7**, **8** über (Schema 3).

Das Gemisch aus Triethylamin-hydrochlorid und den Guanidiniumsalzen **7** bzw. **8** kann wie bereits früher beschrieben [24] mit Hilfe von Natronlauge getrennt werden. Mit überschüssiger Natronlauge können aus den Salzen **7** die N,N,N',N',N'' -pentasubstituierten Guanidine **9** freigesetzt werden (Schema 3), die sich durch Alkylierungsmittel in Guanidiniumsalze **8** überführen lassen. Auf direktem Weg können aus **6** nur Guanidiniumsalze mit geringer Substituentenvielfalt an den Stickstoffatomen hergestellt wer-

den, da nur wenige, unterschiedlich N -substituierte sekundäre Amine kommerziell verfügbar sind. Um auf den genannten Wegen zu konstitutionell deutlich von einander verschiedenen Guanidiniumsalzen zu gelangen, sind wir von käuflichem N,N,N',N' -Tetramethylharnstoff (**5a**), den kürzlich beschriebenen unsymmetrisch substituierten Harnstoffen **5d**, **e**, **h**, **i**, **j**, **l**, **m** [1] sowie den schon länger bekannten Harnstoffen **5c**, **f**, **g**, **k** ausgegangen. Die Harnstoffe wurden in Acetonitril mit Phosgen zu den Chlorformamidiniumchloriden **6** umgesetzt, die wegen ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit in der Regel jedoch nicht isoliert, sondern in Acetonitril gelöst mit primären bzw. sekundären Aminen zu Guanidiniumsalzen **7** bzw. **8** umgesetzt wurden.

Bei den Umsetzungen der Chlorformamidiniumchloride **6** mit primären Aminen wurde im Allgemeinen auf die Isolierung der Salze **7** verzichtet und aus den Reaktionsmischungen unmittelbar die Guanidine **9** hergestellt, die in Tabelle 1 zusammengefasst sind. Werden die Guanidine **9** aus den Salzen **7** mit Natriumhydroxid freigesetzt und mit Pentan aufgenommen, so erhält man nach destillativer Reinigung zumeist elementaranalytisch reine Guanidine. Wird dagegen Ether zur Extraktion benutzt, so erhält man die Guanidine mit wesentlich besseren Ausbeuten, jedoch liefern die so gewonnenen Guanidine zumeist nur unbefriedigende Elementaranalysen, da sie durch geringe Mengen Wasser verunreinigt sind, das sich destillativ kaum entfernen lässt. Die Kristallstruktur des Guanidins **9g** konnte ermittelt werden. Die gelben polyederförmigen Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus Diethylether erhalten. Abbildung 2 (oben) zeigt einen Blick auf die Elementarzelle von N,N,N',N' -Tetramethyl- N'' -(*p*-nitrophenyl)-guanidin entlang der b -Achse. Die $\text{N}-\text{C}-\text{N}$ -Bindungswinkel innerhalb der CN_3 -Ebene liegen im neutralen Guanidin bei 117.6° , 119.2° und 124.0° . Die CN_3 -Einheit weicht daher nicht stark von der ideal planaren Geometrie ab. Die Abstände $\text{C1}-\text{N1}$ mit 134.8 pm und $\text{C1}-\text{N2}$ von 137.1 pm sind jedoch deutlich verlängert und weisen Einfachbindungscharakter auf. Im Gegensatz dazu beträgt der Abstand $\text{C1}-\text{N3}$ nur 131.0 pm , und diese Bindung besitzt somit einen typischen Doppelbindungscharakter. Alle weiteren Bindungslängen im Molekül befinden sich in zu erwartenden Bereichen. Interessant ist die Tatsache, dass der *p*-Nitrophenyl-Substituent sich um etwa 120° aus der CN_3 -Ebene heraus orientiert befindet (Abb. 2, unten).

Tabelle 1. N,N,N',N'' -Pentaalkylguanidine **9** aus Chlorformamidiniumchloriden und primären Aminen.

Guanidin 9	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. (%)	Sdp. (°C/Torr) η_{D}^{20}	Summenformel (molare Masse)	Elementaranalyse ber./gef.
a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	40	68/15	C ₈ H ₁₉ N ₃ (157.26)	C 61.10, H 12.18, N 26.72 C 57.62, H 11.76, N 25.34
b	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	72	33/0.1	C ₉ H ₂₁ N ₃ (171.29)	C 63.11, H 12.36, N 24.53 C 60.44, H 12.04, N 23.56
c	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₅ H ₁₁	89	84/0.1	C ₁₀ H ₂₃ N ₃ (185.31)	C 64.81, H 12.51, N 22.68 C 63.71, H 12.24, N 22.10
d	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₃	71	103/1/2 ^a	C ₁₁ H ₂₅ N ₃ (199.34)	C 66.28, H 12.64, N 21.08 C 64.53, H 12.33, N 20.72
e	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₈ H ₁₇	66	128/10 ^b	C ₁₃ H ₂₉ N ₃ (227.39)	C 68.67, H 12.85, N 18.48 C 68.10, N 12.69, N 18.43
f	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₈ H ₃₇	50	185/0.1	C ₂₃ H ₄₉ N ₃ (367.66)	C 75.14, H 13.43, N 11.43 C 74.83, H 13.41, N 11.74
g	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	84	Schmp. 84 °C	C ₁₁ H ₁₆ N ₄ O ₂ (236.27)	C 55.92, H 6.83, N 23.71 C 55.85, H 6.81, N 23.65
h	CH ₃	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	81	91–92/0.1	C ₁₂ H ₂₇ N ₃ (213.36)	C 67.55, H 12.75, N 19.69 C 67.50, H 12.73, N 19.61
i	CH ₃	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	73	108–110/0.003	C ₁₆ H ₂₇ N ₃ (261.41)	C 73.51, H 10.41, N 16.07 C 73.53, H 10.39, N 16.11
j	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	81	87–88/0.003	C ₁₅ H ₃₃ N ₃ (255.44)	C 70.53, H 13.02, N 16.45 C 70.24, H 12.81, N 16.39
k	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₅ H ₁₁	35	85/0.1	C ₁₆ H ₃₅ N ₃ (269.48)	C 71.32, H 13.00, N 15.64 C 71.21, H 13.00, N 15.10
l	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₆ H ₁₃	81	86/0.01	C ₁₇ H ₃₇ N ₃ (283.50)	C 72.02, H 13.15, N 14.82 C 71.83, H 13.14, N 14.92
m	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	4-Cl-C ₆ H ₄	81	129–132/0.003	C ₁₇ H ₂₈ ClN ₃ (309.98)	C 65.89, H 9.11, Cl 11.44, N 13.56 C 66.03, H 9.18, Cl 11.43, N 13.61
n	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₈ H ₁₇	67	110/0.1	C ₁₉ H ₄₄ N ₃ (311.55)	C 73.25, H 13.26, N 13.49 C 72.67, H 13.15, N 13.40
o	C ₂ H ₅	CH ₂ =CH-CH ₂	CH ₂ =CH-CH ₂	C ₈ H ₁₇	76	103–104/0.001	C ₁₉ H ₃₇ N ₃ (307.52)	C 74.21, H 12.13, N 13.66 C 74.14, H 12.28, N 13.79
p	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₃	80	95–102/0.01	C ₁₉ H ₃₇ N ₃ (311.55)	C 73.25, H 13.26, N 14.49 C 73.21, H 13.20, N 13.46
q	C ₂ H ₅	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	75	119/0.1	C ₂₀ H ₃₇ N ₃ (325.35)	C 73.77, H 13.32, N 12.91 C 73.64, H 13.19, N 12.82
r	C ₂ H ₅	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₁₃	57	127/0.1	C ₂₁ H ₄₅ N ₃ (339.36)	C 74.26, H 13.86, N 12.38 C 74.18, H 13.31, N 12.34
s	C ₂ H ₅	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	C ₈ H ₁₇	66	145/0.1	C ₂₃ H ₄₉ N ₃ (367.39)	C 75.12, H 13.44, N 11.43 C 74.99, H 13.33, N 11.41
t	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂	82	86–90/0.01	C ₁₃ H ₂₇ NO (241.38)	C 64.96, H 11.27, N 17.41 C 64.76, H 11.42, N 17.42
u	C ₂ H ₅	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₃	81	106–109/0.001	C ₁₈ H ₃₇ N ₃ (295.51)	C 73.16, H 12.62, N 14.22 C 73.23, H 12.59, N 14.13

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Guanidin 9	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. (%)	Sdp. (°C/Torr) n_D^{20}	Summenformel (molare Masse)	Elementaranalyse ber./gef.
v	C ₂ H ₅	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁	C ₈ H ₁₇	79	130–133/0.001	C ₂₀ H ₄₁ N ₃ (323.56)	C 74.24, H 12.77, N 12.99 C 74.44, H 12.67, N 13.14
w	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₃	72	122–123/0.002	C ₂₁ H ₄₅ N ₃ (339.60)	C 74.27, H 13.36, N 12.37
x	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₈ H ₁₇	74	119–120/0.001	C ₂₃ H ₄₉ N ₃ (367.66)	C 74.50, H 13.25, N 12.55 C 75.14, H 13.43, N 11.43
y	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	19 ^c	1130/0.001	C ₂₀ H ₄₃ N ₃ (325.58)	C 74.87, H 13.55, N 11.33 C 73.78, H 13.31, N 12.91
z	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	(CH ₃) ₂ CH	20 ^c	108–110/0.001	C ₂₀ H ₄₃ N ₃ (325.58)	C 73.69, H 13.18, N 12.87 C 73.78, H 13.31, N 12.91
aa	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	19 ^c	121–124/0.001	C ₂₁ H ₄₅ N ₃ (339.60)	C 73.65, H 13.27, N 12.97 C 74.72, H 13.36, N 12.37
ab	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	(CH ₂) ₆ —N=C ₂ N(C ₄ H ₉) ₂	72 ^c	>170/0.001 ^d	C ₄₀ H ₈₄ N ₆ (649.14)	C 74.01, H 13.04, N 12.95
				C ₈ H ₁₇	1.4778			C 73.24, H 12.85, N 13.02

^a Zit. [24d]; Sdp. 105 °C/20 Torr, $n_D^{20}=1.4608$; ^b Zit. [24d]; Sdp. 76–78 °C/0.3 Torr, $n_D^{20}=1.4609$; ^c Guanidin nach Freisetzen aus dem Salz mit Pentan aufgenommen;

^d orangefarbene, hochviskose Flüssigkeit, nicht destilliert.

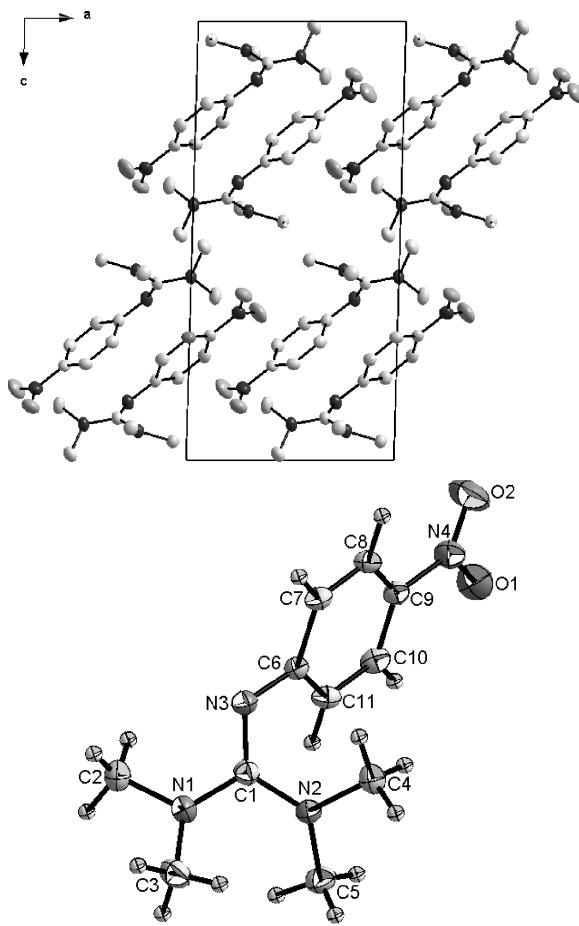


Abb. 2. Blick auf die Elementarzelle von **9g** entlang der *b*-Achse (oben, die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen) und auf die Molekülstruktur der Verbindung (unten).

Lediglich die *N,N,N',N',N'',N''*-pentasubstituierten Guanidiniumsalze **7l**, **p**, **t** wurden isoliert und charakterisiert (**7l**, **p** als Tetraphenylborate **7l'**, **p'**).

Die Guanidiniumsalze **8a–d** konnten bequem nach unserem Standardverfahren [24] aus den entsprechenden Chlorformamidiniumchloriden **6** und Didecyldiamin bzw. Diethylamin in Gegenwart von Triethylamin hergestellt werden. *N,N*-Diethyl-*N',N',N'',N''*-tetrapropyl-guanidiniumchlorid (**8a**) wurde durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Abbildung 3 (oben) zeigt eine Projektion der Elementarzelle entlang der *b*-Achse. In der Kristallstruktur liegen isolierte Guanidiniumionen und Chloridionen vor. Die drei zentralen C–N-Bindungen im Guanidiniumion liegen in einem engen Bereich zwischen 134.6 und 134.9 pm. Die N–C–N-Winkel mit 119.2°, 119.9° und 120.9°

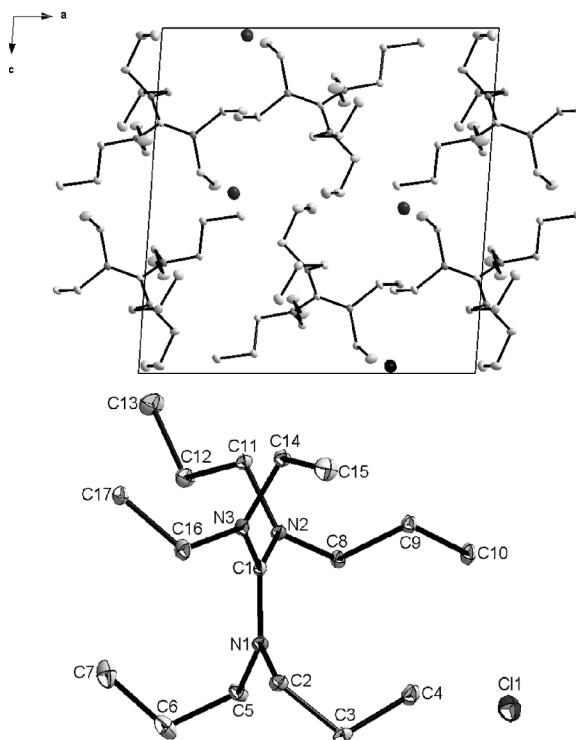


Abb. 3. Die Elementarzelle von *N,N*-Diethyl-*N'*,*N''*,*N'''*-tetrapropylguanidiniumchlorid (**8a**) mit Blick entlang der *b*-Achse (oben) und Ansicht auf die Struktur des Guanidinium-Ions (unten). Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen.

sprechen für eine Delokalisierung der positiven Ladung über die gesamte CN_3 -Ebene. Das zentrale Kohlenstoffatom C1 ist in der Guanidin-Funktion bei einer Winkelsumme von 360.0° ideal trigonal-planar umgeben. Alle weiteren Kohlenstoff-Stickstoff- bzw. Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen im Kation befinden sich in zu erwartenden Bereichen ($d(\text{C}-\text{N}) = 147.1 - 148.1 \text{ pm}$; $d(\text{C}-\text{C}) = 150.1 - 152.9 \text{ pm}$) und sind charakteristische Werte für Einfachbindungen (Abb. 3, unten). Eine Stabilisierung der Struktur erfolgt durch intermolekulare $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrücken ($d(\text{H}\cdots\text{Cl}) = 276.5 - 296.0 \text{ pm}$).

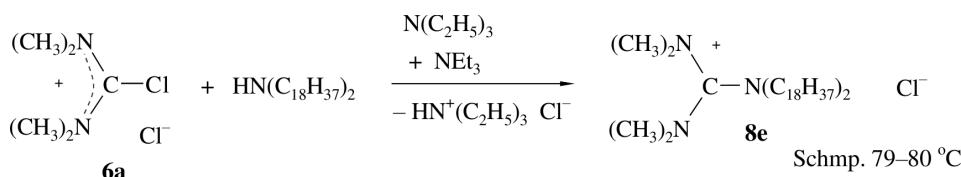
N-langkettig substituierte Guanidiniumsalze sind weder in Wasser noch in vielen gängigen organischen Lösungsmitteln löslich. Sie eignen sich daher zum Aufbau flüssiger dreiphasiger Systeme. Derartige Verbindungen werden möglicherweise Bedeutung als Hilfsmedien bei Stofftrennungen bzw. als Membrane oder Diaphragmen z. B. bei organischen Elektrosynthesen erlangen. Wir haben deshalb untersucht, ob sich auch solche Verbindungen problem-

los aus Chlorformamidiniumchloriden **6** und langketigen Dialkylaminen in Gegenwart von Triethylamin herstellen lassen. Als Modellreaktion wurde dazu die Umsetzung von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid **6a** mit Distearylamin gewählt, die zum Guanidiniumsalz **8e** führen sollte (Schema 4). Dabei stießen wir auf unerwartete Schwierigkeiten, die im Löslichkeitsverhalten der langketigen Dialkylamine begründet sind. Für die geplante Umsetzung kommen protonische Lösungsmittel nicht in Betracht, da diese mit den Chlorformamidiniumsalzen **6** reagieren. In aprotischen Lösungsmitteln wie Acetonitril, Methylenchlorid, DMF, Aceton, Ethylacetat, Diethylether, Dibutylether und THF ist Distearylamin praktisch unlöslich. Lösungsmittel mit Siedepunkten über 70°C wie Acetonitril, Ethylacetat oder DMF lösen selbst bei Temperaturen um 70°C nur sehr geringe Mengen des zwischen $71 - 73^\circ\text{C}$ schmelzenden Amins.

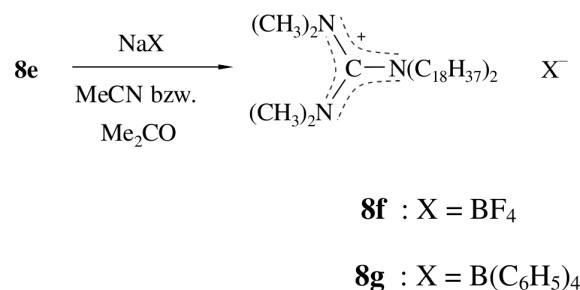
Die heterogen geführten 24-stündigen Umsetzungen von **6a** mit Distearylamin/Triethylamin in siedendem Acetonitril (80°C) bzw. Methylenchlorid (40°C) lieferten Gemische, die zu ca. 90 % aus den Edukten und maximal 10 % aus dem Guanidiniumsalz **8e** bestanden. Auch die entsprechende Umsetzung in DMF bei $85 - 90^\circ\text{C}$ führte zum gleichen Ergebnis. Wie ein weiterer Versuch zeigte, können höhere Temperaturen nicht angewendet werden, da sich das Salz **6a** bei ca. 100°C merklich zu zersetzen beginnt (Schwarzfärbung). Versuche, durch Zugabe von Natriumhydrid in Methylenchlorid oder DMF Distearylamin in das reaktivere Distearylaminid zu überführen und so die Umsetzung von **6a** zu **8e** zu beschleunigen, schlugen fehl.

In Chloroform löst sich Distearylamin beim Erwärmen, jedoch entsteht bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen **6a** mit Triethylamin in Chloroform ein Gemisch, das nur ca. 30 % **8e** enthält. Aus dem Gemisch konnte **8e** durch Umkristallisieren (Toluol, Aceton) nicht völlig rein erhalten werden.

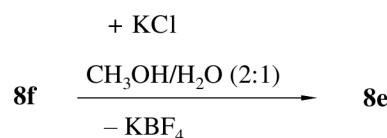
Dagegen liefert die Umsetzung von Distearylamin mit überschüssigem **6a** (1.3 Äquivalente) in Gegenwart von 2 Äquivalenten Triethylamin in Chloroform ein Gemisch, aus dem sich das überschüssige **6a** mit Wasser entfernen lässt. Das nach Entfernen des Chloroforms verbleibende rohe **8e** kann aus Toluol und Aceton umkristallisiert werden. Dabei entsteht ein nahezu reines Salz **8e** (mit Schmp. $79 - 80^\circ\text{C}$, Ausbeute 19 %). Der elementaranalytisch ermittelte C-Wert von **8e** weicht um ca. 1.7 % vom berechneten Wert



Schema 4.



Schema 5.



Schema 6.

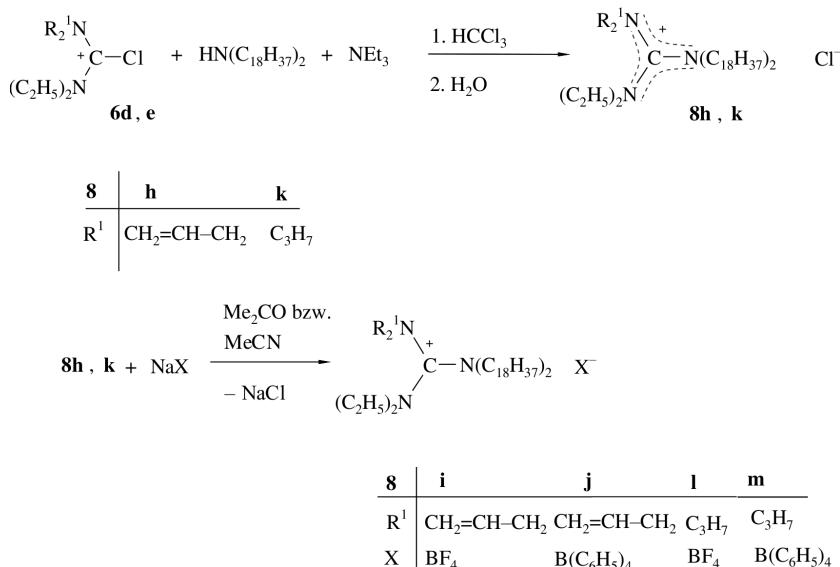
ab, was auf einen geringen Wassergehalt der Probe zurückgehen dürfte.

Das so erhaltene Salz **8e** konnte mit Natriumtetraphenylborat in Acetonitril in das analysenreine Guanidiniumtetraphenylborat **8g** (Ausb. 68 %) und mit Natriumtetrafluoroborat in Aceton in das entsprechende

Tetrafluoroborat **8f** (Ausb. 94 %) übergeführt werden (Schema 5).

Die Schmelzpunkte der Verbindungen **8e**, **f**, **g** liegen unter 100 °C, es handelt sich dabei also definitionsgemäß um ionische Flüssigkeiten. Da Kaliumtetrafluoroborat in Wasser schwerlöslich ist, sollte sich **8f** mit Hilfe von Kaliumchlorid mittels eines Anionenaustauschs in **8e** zurückverwandeln lassen. In der Patentliteratur [39, 40] ist für Guanidiniumsalze ein Anionenaustauschverfahren (Cl⁻/Br⁻) beschrieben, bei dem die Lösung des organischen Salzes in Methylenchlorid mit einer konzentrierten wässrigen Kaliumbromidlösung geschüttelt wird. In Analogie dazu konnte so aber aus **8f** und einer wässrigen Lösung von Kaliumchlorid kein **8e** erhalten werden. Dagegen gelingt die Umwandlung **8f** → **8e** in wässrigem Methanol (Schema 6).

Aus den Chlorformamidiniumchloriden **6d**, **e** wurden analog zur Synthese von **8e** die rohen Guanidiniumchloride **8h**, **k** hergestellt und ohne weitere Reinigung mit Natriumtetrafluoroborat bzw. Natriumtetraphenylborat in die entsprechenden Guanidiniumsalze **8i**, **j**, **l**, **m** übergeführt (Schema 7).

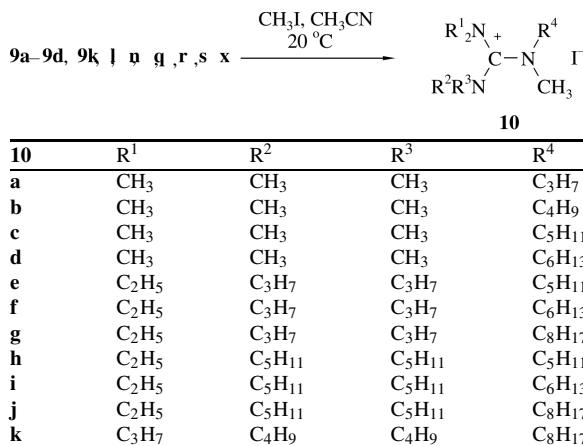


Schema 7.

Tabelle 2. *N,N,N',N',N'',N''*-Methyl-pentaalkylguanidiniumiodide **10** aus *N,N,N',N',N''*-Pentaalkylguanidinen und Methyliodid.

-guanidiniumiodid 10	Ausb. (%)	Schmp. (°C) n_D^{20}	Summenformel (molare Masse)	Analyse ber./gef.
<i>N,N,N',N',N''</i> -Pentamethyl- <i>N''</i> -propyl- (a)	86	274	$C_9H_{22}N_3I$ (299.20)	C 36.13, H 7.41, N 14.04, I 42.41
<i>N,N,N',N',N''</i> -Pentamethyl- <i>N''</i> -butyl- (b)	91	149.5	$C_{10}H_{24}N_3I$ (313.32)	C 38.35, H 7.72, N 13.42, I 40.52
<i>N,N,N',N',N''</i> -Pentamethyl- <i>N''</i> -pentyl- (c)	75	149.8	$C_{11}H_{26}N_3I$ (327.25)	C 40.37, H 8.01, N 12.84, I 37.18
<i>N,N,N',N',N''</i> -Pentamethyl- <i>N''</i> -hexyl- (d)	86	149.9	$C_{12}H_{28}N_3I$ (341.28)	C 40.35, H 7.89, N 12.70, I 38.89
<i>N,N</i> -Diethyl- <i>N',N'</i> -dipropyl- <i>N''</i> -methyl- <i>N''</i> -pentyl- (e)	82	1.5401	$C_{17}H_{38}N_3I$ (411.41)	C 49.63, H 9.31, N 10.26, I 30.85
<i>N,N</i> -Diethyl- <i>N',N'</i> -dipropyl- <i>N''</i> -hexyl- <i>N''</i> -methyl- (f)	63	1.5372	$C_{18}H_{40}N_3I$ (425.44)	C 50.82, H 9.48, N 9.88, I 29.83
<i>N,N</i> -Diethyl- <i>N',N'</i> -dipropyl- <i>N''</i> -methyl- <i>N''</i> -octyl- (g)	29	1.5291	$C_{20}H_{44}N_3I$ (435.49)	C 52.97, H 9.78, N 9.27, I 27.98
<i>N,N</i> -Diethyl- <i>N',N',N''</i> -tripentyl- <i>N''</i> -methyl- (h)	68	1.5231	$C_{21}H_{46}N_3I$ (467.53)	C 53.95, H 9.92, N 8.99, I 27.14
<i>N,N</i> -Diethyl- <i>N',N'</i> -dipentyl- <i>N''</i> -hexyl- <i>N''</i> -methyl- (i)	38	1.5225	$C_{22}H_{48}N_3I$ (481.29)	C 54.87, H 10.05, N 8.73, I 26.37
<i>N,N</i> -Diethyl- <i>N',N'</i> -dipentyl- <i>N''</i> -methyl- <i>N''</i> -octyl- (j)	64	1.5179	$C_{24}H_{52}N_3I$ (509.32)	C 54.91, H 10.04, N 8.86, I 26.35
<i>N,N</i> -Dibutyl- <i>N',N'</i> -dipropyl- <i>N''</i> -methyl- <i>N''</i> -octyl- (k)	100	zähes Öl ^a	$C_{24}H_{52}N_3I$ (509.59)	C 56.55, H 10.29, N 8.25, I 24.92
				C 56.37, H 10.30, N 8.20, I 24.96
				C 56.57, H 10.29, N 8.27, I 24.90
				C 56.60, H 10.35, N 8.27, I 25.01

^a Erstarrt auch beim Stehen bei –80 °C nicht.



Schema 8.

N,N',N''-persubstituierte Guanidiniumsalze durch Alkylierung *N,N',N''*-persubstituierter Guanidine **9**

Wie bereits erwähnt, wurden die ersten *N,N',N''*-peralkylierten Guanidiniumsalze durch Alkylierung von *N,N',N''*-persubstituierten Guanidinen mit Methyl- oder Ethyliodid erhalten [16–19]. Nach dieser Methode sind in neuerer Zeit eine Vielfalt von *N,N,N',N',N'',N''*-hexasubstituierten Guanidiniumiodiden hergestellt worden [1, 24d], von denen

einige Schmelzpunkte unter 100 °C besitzen und auch bei Raumtemperatur noch flüssig sind oder glasartig erstarren. Auch eine größere Zahl von *N*-Aryl-, *N,N',N',N'',N''*-Pentamethylguanidiniumiodiden [41] und 2-(*N*-Alkyl-*N*-methylamino)-1,3-dialkyl-imidazolidinium-iodiden [42–44] wurde durch Methylierung der entsprechenden Guanidine gewonnen. Wir haben unsere Suche nach flüssigen Guanidiniumiodiden fortgesetzt [1] und die Guanidine **9a–9d, 9k, l, n, q, r, s, x** mit Methyliodid in die Guanidiniumsalze **10** übergeführt (Schema 8).

Einige physikalische Daten, die Ausbeuten und die Elementaranalysen der so hergestellten Guanidiniumiodide **10** sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Bei der Alkylierung von *N,N,N',N',N''*-pentasubstituierten Guanidinen wird mit der Wahl des Alkylierungsmittels sowohl die Konstitution des Kations als auch die Art des Anions im gebildeten Guanidiniumsalz festgelegt. Um eine Vorstellung von dem Einfluss zu bekommen, den die Natur des Anions auf die physikalischen Eigenschaften von Guanidiniumsalzen nimmt, wurden aus den Guanidinen (**9g–j, m, y, z, aa, ab**) zunächst mit einfachen Alkylierungsmitteln wie Ethylbromid, Allylchlorid, Allylbro-mid, Butylbromid, Benzylchlorid, Benzylbromid, Dimethylsulfat, Diethylsulfat und Methylmethansulfonat

9g–9j, m, y, z, aa, ab $\xrightarrow{R^5X}$ **X⁻**

11–15

11, X = Cl	R¹	R²	R³	R⁴	R⁵
a	CH ₃	CH ₃	CH ₃		CH ₂ =CH-CH ₂
b	CH ₃	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	CH ₂ =CH-CH ₂
c	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇		CH ₂ =CH-CH ₂
d	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	CH ₂ =CH-CH ₂
e	CH ₃	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₆ H ₅ CH ₂
f	CH ₃	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇		C ₆ H ₅ CH ₂
g	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₆ H ₅ CH ₂

12, X = Br	R¹	R²	R³	R⁴	R⁵
a	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	CH ₂ =CH-CH ₂
b	C ₄ H ₉	CH ₂ =CH-CH ₂			
c	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉
d	C ₄ H ₉				
e	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉		C ₆ H ₅ CH ₂

13, X = CH₃SO₄	R¹	R²	R³	R⁴	R⁵
a	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	CH ₃
b	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃
c	C ₄ H ₉	CH ₃			
d	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉		CH ₃

14, X = C₂H₅SO₄	R¹	R²	R³	R⁴	R⁵
a	CH ₃	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅
b	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇		C ₂ H ₅

15, X = CH₃SO₃	R¹	R²	R³	R⁴	R⁵
a	CH ₃	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	CH ₃
b	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	CH ₃
c	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇		CH ₃
d	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇		CH ₃

Schema 9.

die *N,N',N''*-peralkylierten Guanidiniumsalze **11–15** hergestellt (Schema 9), die in den Tabellen 3 und 4 zusammengefasst sind.

Wird das Bis(guanidinium)dibromid **12e** aus Aceton umkristallisiert, so erhält man Einkristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind. In Abbildung 4 ist die für die Verbindung **12e** ermittelte Struk-

tur, die zwischen C4 und C4A ein Symmetriezentrum aufweist, wiedergegeben. Interessanterweise sind die beiden Guanidiniumeinheiten parallel zu der Ebene, in der sich die Kette aus den sechs Methylengruppen befindet, antiperiplanar angeordnet und zwar derart, dass auch die *N*-Benzylgruppen bezüglich dieser Ebene antiperiplanar zueinander stehen.

Tabelle 3. N,N,N',N',N'',N'' -Hexaalkylguanidiniumsalze aus N,N,N',N',N'',N'' -Pentaalkylguanidinen und Alkylierungsmitteln.

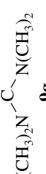
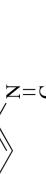
Guanidin	Alkylierungsmittel	Produkt -guanidinium-	Ausb. (%)	Schmp (°C) n_D^{20}	Summenformel (molare Masse)	Elementaranalyse ber./gef.
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$N\text{-Allyl-}N',N',N'',N''\text{-tetramethyl-}N\text{-}(4\text{-nitrophenyl)-...-chlorid (11a)}$	23	85 – 86	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ClN}_4\text{O}_2$ (312.14)	C 53.76, H 6.77, Cl 11.33, N 17.91 C 53.60, H 6.65, Cl 11.27, N 17.79
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$N\text{-Allyl-}N',N',N'',N''\text{-dimethyl-}N\text{-},N',N'',N''\text{-triisopropyl-...-chlorid (11b)}$	89	farbloser Feststoff 52 – 54	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{Cl}$ (289.89)	C 62.15, H 11.13, Cl 12.23, N 14.52 C 62.10, H 11.07, Cl 12.19, N 14.40
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$N\text{-Allyl-}N\text{-}(4\text{-chlorophenyl)-}N',N'',N\text{-diethyl-}N'',N''\text{-dipropyl-...-chlorid (11c)}$	68	101 – 102	$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{N}_3$.21 H_2O (390.29)	C 61.56, H 8.63, Cl 18.17, N 10.77 C 61.51, H 8.71, Cl 18.30, N 10.74
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$N\text{-Allyl-}N\text{-butyl-}N',N',N''\text{-diethyl-}N'',N''\text{-dipropyl-...-chlorid (11d)}$	69	1.4891	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{ClN}_3$ (331.96)	C 65.12, H 11.54, Cl 10.68, N 12.66 C 65.10, H 11.61, Cl 10.85, N 12.71
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$N\text{-Benzyl-}N',N'\text{-dimethyl-}N,N'',N''\text{-triisopropyl-...-chlorid (11e)}$	94	55 – 57	$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{Cl}$ (339.95)	C 67.13, H 10.08, Cl 10.43, N 12.36 C 67.07, H 10.05, Cl 10.40, N 12.33
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$N\text{-Benzyl-}N',N'\text{-dimethyl-}N,N'',N''\text{-dipropyl-}N\text{-}(4\text{-methylphenyl)-...-chlorid (11f)}$	32	1.5662	$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{ClN}_3$.17 H_2O (418.61)	C 66.00, H 9.01, Cl 8.47, N 10.04 C 66.02, H 8.95, Cl 8.71, N 10.03
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$N\text{-Benzyl-}N',N'\text{-dimethyl-}N,N'',N''\text{-dipropyl-}N\text{-}(4\text{-methylphenyl)-...-chlorid (11g)}$	47 ^a	75	$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{ClN}_3$.0.45 H_2O (390.21)	C 67.72, H 10.57, Cl 9.09, N 10.77 C 67.84, H 10.54, Cl 9.11, N 10.77
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$	$N\text{-Allyl-}N',N',N'',N''\text{-tetrabutyl-}N\text{-propyl- (12a)}$			$\text{C}_{23}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{Br}$ (446.55)	C 61.86, H 10.83, N 9.41, Br 17.89 C 61.68, H 10.90, N 9.41, Br 17.81

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Guanidin	Alkylierungsmittel	Produkt -guanidiniumbromid	Ausb. (%)	n_{D}^{20}	Schmp (°C)	Summenformel (molare Masse)	Elementaranalyse ber./gef.
$\text{C}_4\text{H}_9\sim\text{N}\text{---C}=\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 9aa	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$	$N\text{-Allyl-}N,N',N'',N''\text{-pentabutyl-}$ (12b)	38 ^a	80 – 81	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{N}_3\text{Br}$ (460.58)	C 62.59, H 10.94, N 9.12, Br 17.35 C 62.39, H 10.99, N 9.09, Br 17.41	
$\text{C}_3\text{H}_7\sim\text{N}\text{---C}=\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 9y	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	$N,N',N',N''\text{-Pentabutyl-}N''\text{-propyl-}$ (12c)	71	farblose Kristalle 113	$\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{N}_3\text{Br}$ (462.60)	C 62.31, H 11.33, N 9.08, Br 11.27 C 62.30, H 11.36, N 9.09, Br 17.09	
$\text{C}_4\text{H}_9\sim\text{N}\text{---C}=\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 9aa	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	$N,N',N',N'',N''\text{-Hexabutyl-}$ (12d)	60	farblose Kristalle 140	$\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{N}_3\text{Br}$ (476.62)	C 62.99, H 11.42, N 8.82, Br 16.37 C 63.11, H 11.44, N 8.86, Br 16.59	
$\text{C}_4\text{H}_9\sim\text{N}\text{---C}=\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 9y	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	$N,N',N',N'',N''\text{-Hexabutyl-}$ (12d)	44	185	$\text{C}_{54}\text{H}_{98}\text{N}_6\text{Br}_2$ (991.20)	C 65.43, H 9.97, N 8.48, Br 16.12 C 65.42, H 9.92, N 8.36, Br 16.12	
$\text{C}_4\text{H}_9\sim\text{N}\text{---C}=\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 9ab	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	$N\text{-Benzyl-}N\text{-[6-(}N\text{-benzyl-}$ $N',N'',N''\text{-tetrabutylguanidino-}$ $\text{hexyl]-}N',N',N'',N''\text{-tetrabutyl-}$ guanidinium-dibromid (12e)	94	ölige Flüssigkeit (451.71)	$\text{C}_{22}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (451.71)	C 58.50, H 10.93, N 9.30, S 7.10 C 58.42, H 10.72, N 9.11, S 6.74	
$\text{C}_3\text{H}_7\sim\text{N}\text{---C}=\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 9y	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	$N,N',N'\text{-Tetrabutyl-}N''\text{-methyl-}N''\text{-}$ propyl- (13a)	93	ölige Flüssigkeit (451.71)	$\text{C}_{22}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}^{\text{b}}$ (451.71)	C 58.50, H 10.93, N 9.30, S 7.10 ^a C 57.26, H 11.12, N 9.22, S 7.03	
$\text{C}_4\text{H}_9\sim\text{N}\text{---C}=\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 9z	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	$N,N',N'\text{-Tetrabutyl-}N''\text{-isopropyl-}$ $N''\text{-methyl-}$ (13b)	90	zähes Öl (465.73)	$\text{C}_{22}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}^{\text{c}}$ (465.73)	C 59.31, H 11.04, N 9.06, S 6.89 ^b C 57.73, H 10.96, N 8.96, S 6.61	
$\text{C}_4\text{H}_9\sim\text{N}\text{---C}=\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 9aa	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	$N,N',N',N''\text{-Pentabutyl-}N\text{-methyl-}$ (13c)	84	farbloser Feststoff 98 – 102	$\text{C}_{44}\text{H}_{96}\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_2^{\text{d}}$ (901.40)	C 58.63, H 10.74, N 9.32, S 7.11 C 57.76, H 10.76, N 9.49, S 7.16	
$\text{C}_4\text{H}_9\sim\text{N}\text{---C}=\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 9ab		$N,N',N',N''\text{-Tetrabutyl-}N''\text{-methyl-}$ $[6-(}N,N',N',N''\text{-tetrabutyl-}N''\text{-methyl-}$ guanidino)hexyl]guanidinium-bis- (methylsulfat) (13d)					

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Guаниdin	Alkylierungsmittel	Produkt -guanidiniummethylsulphat	Ausb. (%)	Schmp. °C	Summenformel (molare Masse)	Elementaranalyse ber./gef.
$\text{C}_3\text{H}_7\sim\text{N}$ $(\text{CH}_3)_2\text{N}\sim\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 9h	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$	$N\text{-Ethyl-}N',N'\text{-dimethyl-}N,N'',N''\text{-tripropyl-}$ (14a)	85	1.5075	$\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (367.55)	C 52.28, H 10.15, N 11.43, S 8.72 C 52.20, H 10.12, N 11.35, S 8.74
$\text{Cl}\sim\text{C}_6\text{H}_4\sim\text{N}$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\sim\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 9m	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$	$N\text{-}(4\text{-Chlorphenyl)-}N,N',N'\text{-triethyl-}$ $N'',N''\text{-dipropyl-}$ (14b)	97	79–80	$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}_3\text{O}_4\text{S}$ (464.06)	C 54.35, H 8.25, Cl 7.64, N 9.05, S 6.91 C 54.20, H 8.19, Cl 7.83, N 9.09, S 7.08
<hr/>						
a Alkylierung in Pentan; b Hydrat: $\text{C}_{22}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_4\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (469.73) ber. C 56.25, H 10.94, N 8.95, S 6.83;						
c Hydrat: $\text{C}_{23}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_4\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (483.73) ber. C 57.11, H 10.63, N 8.69, S 6.63; d Hydrat: $\text{C}_{44}\text{H}_{96}\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (919.42) ber. C 57.48, H 10.52, N 9.14, S 6.97.						
<hr/>						
Tabelle 4. $N,N,N',N',N'',N''\text{-Hexaalkylguanidiniumsalze durch Alkylierung von }N,N',N''\text{-peralkylierten Guanidinen mit Methylmethansulfonat.}$						
Guanidin	Alkylierungsmittel	Produkt -guanidiniummethansulfonat-	Ausb. (%)	Schmp. °C	Summenformel (molare Masse)	Elementaranalyse ber./gef.
$\text{C}_3\text{H}_7\sim\text{N}$ $(\text{CH}_3)_2\text{N}\sim\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 9h	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$	$N,N,N'\text{-Trimethyl-}N',N'',N''\text{-tripropyl-}$ (15a)	89	1.4985	$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (323.50)	C 51.98, H 10.28, N 12.99, S 9.91 C 52.01, H 10.22, N 12.95, S 9.94
$\text{C}_4\text{H}_9\sim\text{N}$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\sim\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 9j	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$	$N\text{-Butyl-}N',N'\text{-diethyl-}N'',N''\text{-dipropyl-N-methyl-}$ (15b)	90	1.4915	$\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (365.57)	C 55.85, H 11.75, N 11.49, S 8.77 C 54.30, H 10.63, N 11.12, S 8.32
$\text{Cl}\sim\text{C}_6\text{H}_4\sim\text{N}$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\sim\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 9i	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$	$N\text{-}(4\text{-Chlorphenyl)-}N',N'\text{-diethyl-}N'',N''\text{-dipropyl-}$ (15c)	92	1.5468	$\text{C}_{19}\text{H}_{44}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}$ (420.01)	C 54.33, H 8.16, Cl 8.44, N 10.00, S 7.63 C 54.25, H 8.16, Cl 8.28, N 10.21, S 7.36
<hr/>						
Tabelle 4. $N,N,N',N',N'',N''\text{-Hexaalkylguanidiniumsalze durch Alkylierung von }N,N',N''\text{-peralkylierten Guanidinen mit Methylmethansulfonat.}$						
Guanidin	Alkylierungsmittel	Produkt -guanidiniummethansulfonat-	Ausb. (%)	Schmp. °C	Summenformel (molare Masse)	Elementaranalyse ber./gef.
$\text{C}_3\text{H}_7\sim\text{N}$ $(\text{CH}_3)_2\text{N}\sim\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 9h	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$	$N,N,N'\text{-Trimethyl-}N',N'',N''\text{-dipropyl-}$ (15d)	95	1.5435	$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (371.54)	C 58.19, H 8.95, N 11.36, S 8.63 C 57.74, H 8.87, N 11.28, S 8.36

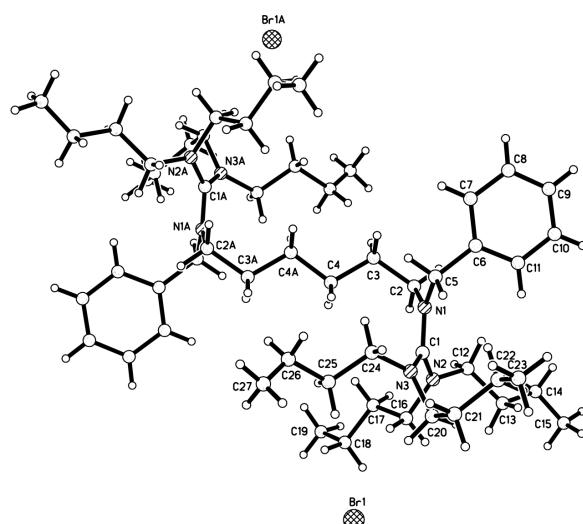
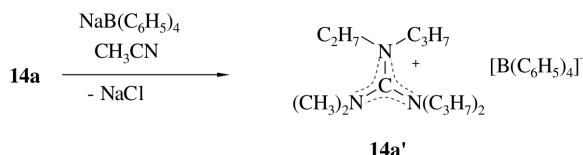


Abb. 4. Molekülstruktur von *N*-Benzyl-*N*-[6-(*N*-benzyl-*N'*,*N''*,*N'''*-tetrabutylguanidinio)hexyl]-*N'*,*N''*,*N'''*-tetrabutylguanidiniumdibromid (**12e**) im Kristall.



Schema 10.

Das Guanidiniummethysulfat **14a** wurde in das entsprechende Tetraphenylborat **14a'** übergeführt (Schema 10), das beim Kristallisieren aus Acetonitril farblose, blockförmige Einkristalle lieferte, die eine Kristallstrukturanalyse ermöglichen.

Abbildung 5 (oben) zeigt einen Blick auf die Elementarzelle der Verbindung entlang der *a*-Achse. Es liegen in der Kristallstruktur isolierte Guanidiniumionen und Tetraphenylborationen vor. Die drei zentralen C–N-Bindungslängen im Guanidinium-Ion mit 133.7, 134.3 und 136.1 pm sowie die N–C–N-Winkel von 119.8° und 120.1° (2 ×), stehen im Einklang mit der erwarteten, vollständigen Delokalisierung der positiven Ladung über die gesamte, ebene CN₃-Einheit. Das zentrale Kohlenstoffatom (C1) in der Guanidinium-Funktion ist bei einer Summe der umgebenden Winkel von 360.0° ideal planar koordiniert. Weiterhin sind alle Substituentenebenen gegen die zentrale CN₃-Einheit verdrillt. Die starke Verdrillung ist ein Hinweis auf sterische Wechselwirkungen durch die Alkylaminogruppen innerhalb der Guanidinium-Funktion, deren Minimierung die Konformation der Kationen im Festkörper

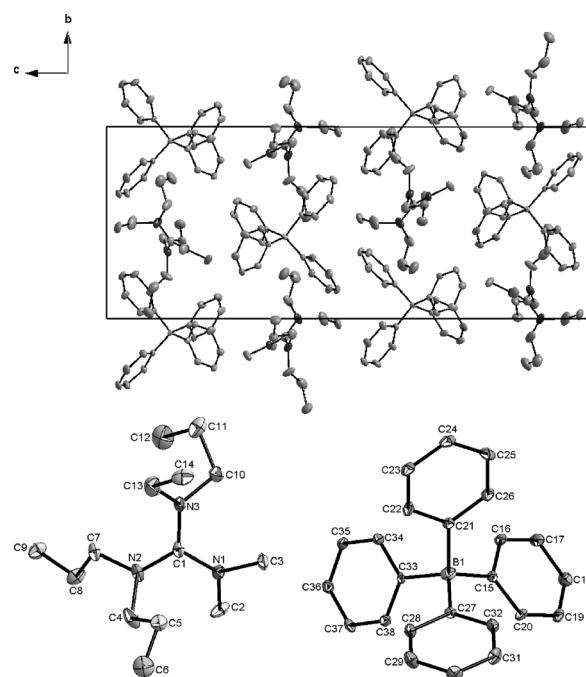
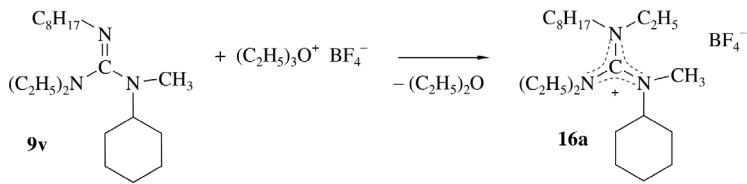


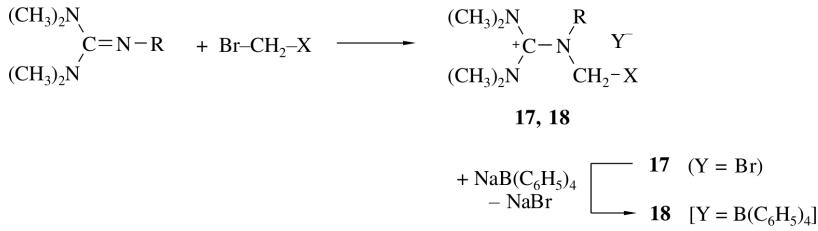
Abb. 5. Die Elementarzelle von *N*-Ethyl-*N'*,*N''*-dimethyl-*N*,*N''*,*N'''*-tripropylguanidiniumtetraphenylborat (**14a'**) mit Blick entlang der *a*-Achse (oben) sowie Ansicht auf die Strukturen des Guanidinium-Ions (unten links) und des Tetraphenylborat-Ions (unten rechts). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

bestimmt (Abb. 5, unten). Alle weiteren C–N- und C–C-Bindungslängen im Kation befinden sich in zu erwartenden Bereichen ($d(\text{C–N}) = 144.7\text{--}149.3\text{ pm}$; $d(\text{C–C}) = 149.5\text{--}153.6\text{ pm}$). Zwischen den Guanidiniumionen und den Tetraphenylborationen werden hierbei keine Wechselwirkungen festgestellt, daher dienen letztere lediglich zum Ladungsausgleich.

N,N',N''-peralkylierte Guanidiniumsalze mit komplexen Anionen sollten sich unmittelbar aus *N,N,N',N''*-pentasubstituierten Guanidinen und den leicht zugänglichen Trialkyloxoniumsalzen [45] herstellen lassen. Wegen des außerordentlich hohen Alkylierungspotentials der Trialkyloxoniumsalze sollten sich auch *N,N',N''*-langkettig substituierte Guanidine quantitativ in die entsprechenden Guanidiniumtetrafluoroborate überführen lassen. Um diese Annahme zu verifizieren, haben wir *N*-Cyclohexyl-*N',N'*-diethyl-*N*-methyl-*N''*-octylguanidin (**9v**) mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat umgesetzt und dabei das Guanidiniumtetrafluoroborat **16a** praktisch quantitativ erhalten (Schema 11).

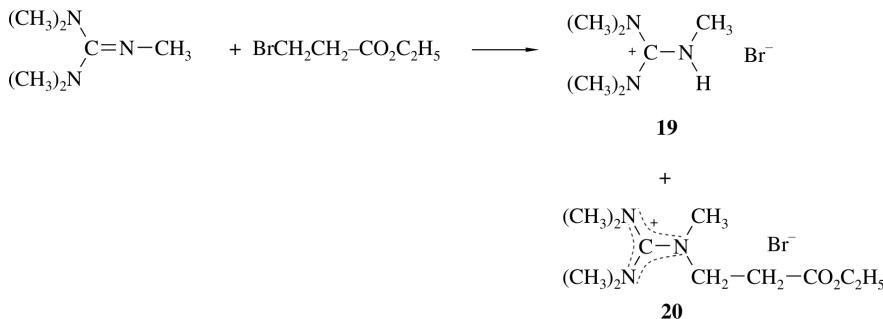


Schema 11.



Schema 12.

17, 18	a	b	c
R	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉
X	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	CO ₂ C ₂ H ₅



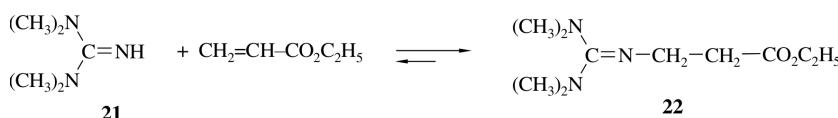
Schema 13.

Über Alkylierungsreaktionen sollten sich auch ionische Flüssigkeiten aufbauen lassen, die einen difunktionellen Charakter besitzen, d.h. einerseits das Verhalten von ionischen Flüssigkeiten zeigen sich, aber bezüglich der Lösungsmittelleigenschaften auch wie z.B. Ester oder Nitrile verhalten. Kürzlich wurden Verbindungen diesen Typs, nämlich α -Guanidinocarbonsäureester [46] und Methoxycarbonylpiperidino-bis(dialkylamino)-carbeniumchloride [47] beschrieben. Aktuell wird das Problem der Regenerierung von ionischen Flüssigkeiten diskutiert [48]. Möglicherweise können derartig funktionalisierte ionische Flüssigkeiten einfacher regeneriert werden als konventionelle, nur Alkylgruppen tragende Produkttypen.

Wir haben deshalb exemplarisch N,N,N',N',N'' -Pentamethylguanidin in Acetonitril mit Bromessigsäureethylester bzw. Bromacetonitril umgesetzt. Problemlos konnten so die Guanidiniumsalze **17a, b** erhalten werden, die allerdings nicht als ionische

Flüssigkeiten gelten können, da ihre Schmelzpunkte deutlich über 100 °C liegen (**17a**: Schmp. 215 °C, **17b**: Schmp. 148 °C). Dagegen entsteht aus *N*-Butyl- N',N',N'',N''' -tetramethylguanidin (**9b**) und Bromessigsäureethylester das knapp oberhalb der Raumtemperatur erstarrnde Guanidiniumsalz **17c** (Schmp. 29 °C). Zur weiteren Charakterisierung wurden die Salze **17a–c** in die Tetraphenylborate **18a–c** übergeführt (Schema 12).

Die Umsetzung von N,N,N',N',N'' -Pentamethylguanidin mit 3-Brompropionsäureethylester in Acetonitril, Aceton oder Ether verläuft uneinheitlich und führt zu rotbraunen, ölichen bis sirupösen Produkten, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Offenbar wird das Guanidin durch den 3-Brompropionsäureethylester nur in geringem Ausmaß alkyliert. Das stark basische Guanidin dehydrobromiert vielmehr überwiegend den β -Bromester. Bei der Reaktion erhält man nämlich ein Gemisch aus N,N,N,N,N' -Pentamethyl-



Schema 14.

Tabelle 5. *N*-(2-Ethoxycarbonylethyl)-*N,N',N'',N'''-tetramethylguanidin* (**22**) durch Addition von *N,N,N',N'-Tetramethylguanidin* (**21**) an Acrylsäuremethylester.

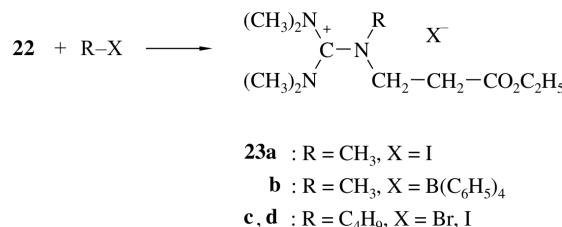
Versuch Nr.	Reaktionsbedingungen ^a Lösungsmittel / Temp. (°C) / Reaktionszeit (h)	Katalysator	Ausb. (%)
1	– / Rückfluss / 18	–	37
2	25 mL Ethanol / Rückfluss / 24	–	0
3	5 mL DMF / Rückfluss / 72	1 g KOC(CH ₃) ₃	0
4	– / 20 – 25 / 72	1 mL Triton B ^b	35 – 36
5	– / 50 / 24	1 mL Triton B ^b	57
6	– / 60 / 24	0.5 mL Triton B ^b 0.25 g <i>p</i> -Toluol- sulfonsäure ^c	35

^a AnsatzgröÙe: jeweils 0.1 mol der Edukte; ^b 40 % Benzyltrimethylammoniumhydroxid in Methanol; ^c Zugabe erfolgte nach Abschluss der Umsetzung.

guanidiniumbromid **19** und dem Guanidiniumsalz **20** (Schema 13).

*N,N,N',N'-Tetrasubstituierte und N,N,N',N',N''-pentasubstituierte Guanidine können bei vielen Standardreaktionen der Organischen Chemie – inklusive Michael-Additionen – als Katalysatoren dienen [15]. Andererseits sollten sich N,N,N',N'-Tetraalkylguanidine auch an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen addieren, was zu β -ständig funktionalisierten Guanidinen wie **22** führen könnte. Die Alkylierung derartiger Guanidine sollte Guanidiniumsalze vom Typ **20** liefern.*

Überraschenderweise addiert sich *N,N,N',N'*-Tetramethyl-guanidin (**21**) beim Erhitzen ohne Lösungsmittel nur mit mäßiger Ausbeute an Acrylsäureethylester (Schema 14). In Ethanol oder in DMF bei Gegenwart von Kalium-*tert*-butanolat konnten wir keine Umsetzung beobachten. Wird ohne Lösungsmittel umgesetzt, so kann die Addition durch Zugabe geringer Mengen Triton B katalysiert werden, wobei die optimale Reaktionstemperatur um 50 °C liegt. Die Ergebnisse dieser Additionsversuche sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Entsprechende Umsetzungen gelangen mit Acrylnitril nicht. Selbst bei –50 °C werden nur rote, in gängigen Lösungsmitteln unlösliche Feststoffe erhalten. Vermutlich verursacht das stark basische Guanidin **21** eine Polymerisation des Acrylnitrils.



Schema 15.

Das Guanidin **22** ist labil und zerfällt vermutlich in einer Gleichgewichtsreaktion zu den Edukten, erkennbar an einer langsam eintretenden Braufärbung und dem Auftreten des charakteristischen Geruchs von Acrylsäureethylester. Die Methylierung von **22** mit Methyljodid in Aceton ergab das erwartete Salz **23a**, das zur weiteren Charakterisierung in das Tetraphenylborat **23b** übergeführt wurde. Dagegen konnten wir aus **22** und Butylbromid oder Butyljodid weder in Aceton noch in Acetonitril die reinen Salze **23c**, **d** herstellen (Schema 15). Im Verlauf der Alkylierung wird offenbar in einem gewissen Umfang Acrylester abgespalten. Wie sich aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der ölichen Rückstände ergibt, die man nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel erhält, können darin die Verbindungen **23c**, **d** bis zu maximal 60 % enthalten sein. Versuche, sie aus den Reaktionsgemischen zu isolieren, schlugen jedoch fehl.

Aus *N,N,N',N',N''*-pentasubstituierten Guanidinen und Sultonen **24** sollten zwitterionische *N,N',N''*-per-substituierte Guanidiniumsalze **25** zugänglich sein. In der Tat erhielten wir so die Verbindungen **25a–c** bei Einwirkung der Sultone **24a, b** auf die Guanidine **9ac, ad** in Aceton (Schema 16). Die Schmelzpunkte der nicht hygroskopischen, zwitterionischen Salze **24a–c** liegen über 240 °C, und die Substanzen sind damit nicht als ionische Flüssigkeiten anzusprechen. Werden *N,N',N''*-ungleichartig substituierte Guanidine wie z. B. *N,N*-Diethyl-*N',N'*-dipropyl-*N''*-isopropyl- oder *N*-Butyl-*N',N'*-diethyl-*N'',N''*-di-propyl-guanidin mit den Sultonen **24a, b** umgesetzt, so resultieren bei Raumtemperatur flüssige Produkte, deren Elementaranalysen zur Zeit noch nicht befriedigend sind. Über die Synthese derartiger Verbindungen werden wir zu gegebener Zeit berichten.



9ac : R¹ = R² = CH₃ **24a** : n = 1
ad : R¹ = CH₃, R² = C₂H₅ **b** : n = 2

25	a	b	c
R ¹	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ²	CH ₃	CH ₂	C ₂ H ₅
n	1	2	1

Schema 16.

Schlussfolgerungen und Ausblick

Aus *N,N,N',N'-Tetraalkyl-chlorformamidiniumchloriden* **6** und primären bzw. sekundären Aminen können sowohl *N,N,N',N',N'',N''-pentasubstituierte Guanidine* **9** als auch unmittelbar *N,N',N''-persubstituierte Guanidiniumchloride* **8** in großer struktureller Vielfalt hergestellt werden. Für die Umsetzung von Chlorformamidiniumchloriden **6a, c, d** mit langketigen sekundären Aminen wie z.B. Distearylamin zu den Guanidiniumchloriden **8d, g, j** wurde ein Verfahren ausgearbeitet.

Bei der Synthese von *N,N,N',N',N'',N''-hexasubstituierten Guanidiniumsalzen* durch Alkylierung von *N,N,N',N',N'',N''-pentasubstituierten Guanidinen* kann durch die Wahl des Alkylierungsmittels sowohl das Substitutionsmuster des Kations als auch die Art des Anions gewählt werden. *N-Alkylgruppen* können mit üblichen Alkylierungsmitteln wie Methyliodid, Allylchlorid, Allylbromid, Benzylchlorid, Benzylbromid, Methylmethansulfonat, Dimethyl- und Diethylsulfat in Verbindung mit dem gewünschten Anion eingeführt werden.

Von besonderer Bedeutung ist, dass sich durch Alkylierung von *N,N,N',N',N'',N''-pentasubstituierten Guanidinen* mit Oxoniumsalzen wie Triethyloxoniumtetrafluoroborat unmittelbar *N,N',N''-persubstituierte Guanidiniumsalze* **16** gewinnen lassen, bei denen den Guanidiniumionen komplexe Anionen gegenüberstehen. *N-Funktionalisierte Guanidiniumsalze* **17** sind aus α -halogenierten Estern oder Nitriilen und *N,N,N',N',N'',N''-pentasubstituierten Guanidinen* zugänglich. Zwitterionische Guanidiniumsalze **25** entstehen bei der Einwirkung von Sultonen auf *N,N',N''-persubstituierte Guanidine*.

Die aus Methyliodid und *N,N,N',N',N'',N''-pentasubstituierten Guanidinen* herstellten *N,N,N',N',N'',N''-hexasubstituierten Guanidiniumiodide* **10b–d** sind ionische Flüssigkeiten (Schmp. < 100 °C), während die Salze **10e–k** Schmelzpunkte unter 25 °C

aufweisen und als „Room Temperature Ionic Liquids“ (RTIL) anzusprechen sind. Diese Salze können als Elektrolyte in photoelektrochemischen Solarzellen dienen. Die mit Wasser nicht mischbaren *N,N-langkettig substituierten Guanidiniumsalze* **8** eignen sich möglicherweise als Membrane bzw. Diaphragmen bei elektrochemischen Prozessen. Qualitative Vorversuche haben nämlich gezeigt, dass Schichten, die aus Salzen **8** bestehen, von Protonen durchdrungen werden.

Die flüssigen Guanidiniumsalze **16** mit komplexen Anionen können u. U. Verwendung als Lösungsmittel bei elektrophilen Reaktionen, z. B. Aromatensubstitutionen, finden. Die zwitterionischen Guanidiniumsalze **25** sollten sich zur Trennung von destillativ nicht trennbaren Lösungsmittelgemischen („Aussalzen“) eignen, könnten aber auch als Dielektrika in Kondensatoren Bedeutung erlangen.

Experimenteller Teil

N,N-Dimethyl-N',N'-dipropyl-chlorformamidiniumchlorid (6b)

Wie bereits früher beschrieben [24d], werden 172.0 g (1.0 mol) *N,N-Dimethyl-N',N'-dipropylharnstoff* (**5b**) mit 110 g (1.11 mol) Phosgen in 200 mL trockenem Acetonitril umgesetzt. Ca. 50 mL der so erhaltenen Lösung werden bei Ausschluss von Feuchtigkeit im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der stark hygrokopische Rückstand wird mit absol. Acetonitril aufgenommen und bei Raumtemperatur mit absol. Ether überschichtet und auf 0 °C abgekühlt, dabei scheidet sich **6b** in Form farbloser, lattenförmiger, stark hygrokopischer Kristalle ab, die zur Kristallstrukturanalyse verwendet wurden.

N,N-Dimethyl-N',N'-dipropyl-chlorformamidiniumtetraphenylborat (6b') aus *N,N-Dimethyl-N',N'-dipropyl-chlorformamidiniumchlorid (6b)*

Zu 1.0 g (4.4 mmol) **6b** in 20 mL trockenem Acetonitril gibt man unter Rühren eine Lösung von 1.5 g (4.4 mmol) *Natriumtetraphenylborat* in 25 mL trockenem Acetonitril. Das

Gemisch wird 15 min unter Rühren zum Sieden erhitzt. Das gebildete Kochsalz wird heiß abfiltriert. Das Filtrat wird im Vak. eingedampft. Der farblose feste Rückstand wird in der Siedehitze in der minimalen Menge trockenem Acetonitril gelöst. Beim Abkühlen auf 5 °C scheidet sich **6b'** ab. Zur Analyse wird im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausb. 2.04 g (91 %) **6b'**, farblose Kristalle mit Schmp. 239 °C (Zers.). – ¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 0.97 (t, J = 7.4 Hz, 6H, CH₃), 1.59 – 1.63 (m, 4H, CH₂), 2.47 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.70 – 2.75 (m, 4H, NCH₂), 6.89 – 6.94 (m, 4H, C₂H₅), 7.00 – 7.05 (m, 8H, C₆H₅), 7.27 – 7.34 (m, 8H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃CN): δ = 11.8 (CH₃), 22.0 (CH₂), 38.9 (NCH₃), 52.5 (NCH₂), 121.5, 125.5 – 125.9, 135.5 (C₆H₅), 159.8 (+CN₂). – C₃₃H₄₀BClN₃ (510.95): ber. C 77.57, H 7.89, Cl 6.94, N 5.48; gef. C 77.45, H 7.84, Cl 6.87, N 5.43.

N,N,N',N',N'',N''-Pentaalkylguanidiniumchloride 7 und N,N,N',N'',N'',N''-Hexaalkylguanidiniumhalogenide 8a–d – Allgemeine Vorschrift

In eine Lösung von 1.0 mol des *N,N,N',N'*-Tetraalkylharnstoffs **5** in 200 mL trockenem Acetonitril leitet man bei –5 °C unter Röhren 110.0 g (1.11 mol) Phosgen ein. Man lässt das Gemisch zunächst 6 h bei –5 °C und dann 24 h bei Raumtemperatur stehen. Danach werden ungefähr 10 mL Acetonitril abdestilliert, um überschüssiges Phosgen zu entfernen. Zu der so erhaltenen Lösung tropft man ohne Kühlung unter kräftigem Röhren ein äquimolares Gemisch des jeweiligen primären bzw. sekundären Amins (1.0 mol) und 101 g (1.0 mol) Triethylamin, wobei das Reaktionsgemisch unter Rückfluss siedet (im Falle gasförmiger Amine leitet man das trockene Amin (2.2 mol) in das Reaktionsgemisch ein). Man röhrt noch 1 h bei Raumtemperatur und dampft das Gemisch im Vakuum zur Trockene ein. Das erhaltene Salzgemisch wird bei 0 °C unter Röhren mit Natriumlauge (40 g in 100 mL Wasser) versetzt. Aus dem Gemisch werden im Rotationsverdampfer das gebildete Amin und das Wasser im Vakuum abdestilliert. Der so erhaltene Rückstand wird mit Acetonitril (200 mL) unter Röhren erhitzt. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum bis zur völligen Trockene eingedampft. Das zurückgebliebene Salz wird unmittelbar weiterverwendet oder gegebenenfalls umkristallisiert.

*N,N,N',N''-pentasubstituierte Guanidiniumsalze 7
N,N-Diethyl-N',N'-dipropyl-N''-hexylguanidinium-tetraphenylborat (7l')*

Zu einer siedenden Lösung von 5.53 g (17 mmol) des rohen Chlorids **7l**, das nach der vorstehenden allgemeinen Vorschrift erhalten wurde, in 30 mL CH₃CN gibt man eine Lösung von 5.82 g (17 mmol) Natriumtetraphenylborat in 30 mL CH₃CN, wobei Natriumchlorid ausfällt. Die heiße Lösung wird filtriert und das Filtrat eingedampft.

Der Rückstand wird in siedendem 1-Butanol aufgenommen. **7l'** kristallisiert in Form farbloser Kristalle aus, die abfiltriert und mit Ether gewaschen werden. Ausbeute: 8.11 g (79 %) mit Schmp. 104 – 107 °C. – IR (ATR): ν = 3372 (NH), 1603 (C=N⁺), 1552 cm^{−1}. – ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.77 – 0.79 (m, 6H, CH₃), 0.88 (t, J = 7 Hz, 3H, CH₃), 1.06 – 1.37 (m, 12H, CH₃, CH₂), 2.14 – 2.24 (m, 6H, CH₂), 2.29 – 2.46 (m, 4H, CH₂), 2.63 – 2.78 (m, 6H, CH₂), 3.57 (bs, 1H, NH), 6.88 – 6.91 (m, 4H, Ph), 7.01 – 7.04 (m, 8H, Ph), 7.20 – 7.39 (m, 8H, Ph). – ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 11.07, 12.82, 13.90, 20.81, 22.45, 26.24, 29.78, 31.18 (CH₃, CH₂), 39.26, 45.57 (NMe₂), 50.98 (NCH₂), 121.95, 125.67, 125.69, 136.17 (Ar-C). – C₄₁H₅₈BN₃ (603.74): ber. C 81.57, H 9.68, N 6.96; gef. C 81.58, H, 9.56, N 7.21.

N,N-Dibutyl-N',N'-diethyl-N''-hexylguanidinium-tetraphenylborat (7p')

Zu einer siedenden Lösung von 6.31 g (18 mmol) des rohen Chlorids **7p**, das nach der allgemeinen Vorschrift erhalten wurde, in 30 mL CH₃CN gibt man eine Lösung von 6.20 g (18 mmol) Natriumtetraphenylborat in 30 mL CH₃CN. Man lässt noch 2 h röhren und filtriert mehrmals durch einen Faltenfilter, bis eine klare Lösung entstanden ist. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wird in 50 mL Chloroform gelöst und dreimal mit 10 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird vom Lösungsmittel befreit und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 8.53 g (75 %) schwach gelbe Flüssigkeit mit n_D²⁰ = 1.5740. – IR (ATR): ν = 3349 (NH), 1577 (C=N⁺), 1551 cm^{−1}. – ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 – 0.97 (m, 15H, CH₃), 1.00 – 1.37 (m, 16H, CH₂), 2.36 – 2.54 (m, 2H, CH₂), 2.73 – 2.90 (m, 8H, CH₂), 3.90 (bs, 1H, NH), 6.88 – 6.94 (m, 4H, Ph), 7.01 – 7.07 (m, 8H, Ph), 7.21 – 7.39 (m, 8H, Ph). – ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 12.84, 13.63, 13.94, 19.92, 22.47 (CH₃), 26.27, 29.40, 29.79, 31.16 (CH₂), 43.40, 45.57 (NMe₂), 48.99 (NCH₂), 121.95, 125.63, 125.68, 136.13 (Ph), 160.56 (CN₃). – C₄₃H₆₂BN₃ (631.79): ber. C 81.75, H 9.89, N 6.65; gef. C 81.49, H 9.87, N 6.84.

Diethylamino-isobutylamino-morpholino-carbenium-chlorid (7t)

Die Verbindung wird nach der allgemeinen Vorschrift mit 40 %-iger Ausbeute erhalten. Schmp. 143 °C. – IR (ATR): ν = 3372 (NH), 1603 (C=N⁺) cm^{−1}. – ¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 0.91 (d, J = 7 Hz, 6H, NCH₂CH(CH₃)₂), 1.12 (t, J = 7 Hz, 6H, N(CH₂CH₃)₂), 2.12 – 2.24 (m, 1H, NCH₂CH(CH₃)₂), 2.94 (d, J = 7 Hz, 2H, NCH₂CH(CH₃)₂), 3.23 (q, J = 7 Hz, 4H, N(CH₂CH₃)₂), 3.43 – 3.50 (m, 4H, NCH₂CH₂OCH₂CH₂), 3.70 – 3.78 (m, 4H, NCH₂CH₂OCH₂CH₂), 9.54 (bs, 1H, NH). – ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 13.15, 20.42, 29.15 (CH₃), 44.23, 49.70, 53.70, 67.03 (CH₂), 161.71 (CN₃). – C₁₃H₂₈N₃OCl

(277.84): ber. C 56.20, H 10.16, N 15.12, Cl 12.76; gef. C 55.99, H 10.08, N 15.24, Cl 12.70.

N,N-Diethyl-N',N',N'',N''-tetrapropylguanidiniumchlorid (8a)

Das nach der allgemeinen Vorschrift erhaltene Guanidiniumsalz **8a** wird aus Ethylacetat umkristallisiert. Dabei erhält man farblose, hygroskopische Einkristalle, die im Ölpumpenvakuum getrocknet werden. Ausb. 83 % **8a** mit Schmp. 166–168 °C. – ¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ = 0.92 (t, J = 7.3 Hz, 12H, CH₃), 1.13 (t, J = 7.4 Hz, 6H, CH₃), 1.59–1.65 (m, 8H, CH₂), 2.71–2.76 (m, 8H, NCH₂), 2.89–2.95 (m, 4H, NCH₂). – ¹³C-NMR (125.8 MHz, D₂O): δ = 11.3 (CH₃), 13.0 (CH₃), 21.9 (CH₂), 43.5 (NCH₂), 52.5 (NCH₂), 163.2 (N₃C⁺). – C₁₇H₃₈N₃Cl (319.96): ber. C 63.82, H 11.97, N 13.13, Cl 11.08; gef. C 63.71, H 11.83, N 13.05, Cl 10.97.

Wie bei **8c** nachstehend beschrieben, erhält man *N,N-Diallyl-N',N'-didecyl-N'',N''-diethylguanidiniumchlorid (8b)* mit 70 % Ausb., Schmp. 58–60 °C. – IR (ATR): ν = 1640 (C=C, schwach), 1550 cm⁻¹. – ¹H-NMR (250 MHz, CD₃CN): δ = 0.87–0.90 (m, 6H, NC₉H₁₈CH₃), 1.16 (t, J = 7 Hz, 6H, NCH₂CH₃), 1.27–1.29 (m, 24H, N(CH₂)₃(CH₂)₆CH₃), 1.44–1.49 (m, 2H, N(CH₂)₂CH₂C₇H₁₅), 1.66–1.69 (m, 2H, NCH₂CH₂C₈H₁₇), 2.98–3.05, 3.12–3.18, 3.23–3.28, 3.30–3.38, 3.67–3.80 (jeweils m, insgesamt 12H, NCH₂CH₃, NCH₂C₉H₁₉, NCH₂CHCH₂), 5.33–5.36 (m, 4H, CH=CH₂), 5.74–5.83 (m, 2H, CH=CH₂). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CD₃CN): δ = 12.46, 12.52, 13.79 (CH₃), 22.77, 26.78, 26.84, 27.36, 27.39, 29.19, 29.41, 29.53, 29.56, 29.60, 31.99 (CH₂), 43.89, 44.17, 49.69, 49.91, 52.50, 52.61 (NCH₂), 121.36, 121.38 (CH=CH₂), 131.63, 131.66 (CH=CH₂), 163.91 (C=N⁺). – C₃₁H₆₂N₃Cl (512.30): ber. C 72.68, H 12.20, Cl 6.92, N 8.20; gef. C 72.63, H 12.15, Cl 7.12, N 8.04.

N,N-Dibutyl-N',N'-didecyl-N'',N''-dipropyl-guanidiniumchlorid (8c)

Zu einer Lösung von 0.06 mol *N,N-Dibutyl-N',N'-dipropyl-chlorformamidiniumchlorid (6j)*, die man durch Einleiten von Phosgen in eine Lösung von *N,N-Dibutyl-N',N'-dipropylharnstoff (5j)* in Acetonitril bei –15 °C erhält (siehe allg. Arbeitsvorschrift), tropft man ohne Kühlung eine Lösung von 17.9 g (0.06 mol) Didecylamin und 6.1 g (60 mmol) Triethylamin in 70 mL Ether zu. Man röhrt 16 h bei Raumtemperatur und dampft das Gemisch im Vakuum zur Trockene ein. Der Rückstand wird bei 0 °C mit Natronlauge (2.4 g (0.06 mol) in 6 mL Wasser) versetzt. Aus dem Gemisch werden im Vakuum im Rotationsverdampfer das gebildete Amin und Wasser abdestilliert und der so erhaltene Rückstand mit 12 mL Acetonitril aufgenommen

und filtriert. Beim Stehen im Kühlschrank fällt nicht umgesetztes Didecylamin aus, das abfiltriert wird. Das reine **8c** erhält man durch Eindampfen des Filtrats und Umkristallisieren des Rückstands aus Methylisobutylketon/Petrolether als wachsartige Substanz. Ausbeute: 27.5 g (80 %) **8c**. Schmp.: 77 °C. – IR (ATR): ν = 1641 (C=C, schwach), 1537 cm⁻¹. – ¹H-NMR (250 MHz, CD₃CN): δ = 0.80–0.95 (m, 18H, CH₃), 1.15–1.35 (m, 32H, CH₂), 1.35–1.50, 1.65–1.80 (jeweils m, insgesamt 12 H, NCH₂CH₂), 2.65–3.10, 3.20–3.30 (jeweils m, insgesamt 12 H, NCH₂). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CD₃CN): δ = 10.9, 13.4, 13.7, 13.8, 20.2, 20.3, 21.0, 22.8, 26.8, 26.9, 27.3, 27.4, 29.2, 29.4, 29.52, 29.55, 29.59, 29.6, 32.0, 49.52, 49.56, 49.66, 49.69, 51.32, 51.35, 117.7, 164.5. – ¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 0.82–0.94 (m, 18H, CH₃), 1.27–31 (m, 32H, (CH₂), 1.36–1.47, 1.65–1.75 (je m, 6H, NCH₂CH₂), 2.95–3.04, 3.22–3.28 (je m, 6H, NCH₂). – ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 10.90, 13.40, 13.82 (CH₃), 20.17, 20.98, 22.79, 26.81, 26.85, 27.32, 29.23, 29.44, 29.52, 29.55, 29.59, 29.62, 32.01 (CH₂), 49.52, 49.56, 49.66, 49.69, 51.32, 51.35 (NCH₂), 164.51 (C=N⁺). – C₃₅H₇₄N₃Cl (572.45): ber. C 73.44, H 13.03, N 7.34, Cl 6.19; gef. C 73.39, H 13.08, N 7.40, Cl 6.25.

N,N,N',N',N'',N''-Hexahexylguanidiniumchlorid (8d)

50.0 g (0.14 mol) *N,N,N',N'-Tetrahexylharnstoff* werden in 200 mL Acetonitril gelöst und mittels Eis/Kochsalz auf –15 °C gekühlt. In die Lösung werden 40 g (0.40 mol) Phosgen eingeleitet (Blasenzähler vor und nach Apparatur!), wo bei die Temperatur –10 °C nicht überschreiten soll. Nach beendetem Einleiten wird noch 1 h gerührt und über Nacht stehengelassen. Zur Entfernung überschüssigen Phosgens werden etwa 10 mL Acetonitril destilliert. Danach wird eine Mischung von 13.7 g (0.14 mol) Triethylamin und 25.1 g (0.14 mol) Dihexylamin ohne Kühlung zugetropft. Zu der Reaktionslösung werden nach 1 h Röhren 9.1 g (0.14 mol) KOH (86 %-ig) in 40 mL Wasser gegeben, weitere 30 min gerührt und im Rotationsverdampfer bis zur Trockene einge dampft. Der Rückstand wird mit 150 mL Dichlormethan versetzt und das nicht gelöste KCl abgetrennt. Nach dem Entfernen flüchtiger Verbindungen im Rotationsverdampfer erstarrt die Lösung beim Erkalten. Das farblose Produkt wird abgetrennt und mit wenig Diethylether gewaschen. Das Salz wird aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausbeute 72 g (86 %) farblose Nadeln mit Schmp. 258 °C.

*N,N,N',N',N'',N''-Persubstituierte Guanidiniumsalze
8e–m*

Versuche zur Synthese von N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-dioctadecylguanidiniumchlorid (8e) aus N,N,N',N'-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid 6a und Distearylamin (Dioctadecylamin) in verschiedenen Lösungsmitteln

1. 10.44 g (20 mmol) Dioctadecylamin werden in 50 mL Lösungsmittel (A: Acetonitril, B: Methylenchlorid, C: DMF)

vorgelegt, im Eisbad auf 0 °C gekühlt und danach mit 4.42 g (26 mmol) **6a** versetzt. Nach einstündigem Röhren bei Raumtemperatur wird 24 h unter Rückfluss erhitzt (bei C: 85–90 °C) und dann im Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhält ein Gemisch aus **6a**, Dioctadecylamin und **8e** mit max. 10 % **8e**. (Die Quantifizierung erfolgte anhand der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren).

2. 10.44 g (20 mmol) Dioctadecylamin werden in 50 mL Lösungsmittel (A: Methylenechlorid, B: DMF) vorgelegt und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Dann gibt man 0.8 g (20 mmol) 60 %-iges Natriumhydrid (gewaschen mit Toluol) hinzu. Anschließend wird 16 h erhitzt (A: 40–45 °C, B: 85–90 °C), danach mit 4.42 g (26 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (**6a**) versetzt und 24 h erhitzt (A: 40–45 °C, B: 85–90 °C). Anhand der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren kann die Bildung von **8e** in nennenswertem Umfang ausgeschlossen werden.

N,N,N',N'-Tetramethyl N'',N'-dioctadecylguanidiniumchlorid (8e)

4.42 g (26 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (**6a**) werden in 50 mL Chloroform gelöst, zuerst mit 5.26 g (52 mmol) Triethylamin und anschließend mit 10.44 g (20 mmol) Dioctadecylamin versetzt. Nach 24-stündigem Röhren bei 60–65 °C und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung zweimal mit jeweils 10 mL Wasser versetzt, 30 min gerührt und dann jeweils die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum abdestilliert. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol und danach aus Aceton erhält man als farbloses Pulver. Ausbeute: 2.48 g (19 %). – Schmp. 79–80 °C. – IR (ATR): ν = 1607, 1561 ($\text{C}=\text{N}^+$), 1467 cm^{-1} . – ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, 6H, J = 6.9 Hz, Octadecyl-Me), 1.19–1.38 (m, 60H, CH₂), 1.28, 1.30 (je breites s, je 2H, CH₂), 3.06 (s, 6H, NCH₃), 3.09–3.22 (m, 10H, NCH₃, NCH₂). – ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 14.14 (Octadecyl-Me), 22.69, 26.81, 27.78, 29.27, 29.37, 29.48, 29.56, 29.63, 29.67, 29.71, 31.93 (NCH₂), 40.69, 40.96 (NCH₃), 49.70 (NCH₂), 163.20 (N₃C⁺). – C₄₁H₈₆ClN₃ (656.59): ber. C 75.00, H 13.20, Cl 5.40, N 6.40; gef. C 73.76, H 13.20, Cl 5.35, N 6.14.

N,N,N',N'-Tetramethyl N'',N''-dioctadecylguanidiniumtetrafluoroborat (8f)

1.97 g (3.0 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*N''*,*N''*-dioctadecylguanidiniumchlorid (**8e**) werden in 100 mL Aceton gelöst, 1.00 g (9.1 mmol) Natriumtetrafluoroborat hinzugefügt und anschließend 14 h bei 50–55 °C gerührt. Dann wird der farblose Niederschlag abgetrennt, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt, der Rückstand in 100 mL Methylenchlorid aufgenommen und zweimal mit 20 mL Was-

ser extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhält **8f** als farblosen Feststoff. Ausbeute: 1.99 g (94 %). – Schmp. 75–76 °C. – IR (ATR): ν = 1596, 1566 ($\text{C}=\text{N}^+$), 1048 (BF₄⁻) cm^{-1} . – ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, 6H, J = 6.9 Hz, CH₃), 1.25–1.28 (m, 62H, CH₂), 1.46, 1.61 (je s, je 2H, CH₂), 2.96, 3.01 (je s, je 6H, NCH₃), 3.08–3.15 (m, 4H, NCH₂). – ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 14.14 (CH₃), 22.70, 26.77, 27.56, 29.29, 29.38, 29.52, 29.61, 29.68, 29.73, 31.94 (CH₂), 40.17, 40.24 (NCH₃), 49.50 (NCH₂), 163.32 (C⁺). – C₄₁H₈₆BF₄N₃ (707.95): ber. C 69.56, H 12.24, N 5.94; gef. C 69.53, H 12.13, N 6.10.

N,N,N',N'-Tetramethyl N'',N''-dioctadecylguanidiniumtetraphenylborat (8g)

1.97 g (3.0 mmol) *N,N*-Dioctadecyl-*N''*,*N'*,*N''*,*N'''*-tetramethylguanidiniumchlorid (**8e**) werden mit 10 mL Acetonitril versetzt, auf 70–75 °C erwärmt und anschließend eine Lösung von 1.03 g (3.0 mmol) Natriumtetraphenylborat in 10 mL Acetonitril hinzugeropft. Es wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, dann der farblose Niederschlag abgetrennt und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhält **8g** als farblosen Feststoff. Ausbeute: 1.93 g (68 %). – Schmp. 64 °C. – IR (ATR): ν = 1594, 1556 ($\text{C}=\text{N}^+$), 1468, 1410 cm^{-1} . – ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, 6H, J = 6.9 Hz, Octadecyl-Me), 1.05–1.43 (m, 64H, CH₂), 2.13, 2.23 (je s, je 6H, NCH₃), 2.59, 2.82 (je breites s, je 2H, NCH₂), 6.85–6.88 (m, 4H, Ph), 7.01–7.02, 7.38–7.45 (je m, je 8H, Ph). – ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 14.14 (CH₃), 22.70, 26.71, 27.63, 29.20, 29.37, 29.47, 29.57, 29.64, 29.67, 29.72, 31.93 (CH₂), 39.65, 39.66 (NCH₃), 49.64 (NCH₂), 121.70, 125.53, 125.55, 125.57, 125.59, 136.15 (Ph), 163.52, 163.91, 164.30, 164.70, 162.32 (N₃C⁺). – C₆₅H₁₀₆BN₃ (940.37): ber. C 83.02, H 11.36, N 4.47; gef. C 82.92, H 11.32, N 4.36.

N,N,N',N'-Tetramethyl N'',N''-dioctadecylguanidiniumchlorid (8e) aus N,N,N',N'-Tetramethyl N'',N''-dioctadecylguanidiniumtetrafluoroborat (8f) durch Anionentausch

1. In Methylenchlorid: Eine Lösung von 4.96 g (7.0 mmol) **8f** in 100 mL Methylenchlorid wird zu 50 mL einer gesättigten, wässrigen Kaliumchlorid-Lösung gegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Kieselgel 60 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhält zum größten Teil nicht umgesetztes **8f** zurück. Der Umsatz beträgt laut ¹H-NMR-Spektrum ca. 10 %.

2. In Methanol/Wasser: Eine Lösung von 4.96 g (7.0 mmol) **8f** in 100 mL Methanol wird zu 50 mL einer gesättigten, wässrigen Kaliumchlorid-Lösung gegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsge-

misch wird filtriert und die Mutterlauge im Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wird mit 100 mL Methylenchlorid versetzt und über Kieselgel 60 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Trocknen im Hochvakuum erhält man **8e** als farblosen Feststoff, der noch geringe Mengen Kaliumchlorid enthält. Ausbeute: 4.20 g (91%). – Schmp. 79–80 °C. – IR (ATR): ν = 1568 ($\text{C}=\text{N}^+$), 1468 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 6H, J = 6.9 Hz, Octadecyl-Me), 1.19–1.38 (m, 60H, CH_2), 1.28, 1.30 (je breites s, je 2H, CH_2), 3.07 (s, 6H, NCH_3), 3.09–3.20 (m, 10H, NCH_3 , NCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 14.14 (Octadecyl-Me), 22.70, 26.82, 27.80, 29.28, 29.37, 29.48, 29.56, 29.63, 29.67, 29.71, 31.93 (NCH_2), 40.74, 41.04 (NCH_3), 49.72 (NCH_2), 163.21 (C^+). – $\text{C}_{41}\text{H}_{86}\text{ClN}_3$ (656.59): ber. C 75.00, H 13.20, Cl 5.40, N 6.40; gef. C 74.49, H 12.80, Cl 5.74, N 6.41.

N,N-Diallyl-N',N'-diethyl-N'',N''-dioctadecylguanidiniumtetrafluoroborat (8i)

7.54 g (30 mmol) *N,N-Diallyl-N',N'-diethyl-chlorformamidiniumchlorid* (**6e**) werden in 100 mL Chloroform gelöst, dann zuerst mit 6.10 g (60 mmol) Triethylamin und anschließend mit 12.02 g (23 mmol) Dioctadecylamin versetzt. Nach 24-stündigem Röhren bei 60–65 °C und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung mit 20 mL Wasser versetzt, 30 min gerührt und dann die wässrige Phase abgetrennt. Dieser Reinigungsschritt wird wiederholt, die organische Phase wird über Kieselgel 60 getrocknet, und das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wird in 100 mL Aceton aufgenommen und anschließend filtriert. Das Filtrat wird eingedampft. Nach zweimaligem Wiederholen dieses Schritts erhält man 13.93 g rohes *N,N-Diallyl-N',N'-diethyl-N'',N''-dioctadecyl-guanidiniumchlorid* (**8h**). Zu der Lösung des Rohprodukts in 100 mL Aceton werden 4.00 g (36 mmol) Natriumtetrafluoroborat hinzugefügt und anschließend 14 h bei 50–55 °C gerührt. Der farblose Niederschlag wird abgetrennt, das Filtrat im Rotationsverdampfer eingeengt, der Rückstand in 150 mL Methylenchlorid aufgenommen und zweimal mit je 30 mL Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Kieselgel 60 getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhält **8i** als farbloser Feststoff. Ausbeute: 13.34 g (74%). – Schmp. 32–33 °C. – IR (ATR): ν = 1532 ($\text{C}=\text{N}^+$), 1446, 1440, 1049 (BF_4^-) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 6H, J = 6.9 Hz, Octadecyl-Me), 1.10–1.38, 1.48–1.52, 1.61–1.73, 1.79–1.81 (je m, 70H, CH_2), 3.05–3.15, 3.18–3.35, 3.38–3.42 (je m, 8H, NCH_2), 3.69–3.89 (m, 4H, NCH_2), 5.34–5.40 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.68–5.82 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 12.77, 12.82, 14.14 (CH_3), 22.70, 26.87, 26.91, 27.35, 27.41, 29.19, 29.37, 29.50, 29.58, 29.68, 29.72, 30.04, 31.94 (CH_2), 43.85, 44.07, 49.65, 49.85, 52.48,

52.58 (NCH_2), 122.15, 122.19 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 130.42, 130.49 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 163.59 (C^+). – $\text{C}_{47}\text{H}_{94}\text{BF}_4\text{N}_3$ (788.07): ber. C 71.63, H 12.02, N 5.33; gef. C 71.57, H 12.01, N 5.45.

N,N-Diallyl-N',N'-diethyl-N'',N''-distearylguanidinium-tetraphenylborat (8j)

11.05 g (15 mmol) rohes *N,N-Diallyl-N',N'-diethyl-N'',N''-distearylguanidiniumchlorid* (**8h**) (Produkt vor dem Anionentausch mit NaBF_4 , vgl. vorstehende Vorschrift) werden in 20 mL siedendem Acetonitril gelöst. Dazu gibt man eine siedende Lösung von 6.16 g (18 mmol) Natriumtetraphenylborat in 30 mL Acetonitril, wobei Natriumchlorid ausfällt. Nach zweistündigem Erhitzen auf 50–55 °C wird das Reaktionsgemisch heiß filtriert, dann am Rotationsverdampfer eingeengt, mit 100 mL Diethylether versetzt und schließlich über Kieselgel filtriert. Die erhaltene Lösung wird im Vakuum eingeengt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält **8j** als ein zähes, leicht gelbes Öl, n_{D}^{20} = 1.5398. Ausbeute: 11.92 g (78%). – IR (ATR): ν = 1580, 1527 ($\text{C}=\text{N}^+$), 1463, 1434 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.85–0.94 (m, 12H, CH_3), 1.14–1.49 (jm, 64H, CH_2), 2.71–2.93 (m, 8H, NCH_2), 3.32–3.47 (m, 4H, NCH_2), 5.21–5.45 (m, 6H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, 6.87–7.05, 7.39–7.41 (je m, 20H, Ar). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 11.95, 11.98 (CH_3), 22.69, 26.81, 26.88, 27.49, 27.53, 29.13, 29.37, 29.47, 29.51, 29.55, 29.62, 29.67, 29.71, 31.93 (CH_2), 43.93, 44.23, 49.69, 49.93, 52.36, 51.44 (NCH_2), 121.67, 122.82, 122.89, 125.43, 125.46, 129.42, 129.51, 136.26 (Ar), 163.57 (C^+), 163.84, 163.96, 164.35. – $\text{C}_{71}\text{H}_{114}\text{BN}_3$ (1020.47): ber. C 83.56, H 11.26, N 4.12; gef. C 83.35, H 10.90, N 4.32.

N,N-Diethyl-N',N'-dioctadecyl-N'',N''-dipropylguanidiniumtetrafluoroborat (8l)

7.66 g (30 mmol) *N,N-Diethyl-N',N'-dipropyl-chlorformamidiniumchlorid* (**6d**) werden in 100 mL Chloroform gelöst, dann zuerst mit 6.10 g (60 mmol) Triethylamin und anschließend mit 12.02 g (23 mmol) Dioctadecylamin versetzt. Nach 24-stündigem Röhren bei 60–65 °C und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung mit 2 × 20 mL Wasser versetzt, 30 min gerührt und dann jeweils die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wird über Kieselgel 60 getrocknet und das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum abdestilliert. Nach dreimaligem Aufnehmen des Rohprodukts in jeweils 100 mL Aceton und anschließendem Filtrieren und Eindampfen erhält man 13.51 g rohes *N,N-Diethyl-N',N'-dioctadecyl-N'',N''-dipropylguanidiniumchlorid* (**8k**). Das Rohprodukt wird in 100 mL Aceton gelöst und mit 4.00 g (36 mmol) Natriumtetrafluoroborat versetzt sowie 14 h bei 50–55 °C gerührt. Der farblose Niederschlag wird abgetrennt, das Filtrat im Rotationsverdampfer einge-

engt, der Rückstand in 150 mL Methylenechlorid aufgenommen und zweimal mit 30 mL Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Kieselgel 60 getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhält **8l** als farblosen Feststoff. Ausbeute: 12.03 g (66%). – Schmp. 29–30 °C. – IR (ATR): $\nu = 1534$ ($\text{C}=\text{N}^+$), 1466, 1441, 1048 (BF_4^-) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, 6H, $J = 6.9$ Hz, Octadecyl-Me), 0.93 (t, 6H, $J = 6.9$ Hz, Propyl-Me), 1.10–1.32, 1.35–1.50, 1.61–1.83 (je m, 74H, CH_2), 2.95–3.42 (m, 12H, je NCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.24$, 11.30, 12.74, 12.80, 14.13 (je CH_3), 20.85, 20.91, 22.70, 26.85, 26.93, 27.35, 27.43, 29.20, 29.23, 29.37, 29.53, 29.56, 29.64, 29.67, 29.72, 31.79, 31.94 (je CH_2), 43.84, 43.89, 49.58, 49.64, 51.31, 51.33 (je NCH_2), 163.98 (C^+). – $\text{C}_{47}\text{H}_{98}\text{BF}_4\text{N}_3$ (792.11): ber. C 71.27, H 12.47, N 5.30; gef. C 71.11, H 12.53, N 5.53.

N,N-Diethyl-N',N'-dipropyl-N'',N''-distearylguanidiniumtetraphenylborat (8m)

11.11 g (15 mmol) rohes *N,N*-Diethyl-*N',N'*-dipropyl-*N'',N''*-distearylguanidiniumchlorid **8k** (Produkt vor dem Anionentausch mit NaBF_4 , vgl. vorstehende Vorschrift) werden in 20 mL siedendem Acetonitril gelöst. Dazu gibt man eine siedende Lösung von 6.16 g (18 mmol) Natriumtetraphenylborat in 30 mL Acetonitril, wobei Natriumchlorid ausfällt. Nach zweistündigem Erhitzen auf 50–55 °C wird das Reaktionsgemisch heiß filtriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer eingeengt, mit 100 mL Diethylether versetzt und schließlich über Kieselgel filtriert. Die erhaltene Lösung wird im Vakuum eingeengt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält **8m** als ein zähes, leicht gelbes Öl, $n_D^{20} = 1.5335$. Ausbeute: 12.14 g (79%). – IR (ATR): $\nu = 1579$, 1532 ($\text{C}=\text{N}^+$), 1463, 1434 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.79$ –0.82, 0.85–0.89, 0.92–0.95 (je m, 18H, CH_3), 1.15–1.22, 1.26–1.33, 1.49–1.55 (je m, 68H, CH_2), 2.62–2.78, 2.86–2.97 (je m, je 12H, NCH_2), 6.88–7.05, 7.38–7.41 (je m, 20H, Ar). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.22$, 11.32, 12.78, 12.81, 14.14 (je CH_3), 20.74, 20.85, 22.70, 26.79, 26.89, 27.31, 27.44, 29.14, 29.18, 29.37, 29.50, 29.54, 29.62, 29.67, 29.71, 31.93 (je CH_2), 43.78, 43.84, 49.53, 49.57, 51.19, 51.23 (NCH_2), 121.64, 125.37, 125.39, 125.41, 125.43, 136.25 (Ar), 163.50 (CN_3), 163.55, 163.94, 164.34, 164.73. – $\text{C}_{71}\text{H}_{118}\text{BN}_3$ (1024.53): ber. C 83.23, H 11.61, N 4.10; gef. C 82.99, H 11.55, N 4.20.

*Pentasubstituierte Guanidine 9 aus Gemischen von Triethylamin-hydrochlorid und *N,N,N',N',N''-Pentaalkylguanidiniumchloriden 7*.*

– Allgemeine Vorschrift

Das vom Lösungsmittel befreite Reaktionsgemisch, bestehend aus dem entsprechenden Guanidiniumhydrochlorid **7** (ca. 0.4 mol) und Triethylamin-hydrochlorid, wird mit 80 mL Wasser versetzt und mit 250 mL Diethylether

überschichtet. Diesem Gemisch setzt man unter kräftigem Röhren bei 20 °C 80 g (2.0 mol) NaOH in 150 mL Wasser zu. Nach 30 min wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit je 200 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die erhaltene Lösung wird am Rotationsverdampfer eingeengt und anschließend über eine 30 cm Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Die so erhaltenen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Spektroskopische Daten ausgewählter Verbindungen

*N,N-Dimethyl-*N',N'*-dipropyl-*N'',N''*-(4-methylphenyl)-guanidin (9i)*

IR (ATR): $\nu = 1574$ ($\text{C}=\text{N}$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85$ (t, $J = 7.25$ Hz, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.46–1.56 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.26 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 2.61 (bs, 6H, NCH_3), 2.92–3.12 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.59–6.62 (m, 2H, Ar), 6.93–7.01 (m, 2H, Ar). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.59$ (CH_3), 20.91 (CH_2), 20.73 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 39.98 (NCH_3), 50.64 (NCH_2), 121.33, 128.13, 129.29, 149.48 (Ar), 159.14 ($\text{C}=\text{N}$).

*N-Butyl-*N',N'*-diethyl-*N'',N''*-dipropylguanidin (9j)*

IR (ATR): $\nu = 1609$ ($\text{C}=\text{N}$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.82$ –0.86 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.88–0.92 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.00–1.05 (m, 6H, CH_2CH_3), 1.32–1.35 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.42–1.51 (m, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.90–2.93 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.01–3.13 (m, 8H, NCH_2CH_3 , $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.49$, 11.62, 12.96, 13.63, 14.14, 14.22 (alle CH_3), 20.74, 20.82, 20.91, 21.74 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 35.04, 35.17 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 41.64, 42.56, 49.50, 49.61, 49.72, 51.10 (alle NCH_2), 158.19, 158.6 (2× $\text{C}=\text{N}$).

*N,N-Diethyl-*N',N'*-dipropyl-*N''*-pentylguanidin (9k)*

IR (ATR): $\nu = 1608$ ($\text{C}=\text{N}^+$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.82$ –0.85 (m, 6H, CH_3), 0.87–0.91 (m, 3H, CH_3), 1.00–1.04 (m, 6H, CH_3), 1.27–1.34 (m, 4H, CH_2), 1.41–1.55 (m, 6H, CH_2), 2.90–2.93 (m, 2H, NCH_3), 3.01–3.14 (m, 8H, NCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.49$, 11.62, 12.96, 13.62, 14.24 (CH_3), 20.90, 20.92, 21.72, 22.71, 22.77, 29.44, 29.99, 32.50, 32.61 (CH_2), 4.61, 42.50, 49.45, 49.92, 50.05, 51.05 (NCH_2), 158.17, 158.69 ($^+ \text{C}=\text{N}$).

*N,N-Diethyl-*N',N'*-dipropyl-*N''*-hexylguanidin (9l)*

IR (ATR): $\nu = 2956$, 2986, 2855, 1613 ($\text{C}=\text{N}$) cm^{-1} .

*N-(4-Chlorphenyl)-*N',N'*-diethyl-*N'',N''*-dipropylguanidin (9m)*

IR (ATR): $\nu = 1565$ ($\text{C}=\text{N}$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85$ (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.03 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.42–1.56 (m,

4 H, NCH₂CH₂CH₃), 2.71–3.30 (m, 8 H, NCH₂CH₃, NCH₂CH₂CH₃), 6.65–6.68 (m, 2 H, Ar), 7.10–7.14 (m, 2 H, Ar). – ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 11.56 (CH₂CH₂CH₃), 12.72 (CH₂CH₃), 21.00 (NCH₂CH₂CH₃), 42.67 (NCH₂CH₃), 50.74 (NCH₂CCH₂H₃), 122.41, 124.56, 128.61, 150.94 (Ar), 158.34 (C=N).

N,N-Diallyl-N'-diethyl-N''-octyl-guanidin (9o)

IR (KBr): ν = 1615 (C=N) cm⁻¹. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.85–0.90 (m, 3H, *n*-Octyl-CH₃), 1.03 (t, 6H, J = 7.1 Hz, NCH₂CH₃), 1.27 (breites s, 10H, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.51 (breites s, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.01–3.16 (m, 6H, NCH₂CH₃, =NCH₂), 3.55–3.57, 3.70–3.72 (je m, 4H, NCH₂CH=CH₂), 5.06–5.16 (m, 4H, NCH₂CH=CH₂), 5.61–5.85 (m, 2H, NCH₂CH=CH₂). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 12.97, 13.75, 14.15 (CH₃), 22.73, 27.64, 29.43, 29.61, 31.95, 32.78, 41.61, 42.73, 49.95, 50.05, 51.31 (CH₂), 116.38, 117.38 (CH=CH₂), 135.13, 135.67 (CH=CH₂), 157.75, 158.05 (C=N).

N,N-Diethyl-N'-isobutyl-aminocarbimidoyl-morpholin (9t)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (d, J = 6.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.02 (t, J = 7 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.70–1.83 (m, 1H, CH₂CH(CH₃)₂), 2.41 (d, J = 6.4 Hz, 2H, *n*-CH₂), 2.97–3.12 (m, 8H, NCH₂), 3.64–3.70 (m, 4H, OCH₂). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 13.16, 13.89, 20.80, 20.89 (CH₃), 30.96 (CH(CH₃)₂), 41.94, 42.71 (NCH₂CH₃), 48.12, 48.37 (NCH₂CH₂O), 57.77, 57.96 (NCH₂CH(CH₃)₂), 67.13 (OCH₂), 157.39, 158.40 (C=N).

N-Cyclohexyl-N-methyl-N',N'-diethyl-N''-hexylguanidin (9u)

IR (KBr): ν = 1607 (C=N) cm⁻¹. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.85–0.90 (m, 3H, (CH₂)₅CH₃), 0.99–1.82 (m, 24H, NCH₂(CH₂)₄CH₃, NCH₂CH₃, Cyclohexyl-CH₂), 2.62 (m, 3H, NCH₃), 2.98–3.34 (m, 7H, Cyclohexyl-CH, NCH₂CH₃, =NCH₂). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 13.16, 13.65, 14.13 (CH₃), 22.78, 25.90, 25.95, 26.20, 26.42, 27.28, 27.39, 30.29, (CH₂), 30.66 (NCH₃), 30.95, 31.91, 31.95 (CH₂), 32.17 (NCH₃), 32.80, 32.91, 41.90, 42.77, 49.81, 49.96 (CH₂), 57.54, 57.95 (NCH), 159.06, 159.26 (C=N).

N-Cyclohexyl-N-methyl-N',N'-diethyl-N''-octylguanidin (9v)

IR (ATR): ν = 1612 (C=N) cm⁻¹. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.85–0.90 (m, 3H, *n*-Octyl-CH₃), 0.99–1.82 (m, 28H, NCH₂(CH₂)₆CH₃, NCH₂CH₃, Cyclohexyl-CH₂), 2.62 (m, 3H, NCH₃), 2.97–3.28 (m, 7H, Cyclohexyl-CH,

NCH₂CH₃, =NCH₂). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 13.15, 13.65, 14.15 (CH₃), 22.73, 25.89, 25.94, 26.20, 26.42, 27.60, 27.69, 29.46, 29.63, 30.28 (CH₂), 30.65 (NCH₃), 30.94, 31.96 (CH₂), 32.14 (NCH₃), 32.83, 32.93, 41.86, 42.74, 49.81, 49.96 (CH₂), 57.53, 57.92 (NCH), 159.08, 159.27 (C=N).

N,N-Dibutyl-N'-hexyl-N'',N''-dipropylguanidin (9w)

IR (KBr): ν = 1609 (C=N) cm⁻¹. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.80–0.92 (m, 15H, (CH₂)₃CH₃, (CH₂)₂CH₃, (CH₂)₅CH₃), 1.18–1.54 (m, 20H, NCH₂(CH₂)₄CH₃, NCH₂(CH₂)₂CH₃, NCH₂CH₂CH₃), 2.88–3.12 (m, 10H, NCH₂CH₃, NCH₂CH₂CH₃, =NCH₂). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 11.49, 11.62, 13.99, 14.04, 14.13 (CH₃), 20.25, 20.43, 20.84, 21.71, 22.82, 27.38, 27.41, 29.83, 30.65, 31.96, 31.99, 32.85 (CH₂), 47.47, 48.69, 49.61, 50.00, 50.99 (NCH₂), 158.67 (C=N).

N,N-Dibutyl-N'-octyl-N'',N''-dipropylguanidin (9x)

IR (KBr): ν = 1609 (C=N) cm⁻¹. – ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.81–0.91 (m, 15H, *n*-Butyl-CH₃, *n*-Propyl-CH₃, *n*-Octyl-CH₃], 1.21–1.51 (m, 24H, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃, NCH₂CH₂CH₂CH₃, NCH₂CH₂CH₃), 2.90–3.11 (m, 10H, NCH₂CH₃, NCH₂CH₂CH₃, =N-CH₂). – ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 11.49, 11.61, 13.99, 14.04, 14.15 (CH₃), 20.19, 20.36, 20.77, 21.33, 22.70, 27.62, 29.43, 29.61, 29.76, 30.56, 31.91, 32.79 (CH₂), 47.40, 48.62, 49.54, 49.90, 50.90 (NCH₂), 158.74 (C=N).

N,N,N',N'-Tetrabutyl-N''-propylguanidin (9y)

IR (ATR): ν = 2955, 2926, 2860, 1610 (C=N), 1462, 1212, 1100, 631, 544, 535, 530 cm⁻¹. – ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.89, 0.90 (t, J = 7.40 Hz, 15H, CH₃), 1.26 (sext, 8H, CH₂), 1.42 (m, 8H, CH₂), 1.54 (m, 2H, CH₂), 2.94 (m, 4H, CH₂), 3.06 (m, 6H, CH₂). – ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 10.68, 12.46, 12.52 (CH₃), 18.74, 18.79, 18.92, 24.44, 28.33, 29.15, 28.68, 45.96, 46.54, 47.19, 50.38 (CH₂), 157.37 (C=N).

N,N,N',N'-Tetrabutyl-N''-isopropylguanidin (9z)

IR (ATR): ν = 2956, 2928, 2860, 1607 (C=N), 1462, 1373, 1356, 1211, 731, 661, 625 cm⁻¹. – ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (q, J = 7.40 Hz, 6H, CH₃), 0.90 (q, J = 7.25 Hz, 6H, CH₃), 1.08 (bs, 6H, CH₃), 1.22–1.29 (m, 8H, CH₂), 1.41–1.48 (m, 8H, CH₂), 2.94 (m, 4H, CH₂), 3.06 (bm, m, 4H, CH₂), 3.10 (m, 0.5H, CH₂), 3.53 (sept, J = 6.15 Hz, 0.5H, CH). – ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 12.09, 13.87, 13.94 (CH₃), 20.14, 20.33 (CH₂), 25.85 (CH), 29.73, 30.56 (CH₂), 47.36, 48.60, 51.80 (CH₂), 158.77 (C=N).

N,N,N',N',N'',N''-Pentabutylguanidin (9aa)

IR (ATR): $\nu = 2955, 2927, 2860, 1609$ (C=N), 1459, 1375, 1286, 1210, 1108, 731 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.89$ (2t, jeweils mit $J = 7.25$ Hz) und 0.90 (t, $J = 7.25$, 15H, 5 \times CH_3), 1.25 (dq, $J = 7.4$ Hz, 8H, 4 \times CH_2CH_3), 1.34–1.50 (m, 12H, 6 \times CH_2), 2.95–3.09 (m, 10H, 5 \times CH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.96, 14.01, 14.19$ (alle CH_3), 20.23, 20.41, 20.75, 29.83, 30.68, 35.15, 47.5, 48.72, 49.71 (alle CH_2), 158.7 (C=N).

N,N,N',N'-Tetrabutyl-N''-[6-(N,N,N',N'-tetrabutylguanidino)hexyl]guanidin (9ab)

IR (ATR): $\nu = 2956, 2926, 2859, 1608$ (C=N), 1460, 1212, 1098, 730, 648, 620 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.89$ (m, 24H, CH_3), 1.25, 1.41 (je m, 40H, CH_2), 2.94, 3.05 (je m, 20H, CH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.89, 14.03$ (CH_3), 20.24, 20.42, 27.98, 29.82, 30.17, 30.66, 33.19, 47.47, 48.03, 48.67, 50.15 (CH_2), 158.63 (C=N).

N,N,N',N',N'',N''-Methyl-pentaalkylguanidiniumiodide 10 – Typische Vorschrift

Es werden 4.3 g (30 mmol) Methyliodid zu einer Lösung aus 7.35 g (20 mmol) *N,N*-Dibutyl-*N'*-octyl-*N''*,*N''*-dipropylguanidin (**9x**) in 10 mL Acetonitril getropft, dann 15 h bei 40 °C gerührt und nach dem Abkühlen die flüchtigen Bestandteile unter reduziertem Druck entfernt. Man erhält ein leicht gelbliches, sehr zähes Öl, das beim Aufbewahren bei –80 °C nicht erstarrt. Ausbeute: 9.29 g (100 %) **10k**.

*Spektroskopische Daten der Guanidiniumsalze 10**N,N,N',N',N'',N''-Pentamethyl-N''-propylguanidiniumiodid (10a)*

IR (ATR): $\nu = 1580$ (C=N $^+$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.96$ (t, $J = 7$ Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.21–1.73 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.06–3.25 (m, 15H, NMe), 3.33–3.49 (m, 2H, NCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.27$ ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 21.01 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 39.11, 41.09, 46.62 (NCH₃), 54.66 (NCH₂), 163.46 (CN₃).

N-Butyl-N,N',N',N'',N''-pentamethylguanidiniumiodid (10b)

IR (ATR): $\nu = 1598$ (Schulter, 1577 (C=N $^+$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.95$ (t, $J = 7$ Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.191–1.41 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.58–1.66 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.06–3.13 (m, 15H, NMe), 3.22–3.38 (m, 2H, NCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.77$ ($\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 19.95, 29.65, 39.11 (CH_2), 41.05, 41.56 (NMe), 52.73 (NCH₂), 163.36 (CN₃).

N,N,N',N',N'',N''-Pentamethyl-N''-pentylguanidiniumiodid (10c)

IR (ATR): $\nu = 1577$ (C=N $^+$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.91$ (t, $J = 7$ Hz, 3H, $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 1.31–1.43 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.58–1.61 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$), 3.06–3.38 (m, 17H, NMe, NCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.95$ ($\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 22.31, 27.37, 28.81 (CH_2), 39.22, 41.76 (NMe₂), 53.04 (NCH₂), 163.46 (CN₃).

N-Hexyl-N,N',N',N'',N''-pentamethylguanidiniumiodid (10d)

IR (ATR): $\nu = 1598$ (Schulter, 1577 (C=N $^+$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.89$ (t, $J = 7$ Hz, 3H, $\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.30 (bs, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.60–1.71 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 3.07–3.35 (m, 17H, NMe, NCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.99$ ($\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 22.48, 26.40, 27.66, 31.35 (CH_2), 39.29, 41.27, 41.86 (NMe), 53.07 (NCH₂), 163.50 (CN₃).

N,N-Diethyl-N'-methyl-N''-pentyl-N'',N''-dipropylguanidiniumiodid (10e)

IR (ATR): $\nu = 1534$ (C=N $^+$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ –1.01 (m, 9H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, 1.21–1.37 (m, 10H, NCH_2CH_3 , $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.48–1.60 (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.76–1.78 (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 3.03–3.48 (m, 10H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, NCH_2CH_3 , $\text{NCH}_2\text{C}_4\text{H}_9$), 3.10 (s, 3H, NCH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.39, 11.53, 12.99, 13.58, 13.93$ (CH_3), 21.00, 21.33, 22.51, 26.58, 27.27, 31.30 (CH_2), 39.70 (NCH₃), 44.25, 51.62, 51.72, 53.20, 53.28 (CH_2), 163.84 (CN₃).

N,N-Diethyl-N'-hexyl-N'-methyl-N'',N''-dipropylguanidiniumiodid (10f)

IR (ATR): $\nu = 1534$ (C=N $^+$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.86$ –1.02 (m, 9H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, 1.21–1.34 (m, 12H, NCH_2CH_3 , $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.45–1.77 (m, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 2.98–3.46 (m, 10H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, NCH_2CH_3 , $\text{NCH}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$), 3.11 (s, 3H, NCH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.39, 11.53, 12.99, 13.58, 13.93$ (CH_3), 21.00, 21.33, 22.51, 26.58, 27.27, 31.30 (CH_2), 39.70 (NCH₃), 44.25, 51.62, 51.72, 53.20, 53.28 (CH_2), 163.84 (CN₃).

N,N-Diethyl-N'-methyl-N''-octyl-N'',N''-dipropylguanidiniumiodid (10g)

IR (ATR): $\nu = 1534$ (C=N $^+$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85$ –1.01 (m, 9H, $\text{NC}_7\text{H}_{14}\text{CH}_3$, $\text{NC}_2\text{H}_4\text{CH}_3$), 1.21–1.29 (m, 16H, NCH_2CH_3 ,

$\text{NC}_2\text{H}_4(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, 1.47–1.58 (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.73–1.81 (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.03–3.50 (m, 10H, NCH_2), 3.10 (m, 3H, NCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 11.31, 11.40, 11.47, 11.53, 13.06, 13.22, 13.29, 13.60, 14.07 (CH_3), 21.03, 21.33, 22.57, 26.81, 26.88, 27.28, 27.45, 29.12, 31.68, 39.26, 39.53, 43.74, 44.27, 44.44, 44.51, 51.15, 51.62, 51.69, 51.83, 53.17, 53.25 (CH_2), 163.77 (CN_3).

N,N-Diethyl-N'-methyl-N'',N''-tripentylguanidiniumiodid (10h)

IR (ATR): ν = 1534 ($\text{C}=\text{N}^+$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.86–0.94 (m, 9H, $\text{NC}_4\text{H}_8\text{CH}_3$), 1.20–1.39 (m, 18H, NCH_2CH_3 , $\text{NC}_2\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.42–1.62 (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$), 1.71–1.76 (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$), 3.09–3.61 (m, 10H, NCH_2), 3.09 (s, 3H, NCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 13.07, 13.28, 13.41, 13.58, 13.87, (CH_3), 22.14, 26.33, 27.40, 27.68, 28.71, 29.09, 31.21, 39.60, 43.75, 44.21, 44.57, 49.41, 49.98, 51.26, (CH_2), 163.55 (CN_3).

N,N-Diethyl-N'-hexyl-N'-methyl-N'',N''-dipentylguanidiniumiodid (10i)

IR (ATR): ν = 1534 ($\text{C}=\text{N}^+$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.86–0.94 (m, 9H, $\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$, $\text{NC}_4\text{H}_8\text{CH}_3$), 1.21–1.39 (m, 20H, NCH_2CH_3 , $\text{NC}_2\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $\text{NC}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.41–1.63 (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$), 1.71–1.76 (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$), 3.06–3.62 (m, 10H, NCH_2), 3.10 (s, 3H, NCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 13.09, 13.24, 13.35, 13.60, 13.95, (CH_3), 22.28, 22.51, 26.54, 27.31, 27.50, 27.65, 28.78, 29.00, 31.30, 39.27, 39.55, 43.80, 44.24, 44.37, 44.55, 49.44, 49.95, 50.06, 53.20, 53.27 (CH_2), 163.70 (CN_3).

N,N-Diethyl-N'-methyl-N'-octyl-N'',N''-dipentylguanidiniumiodid (10j)

IR (ATR): ν = 1534 ($\text{C}=\text{N}^+$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.85–0.94 (m, 9H, $\text{NC}_7\text{H}_{14}\text{CH}_3$, $\text{NC}_4\text{H}_8\text{CH}_3$), 1.21–1.27 (m, 24H, NCH_2CH_3 , $\text{NC}_2\text{H}_4(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, $\text{NC}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.30–1.37 (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$), 1.47–1.80 (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$), 3.06–3.62 (m, 13H, NCH_3 , NCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 13.05, 13.36, 13.60, 13.98, 14.06 (CH_3), 22.31, 22.60, 26.89, 26.93, 27.35, 27.55, 27.65, 28.78, 29.03, 29.18, 31.70, 31.72, 39.38, 39.70, 43.75, 44.22, 49.38, 49.95, 53.20, 53.29 (CH_2), 163.80 (CN_3).

N,N-Dibutyl-N'-methyl-N'-octyl-N'',N''-dipropylguanidiniumiodid (10k)

IR (KBr): ν = 1540 ($\text{C}=\text{N}^+$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.81–1.01 (m, 15H, *n*-Butyl-

CH_3 , *n*-Propyl- CH_3 , *n*-Octyl- CH_3), 1.22–1.89 (m, 24H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, = N-CH_2), 3.11 (s, 3H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 11.33, 11.44, 11.45, 11.48, 13.72, 13.77, 13.79, 13.84, 14.06 (CH_3), 19.97, 20.04, 20.12, 20.19, 20.94, 21.05, 21.09, 21.39, 22.58, 26.84, 26.85, 27.06, 27.36, 27.41, 29.03, 29.12, 29.16, 29.46, 29.61, 29.73, 31.68, 31.74 (CH_2), 39.45, 39.50 (NCH_3), 49.16, 49.74, 49.82, 49.86, 51.00, 51.16, 51.54, 51.67, 51.73, 51.96, 53.28 (NCH_2), 163.92, 163.94 (N_3C^+). – $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{IN}_3$ (509.59): ber. C 56.57, H 10.29, N 8.27, I 24.90; gef. C 56.60, H 10.35, N 8.27, I 25.01.

N-Allyl-N',N'',N'',N''-tetramethyl-N-(p-nitrophenyl)-guanidiniumchlorid (11a)

23.6 g (0.10 mol) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*N*-(*p*-nitrophenyl)-guanidin werden mit 15.2 g (0.20 mol) Allylchlorid in 20 mL trockenem Acetonitril 7 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand mehrmals mit absol. Ether digeriert. Der Feststoff wird abgetrennt und mit Ether gewaschen. Ausb. 6.8 g **11a**, gelber Feststoff. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.88 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.49–4.51 (m, 2H, CH_2), 5.36–5.44 (m, 2H, CH_2), 5.90–6.02 (m, 1H, CH), 7.32–7.34 (m, 2H, C_6H_5), 8.32–8.34 (m, 2H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 40.8 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 53.2 (CH_2), 113.8 (CH_2), 120.4–121.5 (C_6H_5), 125.8–126.8 (C_6H_5), 131.0 (C_6H_5), 144.2 (CH), 147.4 (C_6H_5), 161.8 (N_3C^+).

N-Allyl-N-(4-chlorophenyl)-N',N'-diethyl-N'',N''-dipropylguanidiniumchlorid (11c)

61.98 g (0.2 mol) *N*-(4-Chlorophenyl)-*N',N'*-diethyl-*N'',N''*-dipropylguanidin (**9m**) werden in 76.53 g (1.00 mol) Allylchlorid 7 d unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingeengt, mit 4 × 100 mL *n*-Pantan gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet. Man erhält **11c** als farblosen, sehr hygroskopischen Feststoff. Ausbeute: 52.56 g (68%). – Schmp. 101–102 °C. – IR (ATR): ν = 1582, 1554 ($\text{C}=\text{N}^+$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.86–1.01 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.09–1.26 (m, 6H, CH_2CH_3), 1.45–1.88 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.71–3.56 (m, 8H, NCH_2CH_3 , $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.20–5.00 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$), 5.28–5.40 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$), 5.74–5.82 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$), 7.29–7.32 (m, 2H, Ar), 7.41–7.44 (m, 2H, Ar). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 11.50 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 12.94 (CH_2CH_3), 20.16, 20.95 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 44.04, 45.31 (NCH_2CH_3), 51.55, 52.74 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{H}_3$), 55.65 ($\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$), 122.37 ($\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$), 122.33, 125.21, 130.18, 132.58, 139.49 (Ar), 130.58 ($\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$), 162.75 (N_3C^+). –

$C_{20}H_{33}Cl_2N_3 \cdot 0.21H_2O$ (390.23): ber. C 61.56, H 8.63, Cl 18.17, N 10.77; gef. C 61.51, H 8.71, Cl 18.30, N 10.74.

N-Allyl-N-butyl-N',N'-diethyl-N'',N''-dipropylguanidiniumchlorid (11d)

51.09 g (0.2 mol) *N*-Butyl-*N'*,*N'*-diethyl-*N''*,*N''*-dipropylguanidin (**9j**) werden in 76.53 g (1.00 mol) Allylchlorid 7 d unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch im Rotationsverdampfer eingeengt, mit 3 × 100 mL *n*-Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält **11d** als farbloses Öl. Ausbeute: 45.81 g (69 %), $n_D^{20} = 1.4891$. – IR (ATR): $\nu = 1529$ ($C=N^+$) cm^{-1} . – 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.84$ –1.03 (m, 9H, $CH_2CH_2CH_3$, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.19–1.89 (m, 14H, CH_2CH_3 , $NCH_2CH_2CH_3$, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 3.00–3.54, 3.81–3.97 (je m, 12H, NCH_2), 5.38–5.48 (m, 2H, $NCH_2CH=CH_2$), 5.73–5.88 (m, 1H, $NCH_2CH=CH_2$). – ^{13}C -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 11.36$, 11.38, 11.43, 11.48, 13.06, 13.09, 13.19, 13.21, 13.64, 13.70 (alle CH_3), 20.01, 20.96, 21.02, 21.07, 21.09 ($NCH_2CH_2CH_2CH_3$, $NCH_2CH_2CH_3$), 29.30, 29.44 ($NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 44.15, 44.25, 44.35, 49.41, 49.69, 51.52, 51.59, 51.66, 51.71, 52.88, 52.95 (NCH_2), 122.27, 122.39 ($NCH_2CH=CH_2$), 130.34, 130.39 ($NCH_2CH=CH_2$), 163.72, 163.79 (N_3C^+). – $C_{18}H_{38}ClN_3$ (331.96): ber. C 65.12, H 11.54, Cl 10.68, N 12.66; gef. C 65.10, H 11.61, Cl 10.85, N 12.71.

N-Benzyl-N',N'-dimethyl-N-(4-methylphenyl)-N'',N''-dipropylguanidiniumchlorid (11f)

26.14 g (0.1 mol) *N,N*-Dimethyl-*N'*-(4-methylphenyl)-*N''*,*N''*-dipropylguanidin (**9i**) werden in 100 mL Acetonitril vorgelegt und mit 12.66 g (0.1 mol) Benzylchlorid versetzt. Anschließend wird zuerst 24 h bei Raumtemperatur und dann 5 d unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand im Rotationsverdampfer eingeengt und mit 3 × 100 mL *n*-Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man **11f** als farbloses, stark hygroskopisches Öl. Ausbeute: 12.56 g (32 %), $n_D^{20} = 1.5662$. – IR (ATR): $\nu = 1593$ ($C=N^+$), 1578 ($C=N^+$) cm^{-1} . – 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.80$ –1.04 (m, 6H, $CH_2CH_2CH_3$), 1.31–1.70 (m, 4H, $NCH_2CH_2CH_3$), 2.34 (s, 3H, $C_6H_4-CH_3$), 3.05 (s, 6H, NCH_3), 2.85–3.56 (m, 4H, $NCH_2CH_2CH_3$), 4.82–5.15 (m, 2H, $CH_2-C_6H_5$), 6.91–7.03 (m, 2H, Ar), 7.15–7.42 (m, 7H, Ar). – ^{13}C -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 11.27$ (CH_3), 19.69 (CH_2), 20.90 ($C_6H_4-CH_3$), 41.12, 41.85 (NCH_3), 50.90, 51.93 (NCH_2), 56.78 ($CH_2-C_6H_5$), 118.47, 122.89, 127.51, 128.55, 128.91, 129.35, 130.90, 135.27, 137.18, 139.79 (alle $C_{\text{arom.}}$), 162.39 ($C=N^+$). – $C_{23}H_{34}ClN_3$ · 1.7 H_2O (418.61): ber. C 66.00, H 9.01, Cl 8.47, N 10.04; gef. C 66.02, H 8.95, Cl 8.71, N 10.03.

N-Benzyl-N-butyl-N',N'-diethyl-N'',N''-dipropylguanidiniumchlorid (11g)

38.32 g (0.15 mol) *N*-Butyl-*N'*,*N'*-diethyl-*N''*,*N''*-dipropylguanidin (**9j**) werden in 150 mL Acetonitril vorgelegt und mit 18.99 g (0.15 mol) Benzylchlorid versetzt. Anschließend wird zuerst 24 h bei Raumtemperatur und dann 5 d unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand im Rotationsverdampfer eingeengt und mit 3 × 100 mL *n*-Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man **11g** als farbloses, stark hygroskopisches Öl. Ausbeute: 36.67 g (64 %), $n_D^{20} = 1.5360$. – IR (ATR): $\nu = 1530$ ($C=N^+$) cm^{-1} . – 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.88$ –1.01 (m, 9H, $CH_2CH_2CH_3$, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.27–1.61, 1.72–1.98 (je m, 14H, CH_2CH_3 , $NCH_2CH_2CH_3$, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 2.75–3.66 (m, 10H, NCH_2), 4.32–4.50 (m, 2H, $CH_2C_6H_5$), 7.18–7.22 (m, 2H, Ar), 7.34–7.48 (m, 3H, Ar). – ^{13}C -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 11.10$, 11.42, 11.69, 13.04, 13.12, 13.17, 13.61, 13.67 (CH_3), 19.99, 20.80, 20.95, 21.06, 21.37 ($NCH_2CH_2CH_2CH_3$, $NCH_2CH_2CH_3$), 29.28, 29.45 ($NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 43.63, 44.14, 44.37, 44.46, 49.38, 49.54, 50.86, 51.42, 51.66, 51.70, 53.86, 53.93 (NCH_2), 128.48, 128.54, 129.22, 129.23, 129.41, 129.49, 133.51, 133.74 (alle $C_{\text{arom.}}$), 163.49, 163.66 (N_3C^+). – $C_{22}H_{40}ClN_3$ · 0.45 H_2O (390.21): ber. C 67.72, H 10.57, Cl 9.09, N 10.77; gef. C 67.84, H 10.54, Cl 9.11, N 10.77.

N,N',N''-Peralkylierte Guanidiniumbromide 12 aus N,N,N',N',N'',N''-Pentaalkylguanidinen 9 und Alkylbromiden – Allgemeine Vorschrift

Zu 20.0 mmol des Guanidins **9** in 20 mL Pentan tropft man unter Röhren 21.0 mmol des Alkylbromids, gelöst in 20 mL Pentan und erhitzt anschließend 5 h unter Rückfluss. Die Guanidiniumbromide scheiden sich zuweilen ölig ab, werden aber nach dem Abkühlen und Stehen lassen fest. Sie werden abgetrennt und dann in siedendem Ethylacetat gelöst und mit Pentan gefällt, erneut abgetrennt und im Vak. getrocknet. Die Reaktion kann auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden (**12c, d, e**, Umsetzungstemperatur 80–100 °C; **12e** wird aus Aceton umkristallisiert).

Allgemeine Vorschrift zur Alkylierung von N,N',N''-peralkylierten Guanidinen (9) mit Dimethylsulfat – N,N,N',N',N'',N''-Hexaalkylguanidiniummethysulfate 13

Zu 0.2 mol des Guanidins in 20 mL trockenem Pentan tropft man unter Röhren 25.2 g (0.20 mol) Dimethylsulfat, wobei das Pentan zum Sieden kommt. Nach beendetem Zugabe wird unter Röhren 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch trennt sich in zwei Phasen. Die untere ölige oder feste Phase wird abgetrennt und mit Pentan gewaschen. Die Produkte werden in wenig Ethylacetat gelöst und mit Ether

gefällt. Feste Produkte werden abgetrennt, flüssige Produkte werden im Scheidetrichter getrennt und getrocknet.

Spektroskopische Daten ausgewählter Salze 12, 13

N-Allyl-N',N'',N'',N''-tetrabutyl-N-propyl-guanidiniumbromid (12a)

IR (ATR): $\nu = 3074, 2956, 2931, 2908, 2870, 1642, 1531$ (CN), $1451, 1373\text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.96$ (m, 15H, CH_3), $1.20 - 1.55$ (m, 18H, CH_2), $1.68 - 1.92$ (m, 5H, CH_2), $2.93 - 3.04$ (m, 1H, NCH_2), $3.05 - 3.23$ (m, 4H, NCH_2), $3.27 - 3.46$ (m, 5H, NCH_2), 3.81 (dd, $^3J = 14.6\text{ Hz}, ^2J = 4.6\text{ Hz}$, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.01 (dd, $^3J = 14.5\text{ Hz}, ^2J = 8.1\text{ Hz}$, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), $5.40 - 5.52$ (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), $5.72 - 5.80$ (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.38, 13.72, 13.76, 13.77$ (CH_3), $20.07, 20.09, 20.12, 20.16, 20.88$ (CH_2), $29.55, 29.58, 29.67, 29.73$ (CH_2), $49.63, 49.68, 49.72, 49.76$ (NCH_2), $51.52, 52.93$ (NCH_2), $122.57, 130.22$ (Allyl), 163.92 (N_3C^+).

N-Allyl-N,N',N'',N'',N''-pentabutylguanidiniumbromid (12b)

IR (ATR): $\nu = 3074, 2957, 2932, 2871, 2858, 2738, 1673, 1642, 1531$ ($\text{C}=\text{N}^+$), $1450, 1374, 1313, 1233, 1109\text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.93 - 0.99$ (m, 15H, CH_3), $1.28 - 1.52$ (m, 14H, CH_2), $1.69 - 1.83$ (m, 6H, CH_2), $3.01 - 3.19, 3.28 - 3.45$ ($2 \times$ m, 10H, NCH_2), $3.79 - 3.85$ (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), $5.41 - 5.51$ (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), $5.73 - 5.83$ (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.72$ (CH_3), $20.04, 20.08, 20.12, 20.17$ (CH_2), $29.44, 29.61, 29.64, 29.66, 29.75$ (CH_2), $49.57, 49.65, 49.77$ (NCH_2), 52.95 (NCH_2), $122.56, 130.25$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 139.9 (N_3C^+).

N,N,N',N'',N''-Pentabutyl-N''-propylguanidiniumbromid (12c)

IR (ATR): $\nu = 2957, 2933, 2870, 1535$ (CN), $1451, 1313, 1301, 1233\text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.92 - 1.00$ (m, 18H, CH_3), $1.30 - 1.53$ (m, 16H, CH_2), $1.72 - 1.92$ (m, 6H, CH_2), $2.99 - 3.17, 3.32 - 3.44$ ($2 \times$ m, 12H, NCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.45, 13.73, 13.76$ (CH_3), $20.10, 21.06$ (CH_2), $29.56, 29.63, 29.66$ (CH_2), $49.58, 49.62, 49.65$ (NCH_2), 51.54 (NCH_2), 164.10 (N_3C^+).

N,N,N',N'',N''-Hexabutylguanidiniumbromid (12d)

IR (ATR): $\nu = 2958, 2953, 2858, 1535, 1451, 1313, 1301, 1232\text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.92 - 1.00$ (m, 18H, CH_3), $1.30 - 1.46$ (m, 18H, CH_2), $1.73 - 1.84$ (m, 6H, CH_2), $3.04 - 3.13$ (m, 6H, NCH_2), $3.33 - 3.41$ (m, 6H, NCH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.7$ (CH_3), 20.1 (CH_2), 29.6 (CH_2), 164.07 (N_3C^+).

N-Benzyl-N-[6-(N-benzyl-N',N'',N''-tetrabutylguanidino)hexyl]-N',N'',N''-tetrabutylguanidiniumdibromid (12e)

IR (ATR): $\nu = 2957, 2929, 2868, 1584, 1528, 1495, 1466, 1455, 1433, 1377, 1362\text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.94 - 1.04$ (m, 24H, CH_3), $1.17 - 2.19$ (m, 39H, CH_2), $2.83 - 3.67$ (m, 21H, CH_2), $4.25 - 4.35$ (m, 2H, Benzyl- CH_2), $4.90 - 5.17$ (m, 2H, Benzyl- CH_2), $7.30 - 7.37$ (m, 10H, Ar). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.71, 13.85, 13.94, 14.05$ (CH_3), $20.01, 20.10, 20.17, 20.24$ (CH_2), $26.39, 26.64, 27.46, 27.71$ (CH_2), $29.44, 29.51, 29.54, 29.56, 29.79, 30.01, 30.04$ (CH_2), $49.25, 49.29, 49.42, 49.49, 49.53, 49.87, 49.92, 50.20$ (NCH_2), $53.83, 53.93$ (NCH_2Ph), $128.73, 128.76, 128.88, 128.94, 129.21, 129.28, 134.26$ (C-Ar), $163.73, 163.80$ (N_3C^+).

N-Methyl-N',N'',N''-tetrabutyl-N-propylguanidinium-methylsulfat (13a)

IR (ATR): $\nu = 2957, 2932, 2872, 1535, 1251, 1224, 1018\text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.84 - 1.04$ (m, 15H, CH_3), $1.21 - 2.00$ (m, 18H, CH_2), 3.05 (s, 3H, NCH_3), $2.94 - 3.48$ (m, 10H, NCH_2), 3.71 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.80, 13.20, 13.24$ (CH_3), $19.35, 19.54, 19.60, 19.80, 20.20$ (CH_2), $29.10, 29.40, 29.27$ (CH_2), 37.91 (NCH_3), $48.50, 48.90, 49.10, 53.50$ (NCH_2), 54.20 (CH_3SO_4), 163.40 (N_3C^+).

N-Isopropyl-N-methyl-N',N'',N''-tetrapropylguanidiniummethylsulfat (13b)

IR (ATR): $\nu = 2957, 2933, 2872, 1531, 1252, 1226, 1019\text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.87 - 1.04$ (m, 12H, CH_3), $1.17 - 1.88$ (m, 22H, CH_3 , CH_2), 2.92 (s, 3H, NCH_3), $2.84 - 3.46$ (m, 8H, NCH_2), 3.71 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$), 3.76 (sept, $J = 6.8\text{ Hz}$, 1H, CH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.3$ (CH_3), $18.45, 19.60, 19.70, 19.80, 20.50$ (CH_2), $29.10, 29.14, 29.40$ (CH_2), 31.90 (CH_3), $48.40, 49.00, 52.90$ (NCH_2), 163.70 (N_3C^+).

N-Methyl-N,N',N'',N''-pentabutylguanidiniummethylsulfat (13c)

IR (ATR): $\nu = 2957, 2932, 2872, 1535, 1250, 1225, 1018\text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85 - 1.03$ (m, 15H, CH_3), $1.19 - 1.90$ (m, 20H, CH_2), $2.95 - 3.47$ (m, 10H, CH_2), 3.05 (s, 3H, NCH_3), 3.71 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.70$ (CH_3), $19.87, 20.03, 20.13$ (CH_2), $29.39, 29.58, 29.78$ (CH_2), 38.48 (NCH_2), $48.97, 49.47, 49.54$ (NCH_2), 52.80 (NCH_2), 54.04 (CH_3SO_4), 163.92 (N_3C^+).

N-Methyl-N-[6-(N-methyl-N',N'',N''-tetrabutylguanidino)hexyl]-N',N'',N''-tetrabutylguanidinium-bis(methylsulfat) (13d)

IR (ATR): $\nu = 2956, 2932, 2871, 1536, 1453, 1378, 1250, 1224, 1061 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.83 - 1.04$ (m, 24H, CH_3), 1.17 – 2.03 (m, 40H, CH_2), 2.94 – 3.50 (m, 20H, NCH_2), 3.05 (s, 6H, NCH_3), 3.70 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.71, 13.74, 13.92$ (CH_3), 19.89, 20.03, 20.13 (CH_2), 26.33, 27.24, 28.88, 29.32, 29.58, 29.83, 30.09 (C-CH_2), 38.34 (NCH_3), 49.06, 49.40, 49.73, 53.13 (NCH_2), 54.05 (CH_3SO_4), 163.83 (N_3C^+).

N-Ethyl-N',N'-dimethyl-N,N'',N''-tripropylguanidinium-tetraphenylborat (14a')

Wie bei der Synthese des Chlorformamidiniumtetraphenylborats **6b'** beschrieben, werden 1.8 g (5 mmol) *N*-Ethyl-*N',N'-dimethyl-N,N'',N''-tripropylguanidinium-ethylsulfat* (**14a**) mit 1.7 g (5 mmol) Natriumtetraphenylborat in Acetonitril umgesetzt. Ausb. 2.4 g (86 %) farblose Kristalle mit Schmp. 187 – 189 °C (Acetonitril). – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN): $\delta = 0.88$ (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 9H, CH_3), 1.08 – 1.14 (m, 3H, CH_3), 1.30 – 1.34 (s, 2H, CH_2), 1.38 – 1.50 (m, 2H, CH_2), 1.61 – 1.75 (m, 2H, CH_2), 2.82 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.89 – 3.10 (m, 6H, NCH_2), 3.14 – 3.21 (m, 2H, NCH_2), 6.83 (t, $J = 7 \text{ Hz}$, 4H, C_6H_5), 6.99 (t, $J = 6 \text{ Hz}$, 8H, C_6H_5), 7.27 – 7.29 (m, 8H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 9.9 - 10.0$ (CH_3), 11.6 – 11.9 (CH_3), 19.8 – 20.3 (CH_2), 39.3 (NCH_3), 43.3 – 43.9 (NCH_2), 49.4 – 50.8 (NCH_2), 121.6 (C_6H_5), 125.4 – 125.6 (C_6H_5), 135.6 (C_6H_5), 163.4 (N_3C^+). – $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{BN}_3$ (561.65): ber. C 81.26, H 9.33, N 7.48; gef. C 81.16, H 9.24, N 7.43.

N-(4-Chlorphenyl)-N,N',N'-triethyl-N'',N''-dipropylguanidiniummethylsulfat (14b)

30.99 g (0.1 mol) *N*-(4-Chlorphenyl)-*N',N'-diethyl-N'',N''-dipropylguanidin* (**9m**) werden in 100 mL *n*-Pentan vorgelegt und danach unter Rühren 15.42 g (0.1 mol) Diethylsulfat innerhalb von 2 h zugetropft. Nach 3 h Rühren wird die obere *n*-Pentan-Phase abdekanteriert, der verbliebene Rückstand mit 3 × 100 mL *n*-Pentan gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet. Man erhält **14b** als farblosen Feststoff. Ausbeute: 45.01 g (97 %). – Schmp. 79 – 80 °C. – IR (ATR): $\nu = 1554$ ($\text{C}=\text{N}^+$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.98$ (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.10 – 1.42 (m, 6H, CH_2CH_3), 1.49 – 1.87 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.89 – 3.49 (m, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, NCH_2CH_3), 3.80 – 4.15 (m, 4H, OCH_2CH_3 , NCH_2CH_3), 7.20 – 7.22 (m, 2H, Ar), 7.43 – 7.45 (m, 2H, Ar). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.39, 12.62, 15.34$ (CH_3), 19.88, 20.69 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 43.63,

45.03, 47.43, 51.23, 52.53 (NCH_2CH_3 , $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 62.66 (OCH_2CH_3), 125.26, 130.27, 132.48, 139.07 (alle $\text{C}_{\text{arom.}}$), 162.95 (N_3C^+). – $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}_3\text{O}_4\text{S}$ (464.06): ber. C 54.35, H 8.25, Cl 7.64, N 9.05, S 6.91; gef. C 54.20, H 8.19, Cl 7.83, N 9.09, S 7.08.

N,N',N''-peralkylierte Guanidiniummethansulfonate

15 – Typische Arbeitsvorschriften

N-Butyl-N',N'-diethyl-N-methyl-N'',N''-dipropylguanidiniummethansulfonat (15b)

38.32 g (0.15 mol) *N*-Butyl-*N',N'-diethyl-N'',N''-dipropylguanidin* (**9j**) werden in 100 mL Acetonitril vorgelegt und danach 16.52 g (0.15 mol) Methansulfonsäuremethylester bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 1 h zugetropft. Anschließend röhrt man den Reaktionsansatz 18 h, wobei man nach 2 h die Kühlung einstellt, engt den Ansatz im Rotationsverdampfer ein und wäscht den Rückstand mit 3 × 50 mL *n*-Pentan. Nach dem Trocknen im Ölumpenvakuum erhält man **15b** als farbloses, viskoses Öl. Ausbeute: 49.56 g (90 %), $n_{\text{D}}^{20} = 1.4915$. – IR (ATR): $\nu = 1538, 1554$ ($\text{C}=\text{N}^+$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.90 - 0.98$ (m, 9H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.19 – 1.86 (m, 14H, CH_2CH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.72 (s, 3H, CH_3SO_3), 2.90 – 3.52 (m, 10H, NCH_2), 3.07 (s, 3H, NCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.16, 11.35, 11.40, 11.43, 12.79, 12.91, 13.01, 13.24, 13.63, 13.72$ (alle CH_3), 20.02, 20.06, 20.85, 20.91, 20.94, 21.13 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.30, 29.46 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 38.50, 38.73, 39.57 (NCH_3 , SCH_3), 43.48, 44.00, 44.06, 50.99, 51.42, 51.58, 52.75, 52.78 (NCH_2), 163.85 (N_3C^+). – $\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (365.57): ber. C 55.85, H 10.75, N 11.49, S 8.77; gef. C 53.71, H 10.56, N 11.02, S 8.73.

N-(4-Chlorphenyl)-N',N'-diethyl-N-methyl-N'',N''-dipropylguanidiniummethansulfonat (15c)

37.19 g (0.12 mol) *N*-(4-Chlorphenyl)-*N',N'-diethyl-N'',N''-dipropylguanidin* (**9i**) werden in 100 mL Acetonitril vorgelegt und danach 13.22 g (0.12 mol) Methansulfonsäuremethylester bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 1 h zugetropft. Anschließend röhrt man den Reaktionsansatz 18 h, wobei man nach 2 h die Kühlung einstellt, engt den Ansatz im Rotationsverdampfer ein und wäscht den Rückstand mit 3 × 50 mL *n*-Pentan. Nach dem Trocknen im Ölumpenvakuum erhält man **15c** als leicht gelbliches, viskoses Öl. Ausbeute: 46.48 g (92 %), $n_{\text{D}}^{20} = 1.5468$. – IR (ATR): $\nu = 1583, 1558, 1518, 1491$ (CN^+), 1194 (CH_3SO_3) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.92 - 1.01$ (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.11 – 1.32.03 (m, 6H, CH_2CH_3), 1.50 – 1.71 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$),

2.55–2.68 (m, 2H, NCH_2), 2.72 (s, 3H, SCH_3), 3.19–3.45 (m, 6H, NCH_2), 3.50 (s, 3H, NCH_3), 7.18–7.26, 7.49–7.45 (je m, je 2H, Ar). – ^{13}C -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 11.41 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 12.79 (CH_2CH_3), 20.02, 20.78 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 39.51, 41.01 (NCH_3 , SCH_3), 43.52, 45.09 (NCH_2CH_3), 51.01, 52.44 ($\text{NCH}_2\text{CCH}_2\text{H}_3$), 122.36, 124.45, 128.36, 129.86, 130.27, 132.65, 140.92 (Ar), 162.61 (N_3C^+). – $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}$ (420.01): ber. C 54.33, H 8.16, Cl 8.44, N 10.00; gef. C 53.22, H 8.22, Cl 8.66, N 9.42.

N,N',N'-Trimethyl-N-(4-methylphenyl)-N'',N''-dipropylguanidiniummethansulfonat (15d)

31.37 g (0.12 mol) *N,N*-Dimethyl-*N'*-(4-methylphenyl)-*N'',N''*-dipropylguanidin (**9m**) werden in 100 mL Acetonitril vorgelegt und danach 13.22 g (0.12 mol) Methansulfonsäuremethylester bei 0 °C unter Röhren innerhalb von 1 h zugetropft. Anschließend röhrt man den Reaktionsansatz 18 h, wobei man nach 2 h die Kühlung einstellt, engt den Ansatz im Rotationsverdampfer ein und wäscht den Rückstand mit 3 × 50 mL *n*-Pentan. Nach dem Trocknen im Ölumpenvakuum erhält man **15d** als farbloses, viskoses Öl. Ausbeute: 42.21 g (95 %), n_{D}^{20} = 1.5435. – IR (ATR): ν = 1594, 1578, 1528, 1510 ($\text{C}=\text{N}^+$) cm^{-1} . – ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.89–1.08 (m, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.48–1.73 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.35 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 2.73 (s, 3H, SCH_3), 2.31–2.99 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.11, 3.45 (je s, je 3H, NCH_3), 3.12–3.42 (m, 3H, NCH_3), 6.97–7.02 (m, 2H, Ar), 7.19–7.24 (m, 2H, Ar). – ^{13}C -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 11.24, 11.39 (CH_3), 20.04, 21.00 (CH_2), 20.87 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 39.56, 40.18, 40.65, 41.47 (NCH_3), 50.87, 51.92 (NCH_2), 121.83, 130.81, 136.68, 139.75 (Ar), 162.34 (N_3C^+). $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (371.54): ber. C 58.19, H 8.95, N 11.31, S 8.63; gef. C 56.85, H 8.92, N 11.31, S 8.48.

N-Cyclohexyl-N'',N',N'',N''-triethyl-N-methyl-N''-octylguanidiniumtetrafluoroborat (16a)

Es werden 0.97 g (3 mmol) *N*-Cyclohexyl-*N'*,*N''*-diethyl-*N*-methyl-*N''*-octylguanidin (**9v**) zu einer Suspension aus 0.58 g (3 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 50 mL Diethylether getropft, dann 2 h bei 35–40 °C gerührt und nach dem Abkühlen die flüchtigen Bestandteile unter reduziertem Druck entfernt. Man erhält ein leicht gelbliches, sehr zähes Öl, das beim Aufbewahren bei –80 °C nicht erstarrt. Ausbeute: 9.32 g (99 %). – IR (ATR): ν = 1589 ($\text{C}=\text{N}^+$), 1535 cm^{-1} . – ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz, *n*-Octyl- CH_3), 1.14–1.95 (m, 31H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$, NCH_2CH_3 , Cyclohexyl- CH_2), 2.88, 2.89 (je s, 3H, NCH_3), 2.90–3.41 (m, 9H, Cyclohexyl- CH_2 , NCH_2). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 13.15, 13.65, 14.15 (CH_3), 22.73, 25.89, 25.94, 26.20, 26.42, 27.60, 27.69, 29.46, 29.63, 30.28 (CH_2), 30.65 (NCH_3), 30.94, 31.96

(CH_2), 32.14 (NCH_3), 32.83, 32.93, 41.86, 42.74, 49.81, 49.96 (CH_2), 57.53, 57.92 (NCH), 159.08, 159.27 (N_3C^+). – $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{BF}_4\text{N}_3$ (440.43): ber. C 59.99, H 10.76, N 9.54; gef. C 59.92, H 10.63, N 9.52.

N-(Ethoxycarbonylmethyl)-N,N',N'',N''-pentamethylguanidiniumbromid (17a)

Zu einer Lösung von 12.9 g (0.1 mol) *N,N,N',N'*-Pentamethylguanidin in 100 mL Acetonitril werden 16.7 g (0.1 mol) Bromessigsäureethylester, gelöst in 50 mL Acetonitril, bei Raumtemperatur zugetropft, wobei das Reaktionsprodukt bald auskristallisiert. Nach beendetem Zugabe wird 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die entstandenen Kristalle werden abgetrennt und mit Ether gewaschen. Ausb.: 23.4 g (79 %) farblose, hygroskopische Kristalle mit Schmp. 215 °C. – ^1H -NMR (90 MHz, CD_3CN): δ = 1.25 (t, J = 7 Hz, 3H, CH_3), 2.94 (s, 3H, CH_3), 2.95 (s, 12H, CH_3), 4.04 (s, 2H, CH_2), 4.19 (q, J = 7 Hz, 2H, CH_2). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CD_3CN): δ = 14.5 (CH_3), 39.8, 40.8, 40.9 (NCH_3), 54.1 (NCH_2), 62.7 (OCH_2), 165.0 (N_3C^+), 169.5 ($\text{C}=\text{O}$). – $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{BrN}_3\text{O}_2$ (296.20): ber. C 40.54, H 7.43, N 14.19; gef. C 40.52, H 7.81, N 14.15.

Zur weiteren Charakterisierung wurde **17a** mit Natriumtetraphenylborat in *N*-Ethoxycarbonylmethyl-*N,N,N',N'*-pentamethylguanidiniumtetraphenylborat (**18a**) übergeführt (Ausb. 85 %), Schmp. 169 °C. – $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{BN}_3\text{O}_2$ (535.51): ber. C 76.26, H 7.85, N 7.85; gef. C 76.18, H 7.77, N 7.78.

N-Cyanmethyl-N,N',N'',N''-pentamethylguanidiniumbromid (17b)

Wie bei der Herstellung von **17a** beschrieben, werden 12.9 g (0.1 mol) *N,N,N',N'*-Pentamethylguanidin in 100 mL absol. Acetonitril mit 12 g (0.1 mol) Bromacetonitril umgesetzt. Beim Zutropfen des Bromacetonitrils färbt sich die Reaktionslösung schnell rot, im Verlauf der Alkylierung wird die Färbung immer intensiver. Der Ansatz wird im Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand mit 100 mL Aceton versetzt. Nach längerem Stehen scheiden sich hellgelbe Kristalle an der Glaswand ab, die zur Reinigung 2 h in 100 mL einer Acetonitril-Aceton-Mischung (1:1) unter Rückfluss erhitzt werden. Nach dem Abkühlen wird abgetrennt. Ausbeute 9.5 g (38 %) **17b**. Aus dem Filtrat können durch Abkühlen weitere 1.7 g (7 %) **17b** erhalten werden.

Gesamtausbeute: 11.2 g (45 %) **17b**; farblose, wenig hygroskopische Kristalle mit Schmp. 148 °C. – ^1H -NMR (90 MHz, CD_3CN): δ = 2.94 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)$), 2.97 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)$), 3.01 (s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)$), 4.56 (s, 2H, CH_2). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CD_3CN): δ = 38.5, 40.8, 41.0 (NCH_3), 41.9 (NCH_2), 115.8 ($\text{C}=\text{N}$), 164.0 (N_3C^+). – $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{BrN}_4$ (249.16): ber. C 38.55, H 6.83, N 22.49; gef. C 38.44, H 7.54, N 22.50.

Zur weiteren Charakterisierung wurde **17b** mit Natriumtetraphenylborat in Acetonitril in *N*-Cyanmethyl-*N,N',N',N'',N''*-pentamethylguanidiniumtetraphenylborat (**18b**) umgewandelt (Ausb. 95 %), Schmp. 246 °C. – C₃₂H₃₇BN₄ (488.46): ber. C 38.55, H 6.83, N 22.49; gef. C 38.44, H 7.54, N 22.50.

N-Butyl-*N*-(ethoxycarbonylmethyl)-*N',N',N'',N''*-tetramethylguanidiniumbromid (**17c**)

Zu einer Lösung von 15.9 g (0.1 mol) *N*-Butyl-*N',N',N'',N''*-tetramethylguanidin (**9b**) in 50 mL Acetonitril werden 16.7 g (0.1 mol) Bromessigsäureethylester, gelöst in 50 mL Acetonitril, bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionslösung wird 2 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend im Rotationsverdampfer eingeengt und mit absolutem Ether versetzt. Nach 7 d Stehen im Kühlschrank kann **17c** in Form von hygroskopischen, leicht schmierigen Kristallen isoliert werden (Ausb. 95 %) mit Schmp. 29 °C. – ¹H-NMR (90 MHz, CD₃CN): δ = 0.88 (t, J = 7 Hz, 3H, CH₃), 1.22 (t, J = 7 Hz, 3H, CH₃), 1.28 (m, 2H, CH₂), 1.42 (m, 1H, CH₂), 1.53 (m, 1H, CH₂), 2.85–2.95 (m, 6H, CH₃), 2.94 (s, 3H, CH₃), 3.08 (s, 3H, CH₃), 3.19 (q, J = 7 Hz, 2H, CH₂), 4.02 (d, 2H, CH₂), 4.15 (q, J = 7 Hz, 2H, CH₂). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CD₃CN): δ = 13.9, 14.3 (CH₃), 20.4, 30.5 (CH₂CH₂), 40.6, 40.7 (N(CH₃)₂), 51.4, 51.8, 62.6 (OCH₃), 164.5 (+CN₃), 169.5 (C=O).

Zur elementaranalytischen Charakterisierung wurde **17c** in Acetonitril in das Tetraphenylborat **18c** übergeführt (Ausb. 90 %) mit Schmp. 119 °C. – C₃₇H₄₈BN₃O₂ (577.57): ber. C 76.95, H 7.28, N 8.32; gef. C 76.49, H 7.12, N 8.23.

Umsetzung von *N,N,N',N',N'',N''*-Pentamethylguanidin mit 3-Brompropionsäureethylester

Zu einer Lösung von 12.9 g (0.10 mol) *N,N,N',N',N'',N''*-Pentamethylguanidin in 100 mL absol. Acetonitril werden 18.1 g (0.10 mol) 3-Brompropionsäureethylester in 50 mL Acetonitril bei Raumtemperatur zugetropft. Danach wird 2 h unter Rückfluss erhitzt. Der Ansatz wird im Rotationsverdampfer eingedampft und nach dem Abkühlen mit 100 mL Ether versetzt. Die ausgefallenen farblosen Kristalle werden abgetrennt und zur Reinigung aus 25 mL Acetonitril mit Ether gefällt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, dass ein Gemisch aus ca. 45 % *N,N',N',N'',N''*-Pentamethylguanidiniumbromid (**19**) und ca. 55 % *N*-(2-Ethoxycarbonylethyl)-*N',N',N'',N''*-pentamethylguanidiniumbromid (**20**) vorliegt.

N-(2-Ethoxycarbonylethyl)-*N',N',N'',N''*-tetramethylguanidin (**22**) (vgl. Tabelle 5)

1. Ein Gemisch aus 10.0 g (0.10 mol) Acrylsäureethylester und 11.5 g (0.10 mol) *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin

(**21**) wird 18 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend im Vakuum fraktionierend destilliert. Ausb.: 7.9 g (37 %) **22** mit Sdp. 89–90 °C/1 Torr.

2. Eine Mischung aus 11.5 g (0.10 mol) *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin (**21**) und 10.0 g (0.10 mol) Acrylsäureethylester werden mit 1 mL einer 40 %-igen Lösung von Benzyltrimethylammonium-hydroxid in Methanol (Triton B) versetzt und 24 h auf ca. 50 °C erwärmt. Die trübe Reaktionslösung wird im Vakuum fraktionierend destilliert. Ausb.: 12.3 g (57 %) **22** mit Sdp. 89–90 °C/1 Torr. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.11 (t, J = 7 Hz, 3H, CH₃), 2.38 (t, 2H, CH₂), 2.50 (s, 6H, CH₃), 2.62 (s, 6H, CH₃), 3.28 (t, J = 7 Hz, 2H, CH₂), 3.98 (q, J = 7 Hz, 2H, CH₂). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 (CH₂CH₃), 37.7 (CH₂CO), 38.5, 39.3 (N(CH₃)₂), 45.6 (NCH₂), 59.6 (OCH₂), 160.5 (N₃C⁺), 173.1 (CO).

N-(2-Ethoxycarbonylethyl)-*N',N',N'',N''*-pentamethylguanidiniumiodid (**23a**)

7.95 g (37.0 mmol) **22** werden in 50 mL trockenem Aceton gelöst und bei 0 °C mit 5.96 g (42.0 mmol) Methyljodid versetzt. Die Reaktionslösung wird langsam erwärmt und schließlich 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 30 mL trockener Ether zugegeben. Die ausgefallenen Kristalle werden abgetrennt und mit Ether gewaschen. Ausb.: 11.3 g (81 %) **23a**; farblose, hygroskopische Kristalle mit Schmp. 99 °C. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.11 (t, J = 7 Hz, 3H, CH₃), 2.38 (t, J = 7 Hz, 2H, CH₃), 2.50 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.62 (s, 6H, N(CH₃)₂), 3.28 (t, J = 7 Hz, 2H, CH₂), 3.98 (q, J = 7 Hz, 2H, CH₂). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 (CH₃), 37.7 (CH₂), 38.5, 39.3 (NCH₃), 45.6 (NCH₂), 59.7 (OCH₂), 160.5 (N₃C⁺), 173.1 (CO). – C₁₁H₂₄IN₃O₂ (357.25): ber. C 36.97, H 6.72, N 11.76; gef. C 36.73, H 6.48, N 11.91.

Zur weiteren Charakterisierung wurde **23a** mit Natriumtetraphenylborat in *N*-(2-Ethoxycarbonylethyl)-*N',N',N'',N''*-pentamethylguanidiniumtetraphenylborat (**23b**) übergeführt. Ausb. 91 %, Schmp. 166 °C. – C₃₅H₄₄BN₃O₂ (549.54): ber. C 76.50, H 8.01, N 7.65; gef. C 76.15, H 8.09, N 7.58.

Umsetzung von *N*-(2-Ethoxycarbonylethyl)-*N',N',N'',N''*-tetramethylguanidin (**22**) mit Butylbromid

10.1 g (0.05 mol) **22** werden in 25 mL Aceton mit 8.2 g (0.06 mol) Butylbromid versetzt. Der Ansatz wird 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen fügt man ca. 50 mL absol. Ether zu, wobei sich ein öliges Produkt abscheidet. Das ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts zeigt, dass **23c** nur in untergeordneter Menge vorhanden ist. Der entsprechende Ansatz mit Butyljodid liefert ein Öl, in dem **23d** zu ca. 60 % enthalten ist.

Tabelle 6. Kristallographische Daten für die Verbindungen **6b**, **8a**, **9g**, **12e** und **14a'**.

	6b	8a	9g	12e	14a'
Formel	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2$	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ClN}_3$	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$	$\text{C}_{54}\text{H}_{98}\text{N}_6\text{Bi}_2$	$\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{BN}_3$
M_r	227.17	319.95	236.28	991.20	561.64
T [K]	100(2)	100(2)	293(2)	293(2)	100(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.38 × 0.29 × 0.25	0.30 × 0.22 × 0.20	0.32 × 0.26 × 0.20	0.50 × 0.40 × 0.40	0.33 × 0.28 × 0.23
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 19)
a [\AA]	13.7093(4)	13.0165(4)	8.1532(3)	10.515(2)	10.6471(2)
b [\AA]	6.2034(2)	11.5451(3)	9.0285(4)	16.944(5)	11.1229(2)
c [\AA]	13.9935(4)	13.3568(4)	17.2766(8)	16.195(4)	28.1961(8)
β [$^\circ$]	92.776(2)	93.952(2)	91.615(2)	94.494(14)	90
V [\AA ³]	1188.67(6)	2002.44(10)	1271.25(9)	2876.6(13)	3339.17(13)
Z	4	4	4	2	4
$\rho_{\text{D}}^{\text{per}}$ [g cm ⁻³]	1.27	1.06	1.24	1.14	1.2
$F(000)$ [e]	488	712	504	1068	1224
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	0.5	0.2	0.1	1.4	0.1
θ -Bereich [$^\circ$]	2.98–28.19	2.26–27.74	2.36–22.25	1.74–23.99	1.97–27.87
hkl -Bereich	$\pm 18, -8, +7, \pm 18$	$\pm 16, \pm 15, -16, +17$	$\pm 8, \pm 9, \pm 18$	$\pm 12, -19, \pm 18$	$\pm 13, +14, \pm 15, -36, +37$
Gemessene Reflexe	5054	33002	3078	4762	7892
Unabhängige Reflexe	2904	4655	1612	4493	7892
Beob. Refl. [$I \geq 2\sigma(I)$]	2511	3985	1158	2422	5291
Extinktionskoeffizient	–	0.020(3)	0.022(5)	–	–
Verfeinerte Parameter	198	194	159	289	385
R_{w}	R_{w}/R_2 [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0250 / 0.0596	0.0552 / 0.1409	0.0935 / 0.2030	0.0691 / 0.1592
	R_{w} (alle Reflexe)	0.0326 / 0.0635	0.0658 / 0.1532	0.0748 / 0.1448	0.1148 / 0.1829
Goof (F^2)	1.026	1.071	1.057	1.028	0.993
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max / min), e Å ⁻³	0.322 / -0.265	0.551 / -0.529	0.152 / -0.185	0.388 / -0.520	0.306 / -0.253

*Umsetzung der Guanidine **9ac,ad** mit 1,3-Propan- bzw. 1,4-Butansulton (**24a**) bzw. (**24b**) – Allgemeine Vorschrift*

Zu einer Lösung von 0.10 mol des Sultons in 50 mL trockenem Aceton tropft man innerhalb 1 h unter Rühren 0.10 mL des Guanidins. Danach wird 12 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet, der nach dem Erkalten abgetrennt und mit absol. Ether gewaschen wird.

*3-(N,N,N',N',N''-Pentamethylguanidinio)-propansulfonat (**25a**)*

Ausb. 82 %, farblose Kristalle mit Schmp. 267 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD₃CN): δ = 1.85–1.98, 1.99–2.10 (je m, 2H, CCH₃CH₂), 2.47–2.56 (m, 2H, CH₂SO₃⁻), 2.85–2.88, 2.89, 2.90–2.93 (je s, 15H, NCH₃), 3.12–3.33, 3.43–3.65 (je m, 2H, NCH₂). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 23.15 (CCH₂CH₂), 36.73, 39.20 (NCH₃), 47.40 (CH₂S), 50.45 (NCH₂), 163.28 (N₃C⁺). – C₉H₂₁N₃O₃S (251.35): ber. C 43.00, H 8.42, N 16.72, S 12.76; gef. C 42.07, H 8.38, N 16.35, S 13.02.

*4-(N,N,N',N',N''-Pentamethylguanidinio)-butansulfonat (**25b**)*

Ausb. 68 %, farblose Kristalle mit Schmp. 243 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD₃CN): δ = 1.55–1.85 (m, 4H, C(CH₂)₂C), 2.55 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH₂SO₃⁻), 2.88–2.92 (je s, 15H, NCH₃), 3.10–3.35 (je m, 2H, NCH₂). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 21.95, 25.7 (CCH₂CH₂), 36.36, 38.96, 39.08 (NCH₃), 50.13 (CH₂SO₃⁻), 51.33 (NCH₂), 163.82 (N₃C⁺). – C₁₀H₂₃N₃O₃S (265.37): ber. C 45.26, H 8.74, N 15.84, S 12.08; gef. C 44.88, H 8.61, N 15.64, S 11.50.

*3-(N-Ethyl-N,N,N',N',N''-tetramethylguanidinio)-propan-sulfonat (**25c**)*

Ausb. 78 %, farblose Kristalle mit Schmp. 253 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD₃CN): δ = 1.14 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CCH₃), 1.75–1.85, 1.90–2.06 (je m, 2H, CCH₂C),

2.53 (dt, J = 7 Hz, 2H, CH₂SO₃⁻), 2.88, 2.90, 2.91 (je s, 12H, N(CH₃)₂), 3.18–3.30 (m, 2H, NCH₂CH₃), 3.30–3.48 (m, 2H, NCH₂(CH₂)₂). – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 12.14 (NCH₂CH₃), 23.14 (CCH₂CH₂), 39.16, 39.25 (NCH₃), 43.47 (NCH₂CH₃), 46.82 (CH₂SO₃⁻), 47.44 (NCH₂(CH₂)₂), 163.01 (N₃C⁺). – C₁₀H₂₃N₃O₃S (263.37): ber. C 45.26, H 8.74, N 15.84, S 12.08; gef. C 45.11, H 8.68, N 15.61, S 11.84.

*Kristallstrukturanalysen der Verbindungen **6b**, **8a**, **9g**, **12e**, **14a'***

Die Intensitätsdaten wurden mit einem Kappa-CCD-Diffraktometer (Bruker-Nonius) im ω -Scan-Modus (MoK_α-Strahlung, λ = 0.71073 Å) bei Raumtemperatur oder bei 100 K im Stickstoffstrom vermessen. Die Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisationseffekte korrigiert. Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe von Direkten Methoden (SHELXTL-97). Die Verfeinerung der Daten wurden ohne Einschränkungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit der vollen Matrix durchgeführt (SHELXTL-97). Tabelle 6 fasst die Kristalldaten sowie Angaben zu Datensammlung und Strukturverfeinerung zusammen.

CCDC 752877 (**6b**), 752879 (**8a**), 752878 (**9g**), 752876 (**14a'**) und 770793 (**12e**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

Wir danken Frau Dr. S. Strobel, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, für die Einkristallmessungen. Die Untersuchungen wurden vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) Bond gefördert: BMBF-Projekt: Elektrophile Substitutionsreaktionen an Aromaten mit neuartigen Reagenzien in üblichen Lösungsmitteln und in neuartigen ionischen Flüssigkeiten, FKZ 03 CO 3421; BMBF-Projekt: Neuartige ionische Flüssigkeiten als innovative Reaktionsmedien für die Technische Organische Chemie, FKZ 01 RI 05176.

- [1] W. Kantlehner, K. Edelmann, A. Gissel, O. Scherr, J. Vetter, M. Wezstein, G. Ziegler, B. Iliev, *Acta Chim. Slov.* **2009**, *56*, 612–621.
- [2] A. Strecker, *Liebigs Ann. Chem.* **1861**, *118*, 151–177.
- [3] D. Schade, J. Kotthaus, B. Clement, *Synthesis* **2008**, 2391–2397.
- [4] T. Suhs, B. König, *Chem. Eur. J.* **2006**, 8150–8157.
- [5] J. Shimokawa, T. Ishiwata, K. Shirai, H. Koshina, A. Tanatani, T. Nakata, Y. Hashimoto, K. Nagasawa, *Chem. Eur. J.* **2005**, 6878–6888.
- [6] R. E. Looper, M. T. C. Runnegar, R. M. Williams, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3947–3949; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3879–3881.
- [7] A. Georgieva, M. Hirai, Y. Hashimoto, T. Hirai, Y. Hashimoto, T. Nakata, Y. Ohizumi, K. Nagasawa, *Synthesis* **2003**, 1427–1432.
- [8] S. L. Wiskur, J. J. Lavigne, A. Metzger, S. L. Tobey, V. Lynch, E. V. Anslyn, *Chem. Eur. J.* **2004**, 3792–3804.
- [9] C. Schmuck, U. Machon, *Chem. Eur. J.* **2005**, 1109–1118.
- [10] C. Schmuck, *Chem. Eur. J.* **2000**, 709–718.
- [11] S. L. Tobey, A. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14807–14815.
- [12] A. Peters, U. Wild, O. Hüber, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2008**, 7813–7821.

- [13] a) S. Herres-Pawlis, *Nachrichten aus der Chemie* **2009**, 57, 20–23; b) S. Herres-Pawlis, P. Verma, R. Haase, P. Kang, C. T. Lyons, E. C. Wasinger, U. Flörke, G. Henkel, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1154–1169.
- [14] R. Dinda, O. Ciobanu, H. Wadeohl, O. Hüber, R. Acharyya, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9270–9273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 47, 9110–9113.
- [15] Übersicht: T. Ishikawa, T. Kumamoto, *Synthesis* **2006**, 737–752.
- [16] H. Lecher, F. Graf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, 56, 1326–1330.
- [17] H. Lecher, F. Graf, *Liebigs Ann. Chem.* **1924**, 438, 154–169.
- [18] H. Lecher, F. Graf, *Liebigs Ann. Chem.* **1925**, 445, 61–77.
- [19] H. Lecher, F. Graf, F. Gnädiger, K. Bolz, *Liebigs Ann. Chem.* **1927**, 455, 139–168.
- [20] H. Böhme, F. Soldan, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 3109–3119.
- [21] S. Hünig, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 400–412; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, 8, 548–560.
- [22] a) W. Kantlehner, W. W. Mergen, *Synthesis* **1979**, 343–344; b) W. Kantlehner, L. Kienitz, H. Jaus, H. Brederbeck, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 2089–2095.
- [23] Übersichtsartikel: a) D. J. Pearson in, *Comprehensive Organic Functional Transformations*, Vol. 6 (Ed.: T. L. Gilchrist), Pergamon, Oxford, New York, Tokyo **1995**, pp. 137; b) W. Kantlehner in, *Science of Synthesis* (Houben-Weyl) (Ed. A. B. Charette), Vol. 22, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2005**, pp. 795–941.
- [24] a) BASF AG, Erf.: W. Kantlehner, H. Hagen, DE 2716477 (Appl. 14.4.1977); *Chem. Abstr.* **1979**, 90, 38552; b) BASF AG, Erf.: W. Kantlehner, H. Hagen, DE 2718275 (Appl. 25.4.1977); *Chem. Abstr.* **1979**, 90, 86777; c) W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Synthesis* **1983**, 904–905; d) W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 108–126.
- [25] W. Kantlehner, J. J. Kapassakalidis, P. Speh, H.-J. Bräuner, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 389–393.
- [26] F. Effenberger, K. Drauz, S. Förster, W. Müller, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 173–189.
- [27] Eine Zusammenstellung solcher Prozesse im Zusammenhang mit der Umsetzung von Kohlensäure-Derivaten (Phosgen, Chlorkohlensäureester) stammt von: J.-P. Sennet, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIc, Chimie/Chemistry* **2000**, 3, 505–516. Weiterhin gibt es eine undatierte Firmenschrift der Group SNPE: J.-P. Sennet, *The Recent Advance in Phosgene Chemistry*, Butiniers, Seine-Et Marne, Vol. 1, 2.
- [28] H. Kunkel, G. Maas, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3746–3757.
- [29] a) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, W. Kantlehner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, O. Scherr, *Appl. Phys. A* **2004**, 79, 73–77; b) P. Wang, B. Unger, R. Humphry-Baker, J. E. Moser, J. Teuscher, W. Kantlehner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, S. M. Zakeerudin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6850–6856.
- [30] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 1232–1245.
- [31] J.-R. Gauvreau, G. J. Martin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1983**, 1541–1543.
- [32] H. Bredereck, K. Bredereck, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2278–2295.
- [33] H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* **1970**, 26, 1805–1820.
- [34] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 836–845.
- [35] W. Kantlehner, U. Greiner, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 965–973.
- [36] I. Tiritiris, W. Kantlehner, *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, 223, 345–346.
- [37] S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 996–998.
- [38] R. S. Rowland, J. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 7384–7391.
- [39] D. J. Brunelle (General Electric Co), US Pat. 5.229.482 (20.7.1993, Appl. 28.2.1991), *Chem. Abstr.* **1994**, 120, 31523.
- [40] D. J. Brunelle, D. H. Haitko, J. P. Barren, S. Singh (General Electric Co.), US Pat. 5.132.423 (21.7.1992, Appl. 13.3.1991), *Chem. Abstr.* **1993**, 118, 124192.
- [41] H. Kessler, D. Leibfritz, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 2158–2169.
- [42] H. Xie, S. Zhang, H. Duan, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2013–2015.
- [43] Y. Gao, S. W. Arritt, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1704–1712.
- [44] W. Nakanishi, T. Ishikawa, D. Margetić, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, 80, 1187–1193.
- [45] H. Meerwein, in, *Methoden der Organischen Chemie* (Houben Weyl), Bd. VI/3, (Ed. E. Müller), Thieme Verlag, Stuttgart, **1965**, pp. 333.
- [46] J. Shah, J. Liebscher, *Synthesis* **2008**, 917–920.
- [47] M. Walter, G. Maas, *Z. Naturforsch.* **2009**, 64b, 1617–1624.
- [48] B. Wu, W. Liu, Y. Zhang, H. Wang, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 1804–1810.