

Katalysators steigt. Unter Leistung wird dabei die Menge an Tetrachlorkohlenstoff in g verstanden, die pro g Katalysator und pro Stunde gebildet wird (vgl. Abb. 2).

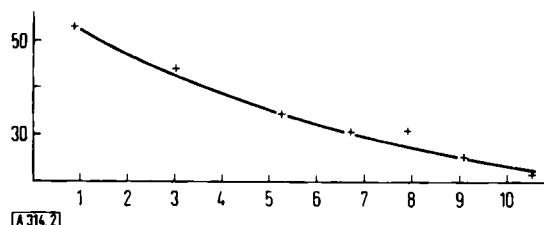


Abb. 2. Umsatz von COCl_2 zu CCl_4 bei steigender Strömungsgeschwindigkeit.

Ordinate: Umsatz zu CCl_4 [%]

Abszisse: Strömungsgeschwindigkeit von COCl_2 [l/h]

Wie man an Hand der graphischen Darstellung erkennen kann, wird bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Phosgens von 10 l/h noch ein Umsatz zu Tetrachlorkohlenstoff von 24 % erzielt. Durch längere Verweilzeit des Phosgens am Katalysator, die sich durch Vergrößerung des Katalysatorvolumens erreichen läßt, kann man den Umsatz von Phosgen zu Tetrachlorkohlenstoff bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten weiterhin steigern.

Es ist interessant, daß bei Verwendung gleicher Mengen an Ammoniummolybdat, aber verschiedener Aktivkohlesorten bei sonst gleichen Bedingungen (Tempera-

tur, Katalysatorvolumen, Strömungsgeschwindigkeit) unterschiedliche Umsätze an Phosgen zu Tetrachlorkohlenstoff gefunden wurden. Die nach der Jodadsorptionsmethode durchgeführte Oberflächenbestimmung der verschiedenen Aktivkohlen ergibt eine lineare Abhängigkeit des Umsatzes von der Oberfläche der verwendeten Aktivkohle, siehe Abbildung 3.

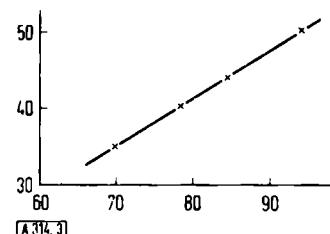
Abb. 3. Abhängigkeit des Umsatzes von COCl_2 zu CCl_4 von der Oberfläche der Aktivkohle.

Ordinate:

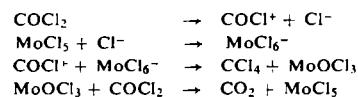
Umsatz zu CCl_4 [%]

Abszisse:

Jodadsorption [%]



Es wird angenommen, daß die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff aus Phosgen über nachstehende Stufen abläuft, wobei dahingestellt bleibt, ob nicht auch Radikalreaktionen möglich sind.



Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß man an Stelle von Phosgen auch von Kohlenmonoxid und Chlor ausgehen kann.

Eingegangen am 4. Juni 1963 [A 314]

Synthesen von s-Triazin und substituierten s-Triazinen

von PROF. DR. H. BREDERECK, DR. F. EFFENBERGER, DR. ALFRED HOFMANN
UND DIPL.-CHEM. M. HAJEK

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER TH STUTTGART

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Dr. h. c. Karl Winnacker zum 60. Geburtstag gewidmet

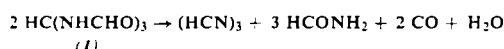
In der letzten zusammenfassenden Darstellung unserer Untersuchungen auf dem Säureamid-Gebiet [1] hatten wir u. a. über Darstellung und Reaktionen des Trisformaminomethans berichtet. Die weitere Beschäftigung mit dieser Verbindung führte zu einfachen Synthesen vornehmlich von Heterocyclen. Im Rahmen dieser Synthesen wurden für Formylierung und Ringschluß außer Trisformaminomethan noch andere Verbindungen wie Ameisensäureester, Orthoameisensäureester, Formamidin, Dimethylformamidacetal und Formamid eingesetzt. Über einen Teil dieser neuen Untersuchungen soll im folgenden berichtet werden.

I. Einleitung

Erhitzen des Trisformaminomethans über den Schmelzpunkt (165 bis 166 °C) führt zum s-Triazin. Zur Klärung dieser im Rahmen eines Zerfallsprozesses ablaufenden Triazin-Bildung haben wir den Zerfall des Trisformaminomethans (1) untersucht [2]. Durch weit-

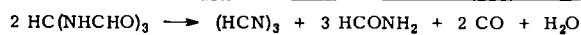
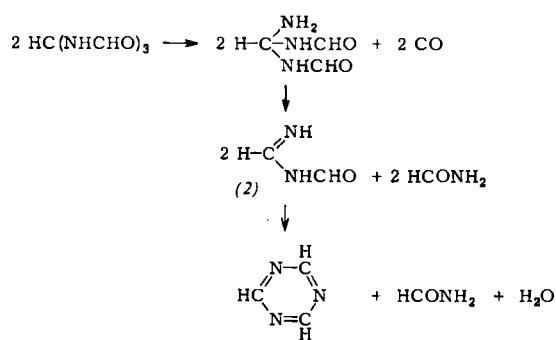
[1] H. Bredereck, R. Gompper, H. G. v. Schuh u. G. Theilig, Angew. Chem. 71, 753 (1959).

gehend vollständige Erfassung der Zerfallsprodukte Triazin, Formamid und Kohlenmonoxid ermittelten wir folgende Zerfallsgleichung:

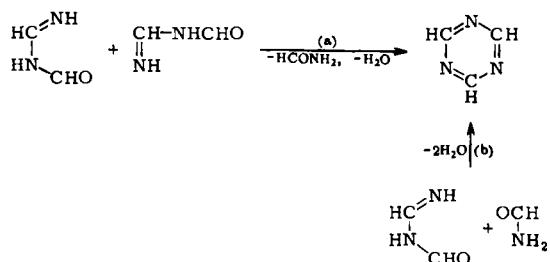


Aus dieser Gleichung läßt sich folgender Reaktionsverlauf ableiten:

[2] H. Bredereck, F. Effenberger u. A. Hofmann, Chem. Ber., im Druck; A. Hofmann, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1961.



Als für die Triazin-Bildung entscheidendes Zwischenprodukt erscheint in diesem Schema das Formylformamidin (2), das wir schon früher [1] der Deutung unserer Reaktionen zu Grunde gelegt hatten. Die Bildung des Triazins lässt sich durch Selbstkondensation von Formylformamidin unter Abspaltung von Formamid und Wasser (a), außerdem aber auch durch Kondensation von Formylformamidin und Formamid unter Wasserabspaltung (b) erklären:



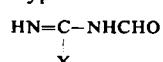
Wir geben der Selbstkondensation (a) den Vorzug und führen dafür folgende Versuche an:

1. Führt man die Zersetzungsreaktion in Formamid durch, so müßte man nach (b) eine höhere Triazin-Ausbeute als ohne Formamid erwarten. Die Triazin-Ausbeute ändert sich jedoch nicht.
 2. Formylguanidin läßt sich durch Selbstkondensation (140 °C) in 2,4-Diamino-s-triazin überführen [3]. Die gleiche Verbindung erhielten *Grundmann*, *Schwennicke* und *Beyer* [4] mit Formylguanidin in Gegenwart von Formamid beim Erhitzen auf 190 bis 220 °C. Hätte gemäß (b) Formamid in die Reaktion eingegriffen, so hätte Monoamino-s-triazin entstehen müssen.

II. Synthesen substituierter s-Triazine

Die im Zusammenhang mit der Bildung des s-Triazins angestellten Versuche und Überlegungen eröffnen für die Darstellung substituierter Triazine (Substituenten vornehmlich in 2,4-Stellung) u. a. folgende Möglichkeiten:

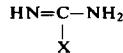
1. Selbstkondensation einer N-Formyl-Verbindung vom Typ



[3] *K. Sugino u. M. Yamashita*, Japan. Pat. 5284 (1952), Chem. Abstr. 48, 9412 (1954).

[4] C. Grundmann, L. Schwennicke u. E. Beyer, *Chem. Ber.* **87**, 19 (1954).

2. Einwirkung eines Formylierungsmittels auf Verbindungen vom Typ



und sofortige Selbstkondensation (Eintopfverfahren). Von diesen beiden Möglichkeiten sollte das Eintopfverfahren von vornherein den Vorzug verdienen.

1. Selbstkondensation

Wir haben erwähnt, daß *Sugino* und *Yamashita* [3] sowie *Grundmann* und Mitarbeiter [4] aus Formylguanidin 2,4-Diamino-s-triazin erhalten hatten. Die von uns vorgenommene Selbstkondensation von N-Formyl-harnstoff ($X=OH$) führte in nur mäßiger Ausbeute (13%) zum Dihydroxy-s-triazin (siehe unten). Erhitzen von gleichen Teilen N-Formyl-harnstoff und Formylguanidin ($X=NH_2$) ergab in guter Ausbeute (61 %) 2-Amino-4-hydroxy-s-triazin (siehe unten). Es ist bemerkenswert, daß hierbei von den drei theoretisch möglichen Verbindungen 2,4-Dihydroxy-, 2,4-Diamino- und 2-Amino-4-hydroxy-s-triazin nur die letztere entsteht.

Als eine Reaktion zwischen zwei verschiedenen N-Formyl-Verbindungen ist die Umsetzung von Formylguanidin mit Trisformaminomethan anzusehen [5]. Hier setzt sich das primär aus Trisformaminomethan entstehende Formylformamidin mit Formylguanidin zu Amino-s-triazin (Ausbeute 82 %) um.

2. Formulierung und Selbstkondensation (Eintopfverfahren)

a) *Mono- und Diamino-s-triazine*

Bereits in unserer früheren Zusammenfassung [1] haben wir über die Umsetzung von Guanidin mit Trisformaminomethan oder Formamid zu Mono- bzw. Di-amino-s-triazin berichtet. Bei unseren späteren Versuchen verwendeten wir für Formylierung und Ringschluß außerdem Ameisensäure, Ameisensäure- und Orthoameisensäureester sowie Dimethylformamid-di-äthylacetal. Die letztere Verbindung war durch ihre einfache Darstellung aus dem Dimethylformamid-Dimethylsulfat-Komplex und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung zu einer bequem zugänglichen Verbindung geworden [6].

Während die Darstellung des Diamino-s-triazins aus Guanidin und Formamid eine Temperatur von 120 oder 140 °C erforderte (Ausbeute 36% bzw. 44%) [7], benötigte die Umsetzung mit Dimethylformamid-diäthylacetal nur eine Temperatur von 70 bis 80 °C und ergab eine Ausbeute von 92%. Über den Reaktionsmechanismus siehe unten.

In diesem Zusammenhang sei auch die früher von uns beschriebene Darstellung des Diamino-s-triazins aus Dicyandiamid und Formamid (Ausbeute 73 %) erwähnt [7,8].

[5] A. Hofmann, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1963.

[6] H. Bredereck, F. Effenberger u. G. Simchen, Angew. Chem. 73, 493 (1961); Chem. Ber. 96, 1350 (1963).

[7] *H. Bredereck, O. Smerz u. R. Gompper, Chem. Ber. 94, 1883 (1961).*

[8] O. Smerz, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1958.

Nach den Versuchen mit freiem Guanidin lag es nahe, auch substituierte Guanidine einzusetzen. Je nach Reaktionspartner waren N-substituierte Mono- oder Di-amino-s-triazine zu erwarten. Die Umsetzungen substituierter Guanidine mit Trisformaminomethan in Dimethylformamid als Lösungsmittel führten zu substituierten Mono-amino-s-triazinen [7]. Diese vor einigen Jahren durchgeführten Versuche wurden im vergangenen Jahr durch einige weitere Beispiele ergänzt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Übersicht über Mono-amino-s-triazine aus Trisformaminomethan und Guanidin-Derivaten

-Guanidin	-s-Triazin	Ausb. [%]
Guanidin	2-Amino-	83
N-Methyl-	2-Methylamino-	63
N-Äthyl-	2-Äthylamino-	41
N-n-Propyl-	2-n-Propylamino-	42
N-iso-Propyl-	2-iso-Propylamino-	39
N-n-Butyl-	2-n-Butylamino-	58
N-Phenyl-	2-Anilino-	99
N-Benzyl-	2-Benzylamino-	62
N-p-Tolyl-	2-p-Toluidino-	60
N,N-Dimethyl-	2-Dimethylamino-	64
N,N-Pentamethylen-	2-Piperidino-	75
1,4-Diguanidinobenzol	1,4-Bis-s-triazinylamino-benzol	75
p-Methoxyphenyl-	2-p-Anisidino-	95
Formyl-	2-Amino-	82
Sulfa-	2-p-Formylamino-benzolsulfon-amido-	23

Die Bildung der N-substituierten Amino-s-triazine lässt sich auf dreierlei Weise erklären: Als Umsetzung zwischen dem Guanidin und Formylformamidin (aus Trisformaminomethan) oder zwischen Formylguanidin und Formamidin und schließlich als Reaktion zwischen

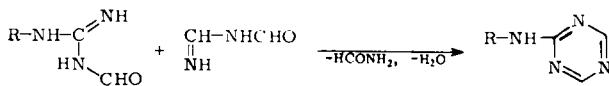


Tabelle 2. N-Mono- und N,N'-disubstituierte 2,4-Diamino-s-triazine

-Guanidin	Formylierungsmittel	-s-Triazin	Ausb. [%]	Fp [°C]
Guanidin	Dimethylformamid-diäthylacetal	2,4-Diamino-	92	323
Methyl-	Dimethylformamid-diäthylacetal	2-Amino-4-methylamino-	33	239–240
Äthyl-	Dimethylformamid-diäthylacetal	2-Amino-4-äthylamino-	63	198
N,N-Pentamethylen-	Dimethylformamid-diäthylacetal	2-Amino-4-piperidino-	66	195
N-Methyl-N-phenyl-	Dimethylformamid-diäthylacetal	2-Amino-4-N-methyl-anilino-	15	186
Cyclohexyl-	Dimethylformamid-diäthylacetal	2-Amino-4-cyclohexylamino- + 2,4-Bis-cyclohexylamino-	50 15	162 262–263
Isopropyl-	Ameisensäure-äthylester	2,4-Bis-isopropylamino-	27	213
n-Butyl-	Ameisensäure-äthylester	2,4-Bis-n-butylamino-	18	149
Phenyl-	Dimethylformamid-diäthylacetal	2,4-Dianilino-	54	315
m-Tolyl-	Dimethylformamid-diäthylacetal	2,4-Bis-m-tolylamino-	31	244
p-Tolyl-	Dimethylformamid-diäthylacetal	2,4-Bis-p-tolylamino-	48	323
Benzyl-	Dimethylformamid-diäthylacetal	2,4-Bis-benzylamino-	43	226–227
p-Methoxyphenyl-	Dimethylformamid-diäthylacetal	2,4-Bis-p-anisidino-	33	309

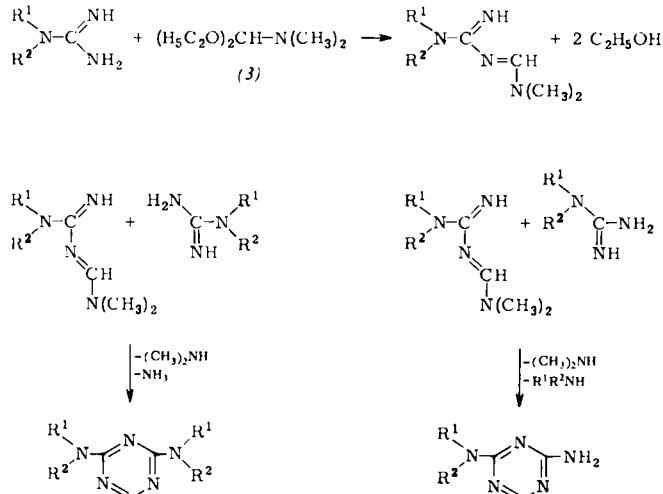
Formylguanidin und Formylformamidin. Dabei kann sich das Formylguanidin aus Formylformamidin oder Formamid und Guanidin bilden. Formamid wird bei dem Zerfall des Trisformaminomethans frei (siehe oben). Setzt man die substituierten Guanidine mit Ameisensäureester oder Dimethylformamid-diäthylacetal um, so erhält man N-mono- oder N,N'-disubstituierte 2,4-Diamino-s-triazine (Tabelle 2).

Es gibt einige Methoden zur Herstellung von N-monosubstituierten Diamino-s-triazinen, so z. B. die Reaktion von Biguanidinen mit Formylierungsmitteln wie Ameisensäureäthylester [9], die von uns früher veröffentlichte Methode der Umsetzung von 4-Amino-2-methylmercapto-s-triazin mit Aminen [7] oder die Reduktion von 2-Amino-4-butylamino-6-chloro-s-triazin [10]. Unsere neue Synthese übertrifft die bisherigen an Einfachheit.

Von den N-disubstituierten Diamino-s-triazinen war bisher nur das über mehrere Stufen gewonnene 2,4-Dianilino-s-triazin [11-13] bekannt.

Die bisher untersuchten N-monosubstituierten 2,4-Diamino-s-triazine zeigen diuretische Wirkungen.

Das Schema 1 erklärt die Bildung der N-mono- und N,N'-disubstituierten Diamino-s-triazine unter Verwendung von Dimethylformamid-diäthylacetal (3).



Schema 1. Bildung N-mono- und N,N-disubstituierter Diamino-s-triazine aus Guanidinen und Dimethylformamid-diäthylacetal

- [9] C. G. Overberger u. S. L. Shapiro, J. Amer. chem. Soc. 76, 93 (1954).
 - [10] F. C. Schaefer, I. Hechenbleikner, G. A. Peters u. V. P. Wystrach, J. Amer. chem. Soc. 81, 1466 (1959).
 - [11] C. Grundmann u. A. Kreuzberger, J. Amer. chem. Soc. 77, 44 (1955).
 - [12] J. T. Thurston, J. R. Dudley, D. W. Kaiser, I. Hechenbleikner, F. C. Schaefer u. D. Holm-Hansen, J. Amer. chem. Soc. 73, 2981 (1951).
 - [13] I. Hechenbleikner, J. Amer. chem. Soc. 76, 3032 (1954).

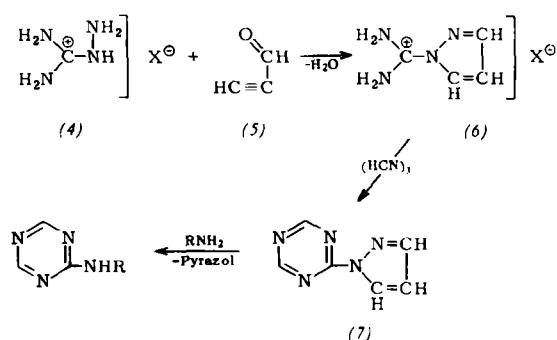
Erwähnt sei, daß man primär auch die Abspaltung von Ammoniak oder $(R^1R^2)NH$ unter Bildung des Biguanidins annehmen kann, das dann nach der Reaktion mit Dimethylformamid-diäthylacetal unter Dimethylamin-Abspaltung in das Diamino-s-triazin übergeht. Bei den mit Ameisensäureester durchgeführten Versuchen erfolgt statt des Eintritts der Dimethylamino-methylen-Gruppe eine Formylierung und anschließend statt der Abspaltung von Dimethylamin eine Abspaltung von Wasser.

Aus den bisherigen Versuchen läßt sich noch nicht ersehen, wann es zur Bildung von N-mono- oder von N,N'-disubstituierten Diamino-s-triazinen kommt. Mit Sicherheit spielen sterische Momente keine Rolle.

Daß nicht jedes Formylierungsmittel zur Synthese von Diamino-s-triazinen gleich gut geeignet ist, zeigt das Beispiel der Ameisensäure. Sie bildet mit Phenylguanidin zunächst das Formiat. Erhitzt man dieses jedoch längere Zeit auf $165^{\circ}C$ (Zersetzungstemperatur des Formiats), so bildet sich ebenfalls 2,4-Dianilino-s-triazin.

Eine weitere einfache Darstellung N-substituierter Monoamino-s-triazine fanden wir durch die Synthese des 2-(Pyrazol-1-yl)-s-triazins (7) und seine Umsetzung mit Aminen (Tabelle 3). Bei der Umsetzung von Amino-guanidin (4) (als Bicarbonat) mit Propargylaldehyd (5) in Gegenwart von Salzsäure in der Kälte erhält man das Pyrazol-1-amidin (6) als Hydrochlorid (Ausbeute 93%),

phenyl-guanidin. An Stelle von Ammoniak oder Aminen lassen sich zur Spaltung ganz allgemein nucleophile Agentien verwenden.



b) Mono- und disubstituierte s-Triazine

Als einziges Formylamidin ist in der Literatur Formylbenzamidin [4] beschrieben. Bei der Nacharbeitung stellten wir jedoch fest, daß es sich dabei um 2,4-Diphenyl-s-triazin handelte. Unsere Versuche, ein Formylamidin darzustellen, scheiterten ohne Ausnahme. Benzamidin z. B. setzt sich bereits bei $30^{\circ}C$ mit Ameisensäureester zu Diphenyl-s-triazin um. Dieser Befund führte uns zu einer einfachen Synthese di- und mono-substituierter s-Triazine: Durch Umsetzung von Amidinen mit Ameisensäureester oder Dimethylformamid-diäthylacetal erhielten wir 2,4-disubstituierte s-Triazine (Tabelle 4).

Tabelle 4. Übersicht über die aus Amidinen und Formylierungsmitteln synthetisierten 2,4-disubstituierten s-Triazine

-Amidin	Formylierungsmittel	-s-Triazin	Ausb. [%]	Fp [°C]	Kp [°C/735 Torr]
Acet-	Ameisensäure-äthylester	2,4-Dimethyl-	39	45–46	142
Propion-	Ameisensäure-äthylester	2,4-Diäthyl-	35	—	172
Benz-	Dimethylformamid-diäthylacetal	2,4-Diphenyl-	37	85–87	—
Phenylacet-	Dimethylformamid-diäthylacetal	2,4-Dibenzyl-	13	80–82	—
Nicotinsäure-	Ameisensäure-äthylester	2,4-Dipyrid-3-yl-	11	199–202	—

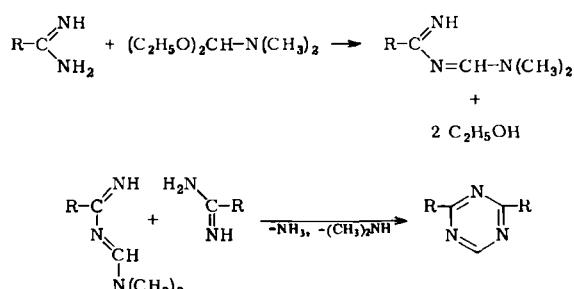
das sich mit Ammoniak leicht in die freie Verbindung (Ausbeute 89%) überführen läßt. Zur Synthese des 2-(Pyrazol-1-yl)-s-triazins (7) wird das Hydrochlorid mit Triazin in methanolischer Lösung bei Raumtemperatur umgesetzt (Ausbeute 87%).

Das 2-Anilino-s-triazin erhält man nur mit einem großen Überschuß an Anilin, andernfalls entsteht N,N',N''-Tri-

Tabelle 3. Übersicht über die aus 2-(Pyrazol-1-yl)-s-triazin und Aminen erhaltenen N-substituierten Monoamino-s-triazine

-Amin	-s-Triazin	Ausb. [%]	Fp [°C]
Ammoniak	2-Amino-	92	224–225
Hydrazin	2-Hydrazino-	74	178–179
Methyl-	2-Methylamino-	79	109–110
Dimethyl-	2-Dimethylamino-	49	85–88
Äthyl-	2-Äthylamino-	76	64–66
Butyl-	2-Butylamino-	59	61–62
Benzyl-	2-Benzylamino-	63	105–106
Cyclohexyl-	2-Cyclohexylamino-	52	133–134
Morpholin	2-Morpholino-	72	106–108
Anilin	2-Anilino-	19	170–172
p-Toluidin	2-(p-Toluidino)-	59	210–212
p-Nitroanilin	2-(p-Nitroanilino)-	54	302–305

Den Ablauf der Reaktion zeigt das Schema 2.

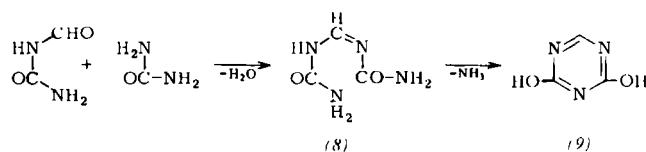


Schema 2. Bildung 2,4-disubstituierter s-Triazine aus Amidinen und Dimethylformamid-diäthylacetal

c) 2,4-Dihydroxy-, 2-Amino-4-hydroxy- und 2-Amino-4-methylmercapto-s-Triazin

Das Prinzip der Umsetzung eines Guanidins oder Amidins mit einem Formylierungsmittel übertrugen wir auf Harnstoff und Thioharnstoff. Die in diesem Abschnitt geschilderten Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Erhitzen von Harnstoff mit Orthoameisensäureäthylester (165 °C) führte zum N,N'-Dicarbamylformamidin (8), das durch längeres Erhitzen (175 °C) unter Ammoniakabspaltung in das 2,4-Dihydroxy-s-triazin (9) übergeführt werden konnte.

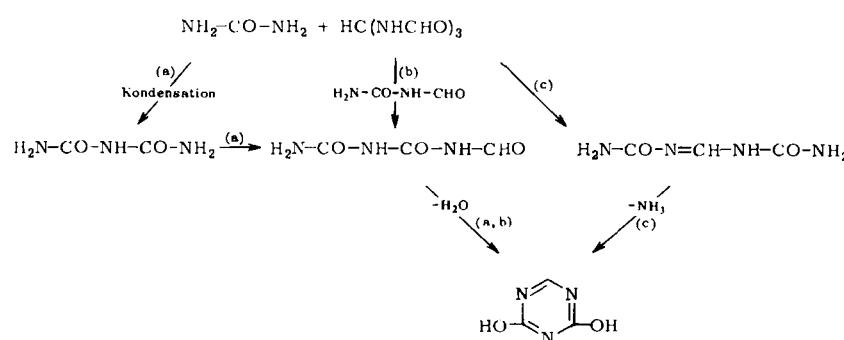


Zur selben Zeit synthetisierten *Piskala* und *Gut* [14] 2,4-Dihydroxy-s-triazin einmal aus N,N'-Dicarbamylformamidin durch Kondensation mit Natriumalkoholat, zum anderen aus Biuret und Ameisensäureester.

Direkt zum Dihydroxy-s-triazin führte die Umsetzung von Harnstoff mit Trisformaminomethan (43 % Ausbeute). Nach der Umsetzung von Monoamino-s-triazinen (siehe oben) war dieses Ergebnis überraschend. Man hätte entsprechend die Bildung von Monohydroxy-s-triazin erwarten dürfen.

Für die Bildung von Dihydroxy-s-triazin aus Harnstoff und Trisformaminomethan sind wiederum verschiedene Reaktionswege denkbar:

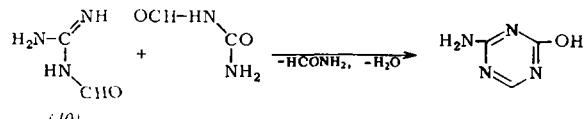
- Kondensation von Harnstoff zu Biuret, Formylierung von Biuret zu Formylbiuret und Ringschluß unter Wasser-Austritt.
- Reaktion von Harnstoff mit Trisformaminomethan zu Formylharnstoff, anschließend Kondensation unter Formamid-Austritt zu Formylbiuret und Ringschluß unter Wasser-Austritt.
- Reaktion von Harnstoff mit Trisformaminomethan – entsprechend der Reaktion von Aminen mit Trisformaminomethan zu Amidinen (siehe unten) – zu



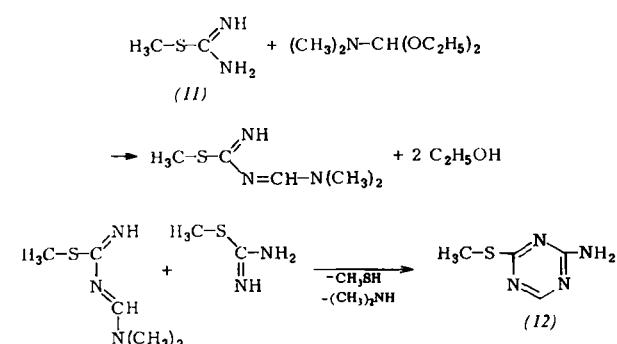
N,N'-Dicarbamylformamidin und Ringschluß unter Ammoniak-Austritt.

Im Anschluß an die direkte Synthese des Dihydroxy-s-triazins versuchten wir, auch 4-Amino-2-hydroxy-s-triazin direkt aus Harnstoff, Guanidin und einem Formylierungsmittel darzustellen. Unter Verwendung von Orthoameisensäureester oder Formamid ließ sich das gewünschte Triazin in 40-proz. Ausbeute gewinnen.

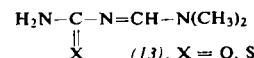
Zur Deutung des Reaktionsablaufes gibt es verschiedene Möglichkeiten. Im folgenden formulieren wir die Umsetzung als Reaktion zwischen primär entstandenem Formylguanidin (10) und Formylharnstoff:



Bereits früher [7] hatten wir aus S-Methyl-isothioharnstoff (11) und Formamid 2-Methylmercapto-4-amino-s-triazin (12) erhalten. Die gleiche Verbindung erhielten wir jetzt bei Verwendung von Dimethylformamid-diäthylacetal statt Formamid (Ausbeute 56%).



Entsprechend läßt sich die Reaktion mit Formamid über den N-Formyl-S-methyl-isothioharnstoff formulieren. Stellt man sich statt der Abspaltung von Methylmercaptan eine Ammoniak-Abspaltung vor, so müßte ein Dimethylmercapto-s-triazin entstehen. In der Tat läßt sich bei der Umsetzung mit Formamid diese Verbindung in 9-proz. Ausbeute isolieren.



Überraschenderweise führten die Umsetzungen von Dimethylformamid-diäthylacetal mit Harnstoff und Thioharnstoff nicht zu s-Triazinen. Die Reaktion blieb vielmehr auf der Stufe der Dimethylaminomethylen-Ver-

bindungen (13) stehen. Diese sind so beständig, daß sie sich beim Erhitzen zersetzen, ohne 2,4-disubstituierte s-Triazine zu bilden.

III. Synthesen substituierter N,N-Dimethylamidine

Da sich die Dimethylaminomethylen-Verbindungen unter Dimethylamin-Abspaltung in N-Formyl-Verbindungen überführen lassen [15], kann man sie als potentielle N-Formyl-Verbindungen ansehen. Dementsprechend

[14] A. *Piskala* u. J. *Gut*, Collect. czechoslov. chem. Commun. 26, 2519 (1961).

[15] H. *Eilingsfeld*, M. *Seefelder* u. H. *Weidinger*, Angew. Chem. 72, 836 (1960).

kann man Dimethylformamid-diäthylacetal als „Formylierungsmittel“ auffassen. Andererseits kann man aber auch die Dimethylamino-methylen-Verbindungen auf Grund der Gruppierung

Gegenüber der früher von uns beschriebenen Amidinsynthese aus dem Dimethylformamid-Phosphoroxychlorid-Komplex und Aminen [16] zeichnet sich die neue Methode durch größere Einfachheit aus. Erwähnt

Tabelle 5. Übersicht über die aus Aminen und Dimethylformamid-diäthylacetal dargestellten substituierten N,N-Dimethyl-amidine

Amin	Amidin	Ausb. [%]	Kp [°C/mm]	Fp [°C]
2-Amino-pyridin	N,N-Dimethyl-N'-pyrid-2-yl-formamidin	91	67/0,02	34–36
3-Amino-pyridin	N,N-Dimethyl-N'-pyrid-3-yl-formamidin	64	80/0,1	—
4-Amino-pyridin	N,N-Dimethyl-N'-pyrid-4-yl-formamidin	91	92/0,05	54–60
3-Amino-1,2,4-triazol	N,N-Dimethyl-N'-1,2,4-triazol-3-yl-formamidin	87	—	165
4-Amino-1,2,4-triazol	N,N-Dimethyl-N'-1,2,4-triazol-4-yl-formamidin	83	—	129
p-Nitroanilin	N,N-Dimethyl-N'-p-nitrophenyl-formamidin	91	—	86
m-Nitroanilin	N,N-Dimethyl-N'-m-nitrophenyl-formamidin	78	195/10	—
o-Nitroanilin	N,N-Dimethyl-N'-o-nitrophenyl-formamidin	89	189/10	—
Pikramid	N,N-Dimethyl-N'-2,4,6-trinitrophenyl-formamidin	95	—	182
5-Amino-1,2,3,4-tetrazol	N,N-Dimethyl-N'-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-formamidin	81	—	200
Sulfaguanidin	ω,ω'-Bis-(N,N-dimethylformamidino)-sulfaguanidin	87	—	184–186
2,4-Diamino-s-triazin	2,4-Bis-(N,N-dimethylformamidino)-s-triazin	88	—	235–237

–N=CH–N= als Formamidine auffassen. Solche substituierten N,N-Dimethyl-amidine waren daher allgemein bei der Umsetzung von Dimethylformamid-diäthylacetal mit primären Aminen zu erwarten. Die Verbindungen ließen sich in guten bis sehr guten Ausbeuten durch Erwärmen in wenig Alkohol gewinnen (Tabelle 5).

Es ist bemerkenswert, daß von den umgesetzten Verbindungen Sulfaguanidin kein s-Triazin, sondern nur die

Tabelle 6. Übersicht über die aus Aminen und Trisformaminomethan dargestellten Formamidine

Amin	Amidin	Ausb. [%]
β-Naphthyl-	N,N'-Di-β-naphthylformamidin	40
4-Amino-diphenyl-	N,N'-Di-4-diphenylformamidin	43
3-Amino-s-triazol	N-(s-Triazol-3-yl)-formamidin	13
o-Phenyldiamin	Benzimidazol	71

Bis-dimethylaminomethylen-Verbindung bildet. Interessant ist weiterhin, daß Pikramid, das sich mit keinem der üblichen Formylierungsmittel formylieren läßt, eine „N-Formyl“-Verbindung liefert.

sei, daß wir verschiedene Formamidine auch aus Trisformaminomethan und Aminen herstellen konnten (Tabelle 6) [17]. Die Verbindungen sind bekannt und wurden bisher aus den Aminen mit Formylierungsmitteln wie Orthoameisensäureester, Ameisensäureester, Ameisensäure, Formamid usw. dargestellt.

Als Nebenprodukte entstehen die N-monosubstituierten Formamid-Derivate. Das N-(s-Triazol-3-yl)-formamid erhielten wir erst nach Erhitzen des entstandenen N-(s-Triazol-3-yl)-formamids über seinen Schmelzpunkt. Aus Benzylamin und aus Äthylendiamin konnten wir nur die entsprechenden Formamid-Derivate N-Benzyl-formamid und N,N'-Äthylenbisformamid isolieren und nicht die erwarteten Amidine N,N'-Dibenzyl-formamidin bzw. das Δ^2 -Imidazolin, das wie das Benzimidazol als cyclisches Formamidin angesehen werden kann.

Eingegangen am 3. Juli 1963 [A 315]

[16] H. Bredereck, R. Gompper, K. Klemm u. H. Rempfer, Chem. Ber. 92, 837 (1959).

[17] W. Bauer, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1963.