

genannten Bedingungen bei einem Rücklaufverhältnis von 1:10 und anschließender Aufarbeitung des Reaktionsgemisches 1.2-Di-*n*-butoxy-äthen in 31-proz. Ausbeute isoliert werden.

Die Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit von herbem Geruch; unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol und Äther. Sdp.₂₅ 107.5° (Drehbandkolonne), Sdp.₇₆₀ 205° (korr.), d_4^{23} 0.8562, n_D^{23} 1.4317. Mol.-Refr.: Ber. 51.199, gef. 52.140.

$C_{16}H_{20}O_2$ (172.1) Ber. C 69.76 H 11.63 Gef. C 69.71 H 11.85

Katalytische Hydrierung von 1.2-Di-*n*-butoxy-äthen: 8.59 g 1.2-Di-*n*-butoxy-äthen wurden in 50 ccm Alkohol i. Ggw. von Raney-Nickel hydriert. Nach 2½ Stdn. waren 90% des theoret. notwendigen Wasserstoffs verbraucht; nach weiteren 4 Stdn. war die Hydrierung beendet. Nach Entfernung des Alkohols wurde Glykol-di-*n*-butyläther erhalten. Sdp.₇₆₀ 195°, n_D^{23} 1.0407 (v. Berggardh²): Sdp.₇₆₀ 195–196°, n_D^{23} 1.0406).

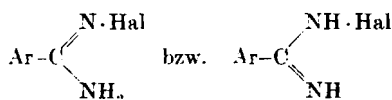
62. Joachim Goerdeler und Kurt Wember: Über *N*-Halogen-amidine, I. Mitteil.: Darstellung und Eigenschaften des *N*-Chlor-form- und acetamidins

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 14. November 1952)

Die *N*-Chlor-Verbindungen des Form- und Acetamidins lassen sich aus den Amidin-Salzen mit Hypochlorit herstellen. Die Verbindungen sind unbeständig und unterscheiden sich hierin merklich vom *N*-Chlor-benzamidin. Die spontane Zersetzung des *N*-Chlor-formamidins liefert u. a. das bekannte Formoguanamin (Diamino-triazin).

N-Halogen-Verbindungen aromatischer Amidine wurden erstmals von J. Bougault und P. Robin¹⁾ beschrieben. In einer Folge von Arbeiten²⁾ hat besonders der letztgenannte die Eigentümlichkeiten dieser Verbindungsklasse



gezeigt. Von den Ergebnissen seien hier erwähnt: 1.) die verhältnismäßig große Stabilität selbst der Jod-Verbindungen, 2.) die Tatsache, daß – bis auf einen komplizierten Fall – stets nur ein Wasserstoffatom der Amidin-Gruppierung durch Halogen ersetzt wird, 3.) die Möglichkeit, Halogen auf andere Verbindungen zu übertragen.

Uns waren diese Verbindungen wegen bestimmter Austauschmöglichkeiten, die sie zu bieten schienen, interessant. Hierzu benötigten wir u. a. die einfachsten aliphatischen Vertreter dieser Klasse, über deren Herstellung und Eigenschaften hier kurz berichtet werden soll.

Das übliche, auch von Bougault und Robin¹⁾ benutzte Darstellungsverfahren für solche Verbindungen geht aus von den Amidinsalzen, die mit Hypohalogenit umgesetzt werden.

¹⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 171, 38 [1920], 172, 452 [1921].

²⁾ P. Robin, Ann. Chimie [9] 16, 125 [1921]; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 173, 1085 [1921], 177, 1304 [1923].

Hypochlorit-Lösungen enthalten gewöhnlich überschüssiges Alkali. Für die Herstellung der fraglichen empfindlichen Stoffe ist dessen Menge bzw. Konzentration nicht gleichgültig. So gab z. B. eine bestimmte Formamidin-hydrochlorid-Lösung (1 Mol) mit der stöchiometrischen Menge Natriumhypochlorit und 0.7 Mol überschüssiger Natronlauge 37% Ausbeute, mit 0.4 Mol überschüssiger Natronlauge dagegen 80%. Andererseits muß eine Verschiebung in das saure Gebiet während der Reaktion vermieden werden.

Es tauchte bei diesen Amidinen die Frage auf, ob überhaupt das Arbeiten im alkalischen Medium erfolgversprechend sei, da nach A. Pinner³⁾ Formamidin „auch nicht einmal vorübergehend entstehen zu können scheint“, sondern sich sofort zu Ammoniak und Blausäure zersetzt. Orientierende Versuche ergaben, daß in einer wäßrigen Lösung, die an freiem Formamidin 0.6 mol, an freier Natronlauge 0.9 n war, bei 0° nach 10 Min. noch 59% des Formamidins sich (als Pikrat) nachweisen ließen (nach 1 Min. schwacher Ammoniak-Geruch).

Da die Chlorierung auch bei Temperaturen zwischen 0° und -10° praktisch momentan verläuft, spielt die alkalische Zersetzung dieser empfindlichen Amidine noch keine merkbare Rolle, wie auch durch die Ausbeute belegt wird.

Ein über das stöchiometrische Verhältnis hinausgehender Hypochlorit-Zusatz ist schädlich. Zu beachten ist deshalb auch die richtige Reihenfolge (Hypochlorit zu Amidin-salz-Lösung, nicht umgekehrt!) und gutes Schütteln oder Rühren.

Alle diese Vorsichtsmaßnahmen, zu denen auch das Einhalten möglichst tiefer Temperaturen gehört, verlangen beim Formamidin-Derivat striktere Beachtung als bei der Acetamidin-Verbindung.

Die Abtrennung der in der wäßrigen Reaktionsmischung entstandenen *N*-Halogen-Verbindungen geschieht zweckmäßig durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther. Nach Verdampfen des Lösungsmittels bleiben die gewünschten Substanzen in guter Ausbeute (70–80% d. Th.) zurück. Eine weitere Reinigung stößt auf Schwierigkeiten.

Die beiden *N*-Halogen-amidine sind farblose, leicht stechend riechende Substanzen. Die Formamidin-Verbindung konnte nicht völlig rein erhalten werden, s. Versuchsteil. Die Verbindungen sind gut löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln außer Kohlenstofftetrachlorid und Petroläther. Die wäßrigen Lösungen reagieren lackmusneutral; mit angesäuertem Kaliumjodid wird quantitativ Jod ausgeschieden.

Das *N*-Chlor-formamidin zeigt — anders als das Acetamidin-Derivat — eine erhebliche Empfindlichkeit gegen Alkali. So fiel in einer wäßrig-alkalischen Lösung, die in bezug auf die Chlor-Verbindung 0.02 mol, in bezug auf KOH 0.01 n war, bei 0° der Oxydationswert innerhalb 5 Min. auf 69% des Anfangswertes; in einer 0.04 n Lauge lag der entsprechende Wert bei 11%.

Über die Beständigkeit des *N*-Chlor-formamidins (0.06–0.14 mol) in einigen Lösungsmitteln orientiert die folgende Tafel (der verbliebene Oxydationswert kann vermutlich mit noch vorhandener *N*-Chlor-Verbindung gleichgesetzt werden):

Tafel. Beständigkeit von *N*-Chlor-formamidin bei 0° und Zimmertemperatur

| Lösungsmittel | Wasser | | Methanol | | Äthanol | | Äther | |
|-----------------------------------------------|---------|---------|----------|-------|---------|-------|-------|---------|
| Temperatur | 0° | Z. T. | 0° | Z. T. | 0° | Z. T. | 0° | Z. T. |
| Nach 10 Tagen noch vorhandener Oxydationswert | etwa 84 | etwa 10 | 94 | 15 | 99 | 25 | 100 | etwa 55 |

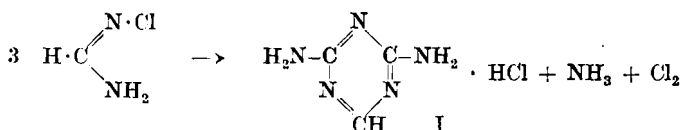
Beide Verbindungen sind thermisch instabil. Bei plötzlichem Erhitzen kann sehr lebhaftere Verpuffung eintreten. Auch bei gewöhnlicher Temperatur ist die Haltbarkeit gering. Die Acetamidin-Verbindung verfärbt sich z. B.

³⁾ „Die Imidoäther und ihre Derivate“ (Berlin 1892), S. 94.

beim Stehen im verschlossenen Gefäß in einigen Tagen über Gelb nach Rot; die Formamidin-Verbindung läßt sich auch bei 0° nicht völlig unzersetzt aus ihrer ätherischen Lösung isolieren.

Wird *N*-Chlor-formamidin an der Luft sich selbst überlassen, so beobachtet man nach einer Stunde in der Flüssigkeit Bläschen; das entweichende Gas färbt Kaliumjodid-Stärke-Papier und enthält Chlor. Nach 8 Stdn. ist eine im wesentlichen kristalline, fast farblose Masse entstanden, die angesäuertes Kaliumjodid nicht mehr oxydiert. Sie enthält Ammoniumchlorid (etwa 7 Gew.-%) und Formoguanamin-hydrochlorid (I) (etwa 30 Gew.-%).

Ein Vergleichspräparat, nach der Vorschrift von M. Nencki⁴⁾ durch Erhitzen von Guanidin-formiat hergestellt, zeigte die gleichen Eigenschaften (Form der Oxalate, Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt der Pikrate). Die Entstehung dieses Triazin-Derivates kann durch die folgende Gleichung wiedergegeben werden:



Jedoch spielen Nebenreaktionen offenbar noch eine beträchtliche Rolle, da nur 40–50% der berechneten Menge Formoguanamin anfallen.

Die spontane Zersetzung des *N*-Chlor-formamidins scheint unter Feuchtigkeitsausschluß andersartig zu verlaufen. Das kristalline Formoguanamin-hydrochlorid entsteht auch nach langem Stehen erst, wenn zu der Masse, die sicherlich nicht mehr das Ausgangsmaterial ist, einige Tropfen Wasser gegeben werden.

Die beschriebene geringe Stabilität beider Halogenamidine steht in starkem Gegensatz zu der Beständigkeit des *N*-Chlor-benzamidins. Es ist interessant, daß bei den *N*-Halogen-Verbindungen der entsprechenden Säureamide ein derartiger Unterschied nicht beobachtet wird.

Beschreibung der Versuche

a) Formamidin-hydrochlorid wurde nach Pinner³⁾ hergestellt. Dieses Verfahren erwies sich hinsichtlich der Ausbeute dem Verfahren von L. Claisen⁵⁾ überlegen (67% gegenüber 50% d. Th., bezogen auf HCN); allerdings nimmt es etwa 3 Tage mehr Zeit in Anspruch.

b) *N*-Chlor-formamidin: Man benutzt eine Hypochlorit-Lösung, die durch Lösen von 30.5 g Natriumhydroxyd in 200 ccm Wasser und Einleiten von 25 g Chlor unter starker Kühlung hergestellt wird.

2.5 g Formamidin-hydrochlorid (0.03 Mol) werden in 5 ccm Wasser gelöst und mit 40 ccm Äther überschichtet. Zu der in Eis-Kochsalz gekühlten Mischung werden 17 ccm kalter Hypochlorit-Lösung unter Schütteln zugetropft (1–2 Min.). Danach gibt man einen Überschuß an Kochsalz zu, schüttelt kräftig durch und trennt die Ätherschicht ab. Mit zwei weiteren Anteilen von je 40 ccm Äther wird die Extraktion vervollständigt. Den Auszug trocknet man einige Stunden mit Calciumchlorid im Eisschrank. Zur Gehaltsbestimmung entnimmt man einen aliquoten Teil (z. B. 2 ccm), versetzt ihn mit Wasser (z. B. 10 ccm), verdampft den Äther mit Hilfe eines übergeleiteten Luftstromes, setzt angesäuerte Kaliumjodid-Lösung hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat (1 ccm 0.1 *N* Na₂S₂O₃ = 3.9 mg *N*-Chlor-formamidin); Ausb. 80–85% d. Theorie.

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 1584 [1874].

⁵⁾ L. Claisen u. F. Matthews, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 308 [1883].

Die Isolierung des Präparates kann durch Verdampfen des Äthers unterhalb 0° i. Vak. (zuerst Wasserstrahl-, dann Ölpumpe) erfolgen. Es bleibt ein schwach gelbliches, leicht stechend riechendes Öl zurück, das anfänglich einen Reinheitsgrad von etwa 90–92% besitzt, sich aber schnell weiterzersetzt; Schmp. –17°.

Zur Analyse, die wegen der Zersetzlichkeit des isolierten Produktes nur indirekt vorgenommen werden kann, wurde eine wäßr. Lösung (10 ccm), die auf Grund der jodometr. Titration 117 mg *N*-Chlor-formamidin enthielt, mit Schwefelwasserstoff reduziert; nach Entfernen des überschüss. Schwefelwasserstoffs durch Kochen und Filtrieren wurde mit einer gesätt. wäßr. Pikrinsäure-Lösung (35 ccm) versetzt. Nach Einengen der Reaktionsmischung wurden 275 mg Formamidinpikrat isoliert und identifiziert. Die Mutterlauge enthielt — auf Grund von gesonderten Löslichkeitsbestimmungen — weitere 130 mg Pikrat (ber. 407 mg). Eine andere Lösung, die auf Grund der jodometrischen Bestimmung 69.6 mg *N*-Chlor-formamidin in 100 ccm Wasser enthalten sollte, wurde wie oben reduziert und nach Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt. Gef. 127.8 mg AgCl = 31.6 mg Cl (ber. 31.4 mg Cl).

Zur Orientierung über die Möglichkeit des Ausschüttelns von *N*-Chlor-formamidin mit verschiedenen Lösungsmitteln wurden je 5 ccm wäßr. Lösung mit je 5 ccm Extraktionsmittel geschüttelt. Nach Trennung der beiden Phasen wurde in ihnen jodometrisch der Gehalt an Chlor-Verbindung festgestellt. Es enthielten (ber. auf das angewendete *N*-Chlor-formamidin): Petroläther 5, Benzol 10, Tetrachlorkohlenstoff 12, Äther 34, Essigester 67%.

c) Isolierung und Identifizierung des Formoguanamin-hydrochlorids: Frisch hergestelltes, isoliertes *N*-Chlor-formamidin wurde an der Luft bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach 8 Stdn. wurde die Masse auf Ton abgepreßt, in Methanol warm gelöst und bis zur Trübung mit Kohlenstofftetrachlorid versetzt. Es schieden sich Kristalle von Formoguanamin-hydrochlorid ab.

$C_3H_5N_5 \cdot HCl$ (147.5) Ber. C 24.42 H 4.10 N 47.40 Cl 24.04

Gef. C 24.32 H 4.33 N 47.56 Cl 23.55

Die Verbindung bildet mit Pikrinsäure in Methanol ein schwerlösliches Pikrat. Hellgelbe Nadelchen (aus Methanol); Schmp. 247–249° (korr., teilweise Zers.).

$C_3H_5N_5 \cdot C_6H_3O_3N_3$ (340.1) Ber. N 32.95 Gef. N 33.26

d) Acetamidin-hydrochlorid wurde nach Org. Syntheses⁶⁾ hergestellt. Jedoch reichte die dort angegebene Zeit (3 Stunden) zur Umsetzung des Iminoäthers mit Ammoniak nicht aus; wir ließen etwa 30 Stdn. einwirken.

e) *N*-Chlor-acetamidin: Man löst 3.0 g wasserfreies Acetamidin-hydrochlorid (0.032 Mol) in 10 ccm Wasser und chloriert analog b) (Ätherzusatz erst am Schluß) mit 45 ccm 0.7 mol wäßr. NaOCl-Lösung, die bezogen auf freie NaOH 1.1 n ist. Die vereinigten Ätherextrakte (etwa 120 ccm) enthalten das *N*-Chlor-acetamidin in etwa 80-proz. Ausbeute. Will man die Verbindung in möglichst reinem Zustand isolieren, so verdampft man den Äther nach dem Trocknen über Calciumchlorid i. Vakuum. *N*-Chlor-acetamidin bleibt als farbloses, leicht stechend riechendes Öl zurück, das beim Anreiben kristallin erstarrt (Säulen, vom Schmp. 31°). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, Essigester und Eisessig, schwer in Kohlenstofftetrachlorid und Ligroin. Zur Analyse wurde eine Probe in Wasser gelöst, mit Kaliumjodid und Salzsäure versetzt und mit Thiosulfat titriert.

$C_2H_5N_2Cl$ (92.5) Ber. Cl 38.33 Gef. Cl 37.95

⁶⁾ Coll. Vol. I, S. 5 (Übersetzg. v. Asmus).