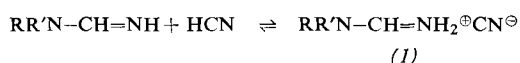
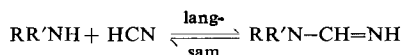
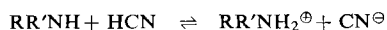


## Aus der Chemie der Formamidine

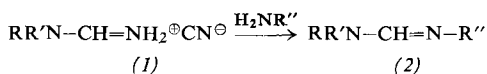
M. Seefelder, Ludwigshafen/Rhein

GDCh-Ortsverband Südwürttemberg, Freiburg/Brsg.,  
am 26. November 1965

Die Umsetzung von wasserfreier Blausäure mit Aminen ermöglicht die Synthese einer großen Zahl substituierter Formamidine. Während nach *Stewart* und *Fontana*<sup>[1]</sup> Amine mit Blausäure nur unter Salzbildung reagieren sollen, isolierte *Erickson*<sup>[2]</sup> nach längerer Reaktionsdauer und Hydrolyse Formamide. Die Annahme der gekoppelten Gleichgewichte

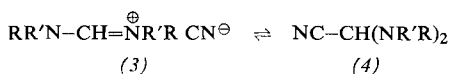


macht die Entstehung aller beobachteten Produkte plausibel. Das im Gleichgewicht vorhandene Amidiniumsalz (1) reagiert mit nucleophilen Reagentien: mit Wasser entstehen Formamide<sup>[2]</sup>, mit H<sub>2</sub>S Thioformamide<sup>[3]</sup>. Diese Thioformamid-Synthese erwies sich als sehr leistungsfähig. Primäre Amine können aus (1) Ammoniak verdrängen, unter Bildung N,N'-disubstituierter<sup>[4]</sup> und N,N,N'-trisubstituierter



Formamidine (2) (R' = H bzw. Alkyl). Sowohl mit aliphatischen wie mit aromatischen Aminen werden die trisubstituierten Formamidine in teilweise ausgezeichneten Ausbeuten erhalten.

Mit sekundären Aminen entstehen analog die Cyanide (3), die nach Spektren und Molgewichtsbestimmungen in Lösung in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels mit den Glyoxylsäurenitril-aminalen (4) im Gleichgewicht stehen.



In Substanz liegt nicht (3), sondern (4) vor. Verbindungen (3) werden bei der Reaktion von stark nucleophilen cyclaliphatischen sekundären Aminen im Überschuß mit Blausäure in guten Ausbeuten erhalten. Gegenüber Wasser, H<sub>2</sub>S und Aminen verhalten sich die Verbindungen (3) wie die Amidiniumsalze (1): es werden Formamide, Thioformamide und trisubstituierte Formamide gebildet.

Im Gegensatz zu Literaturangaben ließen sich N,N'-disubstituierte Formamidine in Gegenwart stöchiometrischer Mengen einer „Hilfsbase“ (z. B. NaOH) mit Sulfonsäurechloriden glatt in Sulfonylderivate überführen. In der Umsetzung aromatischer Amine in trisubstituierte Formamidine, anschließender Alkylierung zu quartären Amidiniumsalzen und Verseifung wurde eine Methode zur Herstellung sehr reiner sekundärer aromatischer Amine gefunden, die allen bekannten Methoden in der Selektivität überlegen ist.

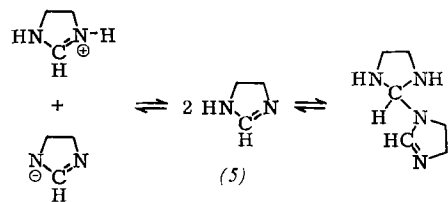
[1] T. D. Stewart u. B. J. Fontana, J. Amer. chem. Soc. 62, 328 (1940).

[2] J. G. Erickson, J. org. Chemistry 20, 1569 (1955).

[3] P. L. Benneville, J. S. Strong u. V. T. Elkind, J. org. Chemistry 21, 772 (1956); M. Seefelder, unveröffentlicht.

[4] W. Jentzsch u. M. Seefelder, Chem. Ber. 98, 1342 (1965).

Die N,N'-disubstituierten Formamidine sind in Lösung stark assoziiert. Für Tetrahydropyrimidin und Imidazolin (5) legen Molgewichtsbestimmungen und spektroskopische Befunde die Annahme von Gleichgewichten nahe:



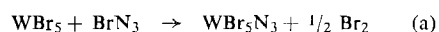
[VB 971]

## Synthesen und Strukturprobleme von Azid- und Nitridhalogeniden<sup>[1]</sup>

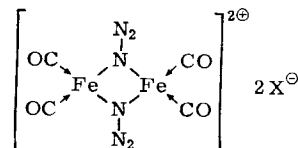
K. Dehnicke, Stuttgart

Anorganisch-chemisches Kolloquium der Universität  
Erlangen, am 2. Dezember 1965

Aus WBr<sub>5</sub> und BrN<sub>3</sub> entsteht hochexplosives, in CCl<sub>4</sub> lösliches WBr<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (Symmetrie C<sub>4v</sub>):

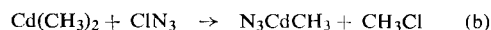


UCl<sub>5</sub> reagiert mit ClN<sub>3</sub> nach Modellreaktion (a) ebenfalls zu einem Azidchlorid, wahrscheinlich UCl<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, das in siedendem CCl<sub>4</sub> N<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub> abspaltet, wobei polymeres UNCl<sub>3</sub> entsteht. Mit den Metallocarbonylen Fe(CO)<sub>5</sub>, Mo(CO)<sub>6</sub> und W(CO)<sub>6</sub> reagieren ClN<sub>3</sub> oder BrN<sub>3</sub> unter Bildung definierter Carbonylazidhalogenide M(CO)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>X (X = Cl, Br). Nach den IR-Spektren und dem magnetischen Verhalten liegen bei den Eisenverbindungen weitgehend planare Vierringe mit ionogen gebundenem Halogen vor:



Diese Verbindungen weisen den Paramagnetismus des ungestörten Fe<sup>2+</sup>-Ions auf (μ = 5,29 B. M., Θ = 0°) und sind die ersten Vertreter paramagnetischer Eisencarbonylverbindungen. Bei den Fe-C-Bindungen scheint es sich um reine σ-Bindungen ohne Rückbindungsanteile zu handeln. Durch thermischen Abbau im Vakuum bei 90°C entstehen die CO-freien Azidhalogenide FeClN<sub>3</sub> und FeBrN<sub>3</sub> (μ = 4,80 B. M., Θ = 12°). Sowohl die Carbonylazide als auch die einfachen Azidhalogenide des Fe<sup>II</sup> sind nicht explosiv, was auf die Beanspruchung des freien Elektronenpaares am α-N-Atom zurückgeführt wird. Die Carbonylazidhalogenide des Mo und W, M(CO)<sub>2</sub>ClN<sub>3</sub>, weisen polymere Struktur auf (KZ = 6), wobei sowohl Cl wie auch N<sub>3</sub> Brückenfunktionen übernehmen. Dadurch kommt es zu intensiven Metall-Metall-Wechselwirkungen, was sich im magnetischen Verhalten äußert: Mo(CO)<sub>2</sub>ClN<sub>3</sub>: μ = 0,93 B. M., Θ = -20°; W(CO)<sub>2</sub>ClN<sub>3</sub>: χ<sub>Mol</sub> = -74,9 · 10<sup>-6</sup>.

Mit metallorganischen Verbindungen wie Cd(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und [Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> reagiert ClN<sub>3</sub> unter partiellem Austausch von Alkyl gegen Azid:



Cadmiummethylazid bildet weiße, unschmelzbare Kristalle, die nach dem IR-Spektrum ionogen aufzufassen sind: [CdCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[N<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Aluminium-diäthyl-monoazid ist eine farblose, destillierbare Flüssigkeit (Kp = 63°C/10<sup>-3</sup> mm Hg), die über die Azidogruppen dimerisiert. Nach dem IR-Spektrum enthält sie einen streng planaren Al-N-Vierring.

[VB 970]

[1] Unter Mitarbeit von G. Lange, J. Müller, D. Seybold und J. Strähle.