

CHRISTIAN JUTZ und HERMANN AMSCHLER

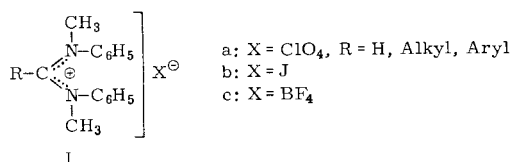
Über Amidinium-Salze und Ketenaminale

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 6. März 1963)

N,N'-Dimethyl-*N,N'*-diphenyl-amidinium-Salze (I) sind direkt aus Carbonsäuren oder Carbonsäure-*N*-methyl-aniliden mit Phosphoroxychlorid in Methylanilin darstellbar. I-Salze, die in α -Stellung noch H-Atome tragen, lassen sich mit starken Basen in ihre Anhydrobasen, Ketenaminale, umwandeln.

N,N'-Tetrasubstituierte Amidinium-Salze des Typs I sind bisher als vielseitig umwandelbare Carbonsäure-Derivate noch relativ wenig bearbeitet und synthetisch ausgenutzt worden.



Kürzlich haben CLEMENS und Mitarbb.¹⁾ durch Säureeinwirkung auf Orthoformamide das Formamidinium-Salz I (R = H) und verwandte *N,N'*-Dialkyl-*N,N'*-diaryl-formamidinium-Salze dargestellt. Die Orthoformamide wurden in maximal 58-proz. Ausbeute aus Chlordifluormethan und Aryl-alkyl-aminen, nach anderen Methoden in wesentlich geringeren Ausbeuten erhalten. Neben zahlreichen Darstellungsmethoden für Amidine²⁾ bot sich für *N,N'*-tetrasubstituierte Formamidinium-Salze der rationellere Weg über die leicht erhältlichen Formamidchloride bzw. den Vilsmeier-Komplex aus *N*-Methyl-formanilid-Phosphoroxychlorid³⁻⁵⁾ und deren Reaktion mit sek. Aminen an.

Formamidinium-perchlorat (Ia, R = H) erhielten wir aus dem Vilsmeier-Komplex und Methylanilin analysenrein in 98-proz. Ausbeute.

Aus *N*-Methyl-acetanilid-Phosphoroxychlorid und Methylanilin hatten schon A. VILSMEIER und Mitarbb.⁶⁾ Acetamidinium-jodid (Ib, R = CH₃) dargestellt. Arbeitet man jedoch in analoger Weise, wie bei der Darstellung der Formamidinium-Salze — erst Herstellung des Phosphoroxychlorid-Komplexes des *N*-Methyl-anilids, dann Einwirkung des sek. Amins — so erhält man nur mäßige Ausbeuten an unreinen,

1) D. A. CLEMENS und W. D. EMMONS, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2588 [1961]; D. A. CLEMENS, E. Y. SHROPSHIRE und W. D. EMMONS, J. org. Chemistry **27**, 3664 [1962].

2) Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl); 4. Auflage, Bd. VIII, S. 702; und Bd. XI/2, S. 38, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952/1958.

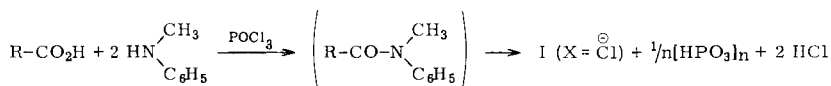
3) J. v. BRAUN, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 2678 [1904]; J. v. BRAUN und A. HEYMONS, ebenda **62**, 404 [1929].

4) H. BREDERECK, R. GOMPPER, K. KLEMM und H. REMPFER, Chem. Ber. **92**, 837 [1959].

5) H. EILINGSFELD, J. SEEFELDER und H. WEIDINGER, Angew. Chem. **72**, 836 [1960].

6) O. FISCHER, A. MÜLLER und A. VILSMEIER, J. prakt. Chem. [2] **109**, 84 [1925].

farbigen Produkten; ganz allgemein neigen Fettsäureamide mit α -ständigen Wasserstoffatomen in Gegenwart von Phosphoroxychlorid und auch anderen anorganischen Säurehalogeniden zur Selbstkondensation^{5,7)}. Läßt man aber zu Fettsäure-*N*-methylaniliden, in Methylanilin, Phosphoroxychlorid unter Kühlung zutropfen und erhitzt dann auf ca. 150°, so erzielt man gute Ausbeuten an reinen Amidinium-Salzen (Verfahren A). Oft erwies es sich als vorteilhafter und einfacher, anstelle der *N*-Methylanilide direkt die freien Carbonsäuren mit überschüssigem Methylanilin umzusetzen (Verfahren B). Möglicherweise verläuft unter diesen Bedingungen die Reaktion nicht über Vilsmeier-artige Komplexe, sondern über substituierte Phosphoramide. Auf eine mechanistische Formulierung soll aber verzichtet werden.



Die Amidiniumsalze und sonstigen Reaktionsprodukte sind meist in Wasser oder Methanol/Wasser (1:1) gut löslich; die ersteren können aus der Reaktionslösung als schwerlösliches Perchlorat, Jodid oder Fluoroborat selektiv ausgefällt werden. Die Anwendung des schwach basischen Methylanilins hat weiterhin den Vorteil, daß intermediär gebildetes Aminhydrochlorid bei erhöhter Temperatur unter Chlorwasserstoff-Abgabe weiterreagiert und somit ein größerer Aminüberschuß nicht erforderlich ist.

In Tab. 1 sind die von uns dargestellten Amidinium- und Bis-amidiniumperchlorate sowie im IR-Spektrum auftretende C—N-Schwingungen aufgeführt.

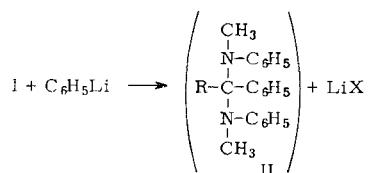
Tab. 1. Dargestellte Amidinium- und Bis-amidiniumperchlorate und deren IR-aktive C—N-Schwingungen

Amidinium-perchlorat Ia, R =	Verfahren	Schmp. °C	Ausbeute %	$\nu_{\text{C-N}}$ (cm ⁻¹)
H	A	122—123	98	1652
CH ₃	A	168	96	1607
	B		77	
C ₂ H ₅	A	145	93	1605
n-C ₃ H ₇	A	129	73	1605
i-C ₃ H ₇	B	—	ca. 35	(nicht isoliert)
C ₆ H ₅	A	216—217	48	1597
	B		83	
(<i>p</i>)CH ₃ —C ₆ H ₄	B	225—226	92	1598
(<i>p</i>)Cl—C ₆ H ₄	B	165—166	72	1597
(<i>p</i>)NO ₂ —C ₆ H ₄	B	199—200	49	1597
C ₆ H ₅ —CH=CH	A	156—157	9.4	1626
	B		59	
Bis-amidiniumperchlorat				
entspr. Ia, R =				
—[CH ₂] ₃ —	B	185—186	48	1605
—[CH ₂] ₄ —	A	166—167	23	1605
	B		45	

⁷⁾ H. BREDERECK, R. GOMPPER und K. KLEMM, Chem. Ber. 92, 1456 [1959]; Angew. Chem. 71, 32 [1959].

Die Amidinium-Salze (I) mit $R = H$ oder Aryl werden in wäßrig-alkoholischem Medium relativ rasch zu Säure-*N*-methyl-aniliden hydrolysiert; die Salze mit $R = \text{Alkyl}$ sind dagegen recht beständig und spalten erst beim Kochen mit verdünnter Natronlauge Methylanilin ab.

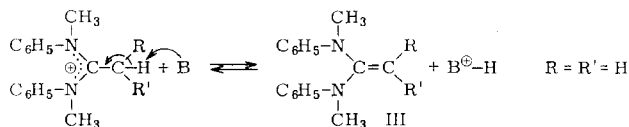
Wie das Formamidinium-Salz I ($R = H$)¹⁾ reagiert auch die Benz- und Cinnamyl-Verbindung I ($R = C_6H_5$ und $C_6H_5-CH=CH$) lebhaft mit äther. Phenyllithium. Die entstehenden Keton-aminale II, deren Isolierung in kristalliner, reiner Form bisher nicht gelang, geben bei saurer Hydrolyse Benzophenon bzw. Benzalacetophenon.



Während Formamidinium-Salze I ($R = H$) mit Alkylmagnesiumbromiden nicht über Aldehyd-aminale zu entsprechenden Aldehyden führten¹⁾, gab Amidinium-Salz I ($R = C_6H_5$) bei der Reaktion mit Methylmagnesiumjodid und nachfolgender Hydrolyse Acetophenon.

Amidinium-Salze, die am α -C-Atom noch Wasserstoffatome tragen, verhielten sich gegenüber metallorganischen Verbindungen anders. So löste sich das Acetamidinium-Salz Ia ($R = CH_3$) unter Aufsieden in äther. Phenyllithium-Lösung. Beim Ansäuern des Reaktionsgemisches mit verd. Salzsäure schied sich aber das eingesetzte Perchlorat quantitativ wieder aus; in der organischen Phase war keine Spur einer Carbonylverbindung nachzuweisen. In einem zweiten Ansatz wurde die klare Reaktionslösung eingeeengt, zum Entfernen anorganischer Salze mit Ligroin versetzt und das Filtrat im Hochvakuum destilliert. Das stark lichtbrechende, farblose Öl erwies sich als Ketenaminal III ($R = R' = H$).

Einfacher erhielten wir die Ketenaminale III beim kräftigen Durchschütteln der geeigneten Salze I mit 20-proz. Natronlauge in Gegenwart von Benzol oder Äther. Die in Wasser unlöslichen Aminbasen gehen dabei in die organische Phase und können durch Destillation oder Kristallisation gereinigt werden. Mit Säuren liefern alle Ketenaminale III wieder die ursprünglichen Kationen von I, die in Form der bekannten Perchlorate identifiziert wurden.



Als Anhydrobasen der resonanzstabilisierten Amidiniumsalze I sind die Ketenaminale III sehr starke Basen. In Acetonitril/Wasser (1:1) wurde für das Acetamidinium-Kation I ($R = CH_3$) ein pK_s -Wert von 10.5 ermittelt. Zum Vergleich: Dimethylanilinium-Ion in 50-proz. wäßrigem Äthanol $pK_s = 4.26$ ⁸⁾.

⁸⁾ G. THOMSON, J. chem. Soc. [London] 1946, 1113.

Charakteristisch für alle dargestellten Ketenaminale III ist eine kräftige C=C-Schwingungsfrequenz im IR-Spektrum zwischen 1626 und 1662/cm. Im Protonen-Resonanz-Spektrum des 1,1-Bis-[N-methyl-anilino]-äthylens (III, R = R' = H), in Tetrachlorkohlenstoff und mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard, treten folgende Signale mit den integralen Flächenintensitäten auf:

- 3.07 ppm (Singulett der 6 Methylprotonen)
- 4.12 ppm (Singulett der 2 Vinylprotonen)
- 6.85; —6.98; —7.15 ppm (Multipllett der 10 Phenylprotonen)

Zur Unterscheidung haben wir auch das PMR-Spektrum des Acetamidinium-Kations I (R = CH₃) in salzsaurer, wäßriger Lösung (Auflösung von III, R = R' = H, in 2*n* HCl) gegen TMS als externen Standard aufgenommen und folgende Signale gefunden:

- 2.45 ppm (Singulett der 3 C-CH₃-Protonen)
- 3.32 ppm (Singulett der 6 N-CH₃-Protonen)
- 7.37 ppm (Multipllett der 10 Phenylprotonen)

Tab. 2. Dargestellte Ketenaminale und deren IR-aktive C=C-Schwingungsfrequenzen

Ketenaminale III	Sdp-0.001	Schmp. °C	Ausbeute %	$\nu_{C=C}$ (cm ⁻¹)
R = H; R' = H	102	—	95.8	1626
R = H, R' = CH ₃	122	42	85	1661
R = H, R' = C ₂ H ₅	141—142	—	88	1645
R = CH ₃ , R' = CH ₃	136—137	77—78	31.5 *)	1665
Bis-ketenaminale entspr. III, R = H, H; R' = —[CH ₂] ₂ —	—	77	66	1662

*) Ausb. bez. auf Isobuttersäure.

Ketenaminale wurden erstmals von MC. ELVAIN und Mitarbb.⁹⁾ sowie H. BÖHME und F. SOLDAN¹⁰⁾ durch Einwirkung sek. aliphatischer Amine auf Ketendiäthylacetal erhalten. In der zuletzt genannten Arbeit wurde bereits ein Amidinium-Salz, das 1,3-Dimethyl-2-benzyl-imidazolium-jodid mit Natriumalkoholat zum Ketenaminal entprotoniert. Als wasserlösliche Verbindungen werden diese Amine durch Feuchtigkeit rasch hydrolysiert.

Die kürzlich von R. GOMPPER und W. TÖPFL¹¹⁾ beschriebenen, am α -C-Atom durch die Cyan-, Carbonamido- oder Carbalkoxy-Gruppe negativ substituierten Ketenaminale sind mit den hier beschriebenen Verbindungen nur formal verwandt und besitzen keine chemischen Ähnlichkeiten.

Über Reaktionen der Amidinium-Salze I und der Ketenaminale III soll später berichtet werden.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

⁹⁾ H. M. BARNES, D. KUNDIGER und MC. ELVAIN, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1281 [1940]; **67**, 202 [1945].

¹⁰⁾ Chem. Ber. **94**, 3109 [1961].

¹¹⁾ Chem. Ber. **95**, 2871 [1962].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N,N'-Dimethyl-*N,N'*-diphenyl-formamidinium-perchlorat (*Ia*, $R = H$): In 27 g *N*-Methyl-formanilid (200 mMol) ließ man unter Rühren und Kühlen 30.6 g frisch dest. $POCl_3$ (200 mMol) eintropfen. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Rühren bei Raumtemperatur, wobei der entstandene Vilsmeier-Komplex meist krist. erstarrte, wurden langsam 26.8 g *Methylanilin* (250 mMol) zugesetzt. Unter starker Wärmeentwicklung trat Verflüssigung ein. Nach 1 stdg. Erhitzen auf siedendem Wasserbad (Chlorwasserstoff-Entwicklung) wurde gekühlt, das sirupartige Reaktionsprodukt in ca. 200 ccm Eiswasser gelöst und mit einer wäbr. Lösung von 35 g *Natriumperchlorat* versetzt. Das zunächst oft ölig anfallende Salz erstarrt sofort beim Anreiben. Nach Trocknen wurde aus Alkohol/Äther kristallisiert. Ausb. 64 g (98% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 122–123°.

$C_{15}H_{17}N_2]ClO_4$ (324.8) Ber. C 55.46 H 5.28 N 8.63 Gef. C 55.46 H 5.36 N 8.48

IR-Spektrum: 3049, 2915, 1652, 1582, 1494, 1453, 1404, 1319, 1290, 1217, 1179, 1012, 949, 919, 847.5, 767.5, 699.5/cm (KBr-Preßling).

N,N'-Dimethyl-*N,N'*-diphenyl-acetamidinium-perchlorat (*Ia*, $R = CH_3$)

Methode A: 14.9 g *N*-Methyl-acetanilid (100 mMol), in 21.4 g *Methylanilin* (200 mMol) unter Erwärmen gelöst und unter Außenkühlung mit 15.3 g $POCl_3$ (100 mMol) versetzt, wurden unter Rühren 2 Stdn. auf 125° erhitzt. Das Amidinium-Kation konnte aus der wäbr. Reaktionslösung mit *Natriumperchloratlösung* ausgefällt werden. Nach Umkristallisieren aus Alkohol/Äther 32.6 g (96% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 167–168°.

Methode B: Zur gekühlten Mischung von 10.2 g *Acetanhydrid* (100 mMol) und 42.8 g *Methylanilin* (400 mMol) ließ man unter Rühren 30.6 g $POCl_3$ (200 mMol) zutropfen und erhitze 2 Stdn. auf 125°. Aufarbeitung wie unter A ergab 52.4 g (77% d. Th.) krist. *Amidinium-perchlorat*.

$C_{16}H_{19}N_2]ClO_4$ (338.8) Ber. C 56.72 H 5.65 N 8.27 Gef. C 57.08 H 5.68 N 8.11

IR-Spektrum: 3058, 2958, 1607, 1570, 1492, 1455, 1406, 1322, 1286, 1221, 1179, 1005, 922.5, 844.5, 775, 699.5/cm (KBr-Preßling). NMR-Spektrum (Varian-A 60 mit elektronischem Integrator): Hydrochlorid in wäbr. Lösung gegen TMS als äußerem Standard: –2.45 (3 H); –3.32 (6 H); –7.37 (10 H) in ppm.

N,N'-Dimethyl-*N,N'*-diphenyl-propionamidinium-perchlorat (*Ia*, $R = C_2H_5$)

Methode A: Aus 16.3 g *Propionsäure-N-methyl-anilid* (100 mMol), 10.7 g *Methylanilin* (100 mMol) und 15.3 g $POCl_3$ (100 mMol) wurden nach obiger Arbeitsweise 32.8 g (93% d. Th.) *Amidinium-perchlorat* in farblosen Nadeln vom Schmp. 144–145° erhalten.

$C_{17}H_{21}N_2]ClO_4$ (352.8) Ber. C 57.87 H 6.00 N 7.94 Gef. C 57.95 H 6.05 N 7.94

IR-Spektrum: 3058, 2993, 1605, 1567, 1490, 1455, 1408, 1319, 1285, 1221, 1177, 1005, 928.5, 845, 775, 697/cm (KBr-Preßling).

N,N'-Dimethyl-*N,N'*-diphenyl-*n*-butyramidinium-perchlorat (*Ia*, $R = C_3H_7$)

Methode A: Aus 25.8 g *n*-Buttersäure-*N-methyl-anilid* (146 mMol), 21.4 g *Methylanilin* (200 mMol) und 22.4 g $POCl_3$ (146 mMol) wurden nach obiger Arbeitsweise 39.4 g (73% d. Th.) *Amidinium-perchlorat* in farblosen Nadeln vom Schmp. 129° erhalten. (Fällt aus der Lösung mit *Natriumperchlorat* zuerst ölig aus.)

$C_{18}H_{23}N_2]ClO_4$ (366.9) Ber. C 58.93 H 6.32 N 7.64 Gef. C 59.23 H 6.35 N 7.63

IR-Spektrum: 3058, 2968, 1605, 1574, 1490, 1455, 1404, 1322, 1282, 1211, 1176, 1001, 933, 847.5, 778, 699.5/cm (KBr-Preßling).

N,N'-Dimethyl-*N,N'*-diphenyl-benzamidinium-perchlorat (*Ia*, $R = C_6H_5$)

Methode A: Aus 31.5 g *Benzoessäure-N-methyl-anilid* (150 mmol), 21.4 g *Methylanilin* (200 mmol) und 22.9 g $POCl_3$ (150 mmol). Das in 50-proz. wäbr. Methanol gelöste Reaktionsgemisch wurde vor der Fällung mit *Natriumperchlorat* mit Tierkohle geschüttelt und filtriert. Ausb. 29 g (48 % d. Th.), aus Methanol/Äther farblose Nadeln vom Schmp. 216–217° (Zers.).

Methode B: 9.15 g *Benzoessäure* (75 mmol), in 32.1 g *Methylanilin* (300 mmol) unter Rühren und Erwärmen gelöst, wurden unter Kühlung mit 15.3 g $POCl_3$ (100 mmol) tropfenweise versetzt und 2 Stdn. auf 130° erhitzt. Aufarbeitung wie unter A ergab 25 g (83 % d. Th.) *Amidinium-perchlorat*.

$C_{21}H_{21}N_2]ClO_4$ (400.9) Ber. C 62.92 H 5.28 N 6.99 Gef. C 63.09 H 6.23 N 6.85

IR-Spektrum: 3040, 2899, 1597, 1550, 1489, 1455, 1414, 1384, 1317, 1286, 1220, 1175, 1012, 931, 849, 767, 697.5/cm (KBr-Preßling).

N,N'-Dimethyl-*N,N'*-diphenyl-*p*-chlor-benzamidinium-perchlorat (*Ia*, $R = p-Cl-C_6H_4$)

Methode B: Aus 5.85 g *p-Chlor-benzoessäure* (37.5 mmol), 16.1 g *Methylanilin* (150 mmol) und 7.65 g $POCl_3$ (50 mmol) wurden nach 2stdg. Erhitzen auf 160° und Aufarbeiten wie beim Benzamidinium-Salz 11.7 g (72 % d. Th.) farblose Nadeln (aus Methanol/Äther) vom Schmp. 165–166° erhalten.

$C_{21}H_{20}ClN_2]ClO_4$ (435.3) Ber. C 57.94 H 4.63 N 6.44 Gef. C 58.13 H 4.63 N 6.26

IR-Spektrum: 3049, 1597, 1558, 1490, 1453, 1414, 1405, 1317, 1275, 1218, 1177, 1012, 954, 927.5, 849, 767.5, 696/cm (KBr-Preßling).

N,N'-Dimethyl-*N,N'*-diphenyl-*p*-tolamidinium-perchlorat (*Ia*, $R = p-CH_3-C_6H_4$)

Methode B: Aus 10.2 g *p-Toluylsäure* (75 mmol), 32.1 g *Methylanilin* (300 mmol) und 15.3 g $POCl_3$ (100 mmol) wurden 28 g (92 % d. Th.) *Amidinium-perchlorat* in farblosen Nadeln (aus Methanol/Äther) vom Schmp. 225–226° (Zers.) gewonnen.

$C_{22}H_{24}N_2]ClO_4$ (415.9) Ber. C 63.54 H 5.82 N 6.73 Gef. C 63.78 H 5.82 N 6.67

IR-Spektrum: 3040, 2941, 1598, 1553, 1492, 1454, 1417, 1406, 1320, 1290, 1211, 1176, 1012, 955, 927, 839, 771, 697/cm (KBr-Preßling).

N,N'-Dimethyl-*N,N'*-diphenyl-*p*-nitro-benzamidinium-perchlorat (*Ia*, $R = p-NO_2-C_6H_4$)

Methode B: Aus 12.5 g *p-Nitro-benzoessäure* (75 mmol), 32.1 g *Methylanilin* und 15.3 g $POCl_3$ (100 mmol) wurden durch 2stdg. Erhitzen auf 160° und Aufarbeiten wie beim Benzamidinium-Salz 15.6 g (49 % d. Th.) blaß-grünlichgelbe Blättchen (aus Methanol/Äther) vom Schmp. 199–200° (Zers.) erhalten.

$C_{21}H_{20}N_3O_2]ClO_4$ (445.8) Ber. C 56.57 H 4.52 N 9.43 Gef. C 56.63 H 4.55 N 9.34

IR-Spektrum: 3040, 1597, 1562, 1490, 1451, 1418, 1406, 1349, 1312, 1292, 1215, 1174, 1012, 845, 777.5, 696.5/cm (KBr-Preßling).

N,N'-Dimethyl-*N,N'*-diphenyl-cinnamylamidinium-perchlorat (*Ia*, $R = C_6H_5-CH=CH$)

Methode A: 11.8 g *Zimtsäure-N-methyl-anilid* (50 mmol), 10.7 g *Methylanilin* (100 mmol) und 7.65 g $POCl_3$ (50 mmol) ergaben nach 2stdg. Erhitzen auf 120°, Aufnehmen des Reaktionsprodukts in 50-proz. wäbr. Methanol und Fällung mit wäbr. *Natriumperchlorat*-Lösung ein zähes, gelbes, langsam erstarrendes Öl. Ausb. 2.0 g (9.4 % d. Th.) zitronengelbe Nadeln (aus Methanol/Äther), Schmp. 156–157° (Zers.).

Methode B: Aus 18.8 g Zimtsäure (127 mMol), 42.8 g Methylanilin (600 mMol) und 30.6 g $POCl_3$ (209 mMol) wurden in gleicher Weise 32.1 g (59% d. Th.) Amidinium-perchlorat erhalten.

$C_{23}H_{23}N_2[ClO_4]$ (426.9) Ber. C 64.71 H 5.43 N 6.56 Gef. C 64.85 H 5.24 N 6.65

IR-Spektrum: 3049, 1626, 1552, 1492, 1453, 1417, 1402, 1317, 1291, 1210, 1176, 990.5, 930, 841, 763, 697/cm (KBr-Preßling).

Glutarsäure-bis-[N,N'-dimethyl-N,N'-diphenyl-amidiniumperchlorat] (entsprechend Ia, $R = -[CH_2]_3-$)

Methode B: 4.95 g Glutarsäure (37.5 mMol), unter Erhitzen in 32.1 g Methylanilin (300 mMol) gelöst, wurden mit 15.3 g $POCl_3$ (100 mMol) 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, in 50-proz. wäbr. Methanol gelöst, lieferte mit wäbr. Natriumperchloratlösung ein braunes Öl, das von der wäbr. Schicht abgetrennt wurde und nach längerer Zeit Kristallkeime zeigte. Nach Verreiben mit kaltem Äthanol erhielt man ein fast farbloses Kristallpulver. Aus Alkohol/Äther kamen 12.4 g (48% d. Th.) sternförmige Rhomben vom Schmp. 185–186° (Zers.).

$C_{33}H_{38}N_4[ClO_4]_2$ (689.6) Ber. C 57.48 H 5.55 N 8.13 Gef. C 57.32 H 5.68 N 8.00

IR-Spektrum: 3049, 2932, 1605, 1572, 1491, 1454, 1408, 1319, 1283, 1225, 1179, 1002, 932, 846, 780, 701/cm (KBr-Preßling).

Adipinsäure-bis-[N,N'-dimethyl-N,N'-diphenyl-amidiniumperchlorat] (entsprechend Ia, $R = -[CH_2]_4-$)

Methode A: Das Reaktionsgemisch aus 16.2 g Adipinsäure-bis-[N-methyl-anilid] (50 mMol), 21.4 g Methylanilin (200 mMol) und 15.3 g $POCl_3$ (100 mMol) wurde in 50 ccm Methanol gelöst und mit wäbr. Natriumperchloratlösung versetzt. Aus Alkohol/Äther kamen 8.1 g (23% d. Th.) farbloses, nadelförmiges Amidinium-perchlorat vom Schmp. 166–167°.

Methode B: Aus 19.5 g Adipinsäure (133 mMol), 85.6 g Methylanilin (800 mMol) und 61.6 g $POCl_3$ (400 mMol) wurden nach Aufarbeiten wie unter A 42.2 g (45% d. Th.) Amidinium-Salz erhalten.

$C_{34}H_{40}N_4[ClO_4]_2$ (703.6) Ber. C 58.04 H 5.73 N 7.96 Gef. C 58.08 H 5.57 N 7.86

IR-Spektrum: 3058, 2941, 1605, 1567, 1492, 1454, 1411, 1294, 1231, 1173, 1002, 931, 846, 779, 692/cm (KBr-Preßling).

Umsetzungen von Amidinium-Salzen mit metallorganischen Verbindungen

Phenyllithium und Ia ($R = C_6H_5$): 10 g Benzamidinium-Salz Ia ($R = C_6H_5$) wurden unter Rühren und unter Stickstoff in 25 ccm äther. *n* Phenyllithium-Lösung eingetragen. Das Salz löste sich sofort unter Aufsieden der Lösung. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde von nicht umgesetztem Salz (0.3 g) abfiltriert und der Äther verdampft. Das Benzophenon-aminal II ($R = C_6H_5$) hinterließ als nicht kristallisierendes Öl, das mit Wasser sofort Methylanilin abspaltete. Die Ätherlösung des Öls wurde zweimal mit 2*n* HCl durchgeschüttelt, die abgetrennte Ätherschicht getrocknet und der Äther verjagt. Nach Destillation wurden 3.0 g krist. Benzophenon (68%) erhalten; 2,4-Dinitro-phenylhydrazon, Schmp. 238° (aus Eisessig), übereinstimmend mit authent. Vergleichsprobe.

Methylmagnesiumjodid und Ia ($R = C_6H_5$): In Methylmagnesiumjodid-Lösung aus 0.8 g Magnesium-Spänen und 4.3 g Methyljodid in 20 ccm Äther wurden unter Rühren 10 g Benzamidinium-Salz Ia ($R = C_6H_5$) eingetragen, die rote Reaktionsmischung 20 Min. unter Rückfluß erhitzt, mit 2*n* HCl hydrolysiert und von nicht umgesetztem Salz (5.8 g) abfiltriert. Die abgetrennte und getrocknete Ätherschicht hinterließ nach Verdampfen des Äthers 0.6 g rohes Acetophenon; 2,4-Dinitro-phenylhydrazon, Schmp. 238–240° (aus Eisessig), übereinstimmend mit authent. Vergleichspräparat.

Phenyllithium und Ia ($R = C_6H_5-CH=CH$): 10.7 g *Cinnamylamidinium-Salz* wurden unter Rühren im Stickstoffstrom in 25 ccm äther. *n* *Phenyllithium*-Lösung eingetragen und $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse mit 2*n* HCl wurde die äther. Schicht abgetrennt, die wäßr. Phase zweimal mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherextrakte mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verblieben 1.9 g unreines *Benzalacetophenon*; 2,4-Dinitro-phenylhydrazon, Schmp. 244–245° (aus Eisessig), übereinstimmend mit authent. Vergleichsprobe.

Phenyllithium und Ia ($R = CH_3$): a) In 50 ccm äther. *n* *Phenyllithium*-Lösung wurden unter Kühlung und Rühren im Stickstoffstrom 16.9 g *Acetamidinium-Salz Ia* ($R = CH_3$) (50 mMol) eingetragen, wobei sich das Perchlorat sofort unter Aufsieden löste. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen unter Rückfluß schied sich beim Zerlegen mit 100 ccm 2*n* HCl sofort ein farbloses, krist. Pulver aus, das abgesaugt und getrocknet wurde. Ausb. 16.7 g Nadeln (aus Alkohol/Äther) vom Schmp. 168°, übereinstimmend mit dem eingesetzten *Amidinium-Salz*.

b) Obiger Reaktionsansatz wurde vor dem Zerlegen mit Säure i. Vak. eingengt, der zurückbleibende Sirup 3mal mit Ligroin extrahiert und die vereinigten Extrakte, nach Abdampfen des Lösungsmittels, destilliert. Sdp._{0.001} 102°, Ausb. 7.6 g (64% d. Th.) stark lichtbrechendes, öliges *Ketenaminal*. Eine Probe in verd. Salzsäure gab mit wäßr. *Natriumperchlorat*-Lösung sofort kristallines *Amidinium-Salz Ia* ($R = CH_3$), Schmp. 168°.

Ketenamine

1,1-Bis-[*N*-methyl-anilino]-äthylen (III, $R = R' = H$): 114 g *Acetamidinium-Salz Ia* ($R = CH_3$), in 50 ccm Methanol suspendiert, mit 250 ccm 20-proz. Natronlauge versetzt und mit 100 ccm Äther überschichtet, wurden im Scheidetrichter bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Die Ätherphase wurde abgetrennt und die wäßr. Schicht 2mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte hinterließen, nach Trocknen über geglühtem Kaliumcarbonat, beim Eindampfen ein blaßgelbes Öl. Im Hochvak. gingen nach einem geringen Vorlauf von Methylanilin 77 g (96% d. Th.) *Ketenaminal* bei 102°/0.001 Torr über. Stark lichtbrechendes Öl, das sich an Licht und Luft gelbbraun verfärbt.

$C_{16}H_{18}N_2$ (238.3) Ber. C 80.63 H 7.61 N 11.76 Gef. C 80.40 H 7.57 N 11.85

IR-Spektrum: 3015, 2866, 2793, 1626, 1595, 1495, 1472, 1426, 1349, 1299, 1197, 1155, 1135, 1098, 1026, 991.5, 954, 913, 875, 750.5, 691.5/cm (Flüssigkeitsfilm).

NMR-Spektrum (Varian-A 60 mit elektronischem Integrator) –3.07 (6H); –4.12 (2H); –6.85, –6.98, –7.15 (10 H) in ppm (TMS als interner Standard) in CCl_4 gelöst.

Bestimmung des pK-Wertes: 74.05 mg *Acetamidinium-Salz Ia* ($R = CH_3$) (0.2099 mMol), in 15 ccm absol. Acetonitril gelöst, wurden mit 3.00 ccm 0.02*n* HCl und 3.773 ccm Wasser versetzt und mit 8.227 ccm 0.02*n* NaOH auf den halben Äquivalenzpunkt eingestellt (Gesamtvol. 30 ccm). Der pH-Wert wurde mit einer geeichten Glaselektrode gemessen: $pK_s = 10.5$, bei zwei unabhängigen Bestimmungen. (Die Glaselektrode wurde an geeigneten Testsubstanzen in 50-proz. Acetonitrillösung geeicht.)

1,1-Bis-[*N*-methyl-anilino]-propen-(1) (III, $R = H$, $R' = CH_3$): Analog wie beim *Acetamidinium-Salz* beschrieben, wurden aus 31 g *Propionamidinium-Salz Ia* ($R = C_2H_5$) (88 mMol) 14.9 g *Ketenaminal* (85% d. Th.) als farbloses, kristallin erstarrendes Öl (Sdp._{0.001} 102°) erhalten. Aus Alkohol kamen Kristalldrusen vom Schmp. 41.8–42.4°.

$C_{17}H_{20}N_2$ (252.4) Ber. C 80.90 H 8.00 N 11.10 Gef. C 80.95 H 7.96 N 11.28

IR-Spektrum: 3025, 2907, 2809, 1661, 1592, 1495, 1472, 1428, 1345, 1290, 1236, 1198, 1183, 1159, 1151, 1095, 1036, 1026, 950.5, 875, 821, 745, 689/cm (Flüssigkeitsfilm).

1.1-Bis-[N-methyl-anilino]-2-methyl-propen-(1) (III, R = R' = CH₃): 33.0 g *Isobuttersäure* (375 mMol) und 107 g *Methylanilin* wurden mit 76.8 g *POCl₃* umgesetzt. Aus der wäßr. Reaktionslösung fiel bei Zugabe von wäßr. *Natriumperchlorat*-Lösung das Amidinium-Salz als dunkles, nicht kristallisierendes Öl aus. Es wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit 100 ccm 20-proz. Natronlauge sowie 100 ccm Äther versetzt und geschüttelt. Die Ätherschicht enthielt das *Ketenaminal*, das nach Verdampfen des Äthers als braunes Öl zurückblieb. Bei 136–137°/0.001 Torr ging ein gelbes, zähes Öl über, das beim Reiben erstarrte. Aus Alkohol 31.5 g farblose Nadeln vom Schmp. 77.2–78°.

C₁₈H₂₂N₂ (266.4) Ber. C 81.16 H 8.32 N 10.52 Gef. C 80.96 H 8.43 N 10.67

IR-Spektrum: 3025, 2890, 2804, 1665, 1592, 1495, 1470, 1428, 1335, 1299, 1234, 1220, 1183, 1160, 1152, 1095, 1049, 1026, 987, 954, 872, 824, 752, 746, 693/cm (KBr-Preßling).

1.1-Bis-[N-methyl-anilino]-buten-(1) (III, R = H, R' = C₂H₅): 38.9 g *n-Butyramidinium-perchlorat Ia* (R = n-C₃H₇) (106 mMol) ergaben nach Laugebehandlung und Destillation 24.8 g (88% d. Th.) farbloses Öl, Sdp._{0.001} 141–142°.

C₁₈H₂₂N₂ (266.4) Ber. C 81.16 H 8.32 N 10.52 Gef. C 80.97 H 8.46 N 10.67

IR-Spektrum: 3021, 2866, 2801, 1645, 1592, 1495, 1472, 1424, 1330, 1297, 1216, 1195, 1153, 1095, 1041, 1030, 988, 874, 819, 748, 689.5/cm (Flüssigkeitsfilm).

1.1.6.6-Tetrakis-[N-methyl-anilino]-hexadien-(1.5) (entspr. III, R = H, H; R' = –[CH₂]₂–)

Aus 17.7 g *Adipinsäure-bis-amidiniumperchlorat Ia* (R = –[CH₂]₄–) (25 mMol) wurde nach Laugebehandlung das *Ketenaminal* als braunes, langsam kristallisierendes Öl erhalten. Aus Alkohol 8.4 g (66% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 77°.

C₃₄H₃₈N₄ (502.7) Ber. C 81.24 H 7.62 N 11.14 Gef. C 81.03 H 7.59 N 11.07

IR-Spektrum: 3030, 2882, 2817, 1662, 1595, 1495, 1477, 1431, 1337, 1297, 1215, 1199, 1188, 1155, 1095, 1035, 988, 954, 871, 834, 813.5, 742, 688.5/cm (KBr-Preßling).