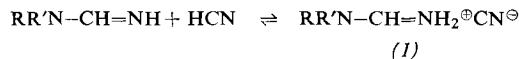
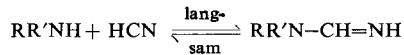
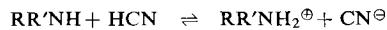


Aus der Chemie der Formamidine

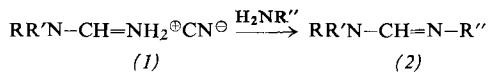
M. Seefelder, Ludwigshafen/Rhein

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^[1] Amine mit Blausäure nur unter Salzbildung reagieren sollen, isolierte Erickson^[2] nach längerer Reaktionsdauer und Hydrolyse Formamide. Die Annahme der gekoppelten Gleichgewichte

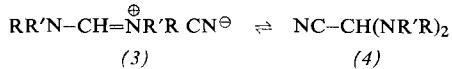


macht die Entstehung aller beobachteten Produkte plausibel. Das im Gleichgewicht vorhandene Amidiniumsalz (1) reagiert mit nucleophilen Reagentien: mit Wasser entstehen Formamide^[2], mit H₂S Thioformamide^[3]. Diese Thioformamid-Synthese erwies sich als sehr leistungsfähig. Primäre Amine können aus (1) Ammoniak verdrängen, unter Bildung N,N'-disubstituierter^[4] und N,N,N'-trisubstituierter



Formamide (2) (R' = H bzw. Alkyl). Sowohl mit aliphatischen wie mit aromatischen Aminen werden die trisubstituierten Formamide 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 cycloaliphatischen sekundären Aminen im Überschuß mit Blausäure in guten Ausbeuten erhalten. Gegenüber Wasser, H₂S 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 Formamide in Gegenwart stöchiometrischer Mengen einer „Hilfsbase“ (z. B. NaOH) mit Sulfonsäurechloriden glatt in Sulfonylderivate überführen. In der Umsetzung aromatischer Amine in trisubstituierte Formamide, 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.

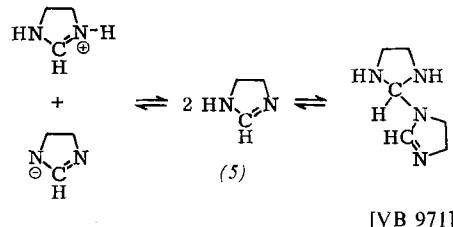
[1] T. D. Stewart u. B. J. Fontana, J. Amer. chem. Soc. 62, 328 (1940).

[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. Jentsch u. M. Seefelder, Chem. Ber. 98, 1342 (1965).

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



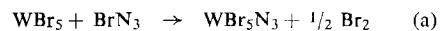
[VB 971]

Synthesen und Strukturprobleme von Azid- und Nitridhalogeniden^[1]

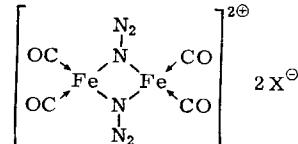
K. Dehnicke, Stuttgart

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

Aus WBr₅ und BrN₃ entsteht hochexplosives, in CCl₄ lösliches WBr₅N₃ (Symmetrie C_{4v}):

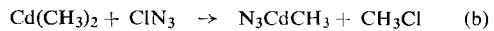


UCl₅ reagiert mit ClN₃ nach Modellreaktion (a) ebenfalls zu einem Azidchlorid, wahrscheinlich UCl₅N₃, das in siedendem CCl₄ N₂ und Cl₂ abspaltet, wobei polymeres UNCl₃ entsteht. Mit den Metallcarbynen Fe(CO)₅, Mo(CO)₆ und W(CO)₆ reagieren ClN₃ oder BrN₃ unter Bildung definierter Carbonylazidhalogenide M(CO)₂N₃X (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 Fe²⁺-Ions auf ($\mu = 5,29$ B.M., $\Theta = 0^\circ$) 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 FeClN₃ und FeBrN₃ ($\mu = 4,80$ B.M., $\Theta = 12^\circ$). Sowohl die Carbonylazide als auch die einfachen Azidhalogenide des Fe^{II} sind nicht explosiv, was auf die Beanspruchung des freien Elektronenpaares am α -N-Atom zurückgeführt wird. Die Carbonylazidhalogenide des Mo und W, M(CO)₂CIN₃, weisen polymere Struktur auf (KZ = 6), wobei sowohl Cl wie auch N₃ Brückenfunktionen übernehmen. Dadurch kommt es zu intensiven Metall-Metall-Wechselwirkungen, was sich im magnetischen Verhalten äußert: Mo(CO)₂CIN₃: $\mu = 0,93$ B.M., $\Theta = -20^\circ$; W(CO)₂CIN₃: $\chi_{Mol} = -74,9 \cdot 10^{-6}$.

Mit metallorganischen Verbindungen wie Cd(CH₃)₂ und [Al(C₂H₅)₃]₂ reagiert ClN₃ unter partiell austausch von Alkyl gegen Azid:



Cadmiumumethylazid bildet weiße, unschmelzbare Kristalle, die nach dem IR-Spektrum ionogen aufzufassen sind: [CdCH₃][⊕]N₃[⊖]. Aluminium-diäthyl-monoazid ist eine farblose, destillierbare Flüssigkeit ($K_p = 63$ °C/10⁻³ 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.