

WOLFGANG JENTZSCH

N-Monosubstituierte Formamidchloride, I**Synthese und Eigenschaften *N,N'*-disubstituierter *N*-Dichlormethyl-formamidiniumchloride**

Aus dem Farbenforschungslaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,
Ludwigshafen am Rhein

(Eingegangen am 13. Dezember 1963)

Phosgen reagiert mit *N*-monosubstituierten Formamiden zu *N,N'*-disubstituierten *N*-Dichlormethyl-formamidiniumchloriden. Die aliphatischen Vertreter dieser Verbindungsklasse sind relativ stabil, während die aromatischen leicht in *N,N'*-Diaryl-formamidiniumchloride übergehen. Die Reaktionsmechanismen werden erörtert.

Im Gegensatz zu den *N,N*-disubstituierten Formamidchloriden¹⁾ wurden *N*-monosubstituierte Formamidchloride bisher wenig bearbeitet. H. H. BOSSHARD und H. ZOLLINGER²⁾ erhielten aus *N*-Methyl-formamid und Phosgen bei 0° das *N*-Methyl-formimid-chlorid (IV, R = CH₃), das vermutlich aus dem primär gebildeten *N*-Methyl-formamid-chlorid (II, R = CH₃) durch Abspaltung von Chlorwasserstoff entstanden ist. Diese Deutung liegt einerseits nahe, erscheint jedoch andererseits unsicher, weil das aus *N*-Methyl-formamid mit überschüssigem Phosgen dargestellte *N*-Methyl-formamid-chlorid als stabile Verbindung vom Schmp. 160–162° beschrieben wird³⁾.

Wir haben zunächst den Versuch von BOSSHARD und ZOLLINGER bei verschiedenen Temperaturen wiederholt und erhielten in geringer Menge bereits bei 0–15° und bei 30–35° in einer Ausbeute von 78% eine farblose, kristalline Substanz, die 55% titrierbares Chlor enthält, hydrolyseempfindlich, aber in reinem Zustand nicht hygroskopisch und thermisch auffallend stabil ist. Mit höheren *N*-Monoalkyl-formamiden (I) wurden analoge Ergebnisse erzielt (Tab. 1). Auf Grund der Elementaranalysen, bei denen stets ein Verhältnis von Stickstoff:Chlor wie 2:3 gefunden wird, möchten wir diesen Verbindungen die Struktur von *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-dialkyl-formamidiniumchloriden (V) zuordnen, die auch mit den NMR-Spektren in Einklang steht.

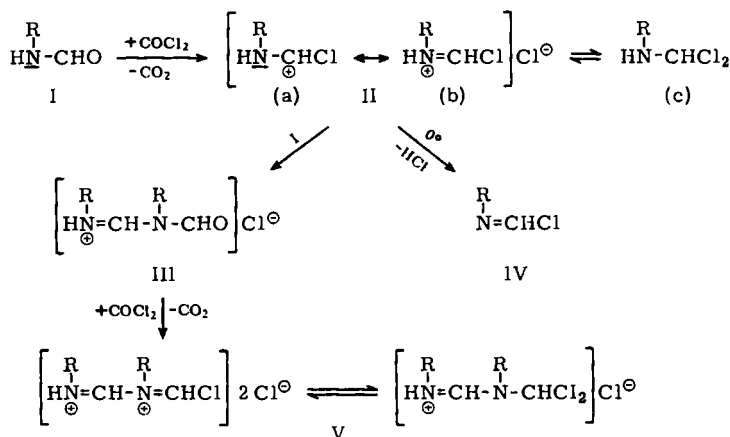
Diese Befunde könnten jedoch auch durch eine Additionsverbindung [R–NH–CHCl₂]·[R–N=CHCl], also ein 1:1-Addukt aus Amidchlorid II und Imidchlorid IV, gedeutet werden. Die von uns bisher mit diesen Verbindungen durchgeführten Reaktionen, die zu nicht salzartigen, zum Teil bekannten Amidinen führen, verlaufen alle im alkalischen Bereich. Es wäre also denkbar, daß die Amidinbindung erst unter diesen Bedingungen geknüpft wird. Nur die unten beschriebene Bildung von *N,N'*-Diaryl-formamidiniumchloriden (X) aus

1) Übersicht: H. EILINGSFELD, M. SEEFELDER und H. WEIDINGER, Angew. Chem. 72, 836 [1960].

2) Helv. chim. Acta 42, 1659 [1959].

3) STAMICARBON N. V., Belg. Pat. 609 822; C. A. 57, 16505^e [1962].

N-Aryl-formamiden und Phosgen, die stets im sauren Medium erfolgt, macht das Vorliegen einer Amidinstruktur wahrscheinlich. Die Verbindungen wären demnach Homologe der zuerst von L. CLAISEN und F. MATTHEWS⁴⁾ aus 2 Moll. Cyanwasserstoff und 3 Moll. Chlorwasserstoff erhaltenen, von L. GATTERMANN und K. SCHNITZPAHN⁵⁾ als Dichlormethyl-formamidinhydrochlorid $\text{HN}=\text{CH}-\text{NH}-\text{CHCl}_2 \cdot \text{HCl}$ formulierten Stammverbindung.



Das aus einem *N*-monosubstituierten Formamid (I) und Phosgen primär entstehende Amidchlorid (II) hat zwei Reaktionsmöglichkeiten. Bei 0° und tieferen Temperaturen spaltet es bevorzugt Chlorwasserstoff ab unter Bildung des Imidchlorids (IV), das gegenüber nucleophilen Partnern offenbar weniger reaktiv ist als das Amidchlorid. Bei 10–40° erfolgt der nucleophile Angriff des Alkylformamidstickstoffs auf den elektrophilen Kohlenstoff eines Amidchloridmoleküls (IIa) mit nachfolgender Abspaltung von Chlorwasserstoff eindeutig schneller. Das *N*-Formyl-*N,N'*-dialkyl-formamidiniumchlorid (III) reagiert dann mit weiterem Phosgen rasch zum *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-dialkyl-formamidiniumchlorid (V).

Der Reaktionsverlauf wird von Temperatur und Lösungsmittel stark beeinflusst. Setzt man z. B. *N*-Methyl-formamid bei 15° mit Phosgen in Tetrahydrofuran um, so erhält man ein hygroskopisches Gemisch von *N*-Methyl-formimid-chlorid (IV, R = CH₃) und *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-dimethyl-formamidiniumchlorid (V, R = CH₃), während bei 35° praktisch analysenreines V (R = CH₃) in 65- bis 80-proz. Ausbeute entsteht. Wird andererseits *N*-Cyclohexyl-formamid bei 35° in Tetrahydrofuran mit Phosgen umgesetzt, so bildet sich in 46-proz. Ausbeute ziemlich unreines *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-dicyclohexyl-formamidiniumchlorid, während diese Verbindung bei 15–20° und in Essigester als Lösungsmittel rein und in 86-proz. Ausbeute erhalten wird.

Die Formamidiniumchloride V scheiden sich bei der Darstellung in den beiden genannten Lösungsmitteln als farblose Kristalle ab. Da die als Nebenprodukte gebildeten *N*-Alkyl-formimid-chloride (IV) weitgehend gelöst bleiben, kann oft auf eine Umkristallisation verzichtet werden.

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 309 [1883].

⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1770 [1898].

Das Phosgen soll möglichst im Molverhältnis 1:1 oder in höchstens 15-proz. Überschuß zu der auf Reaktionstemperatur erwärmten Lösung des *N*-Alkyl-formamids gegeben werden. Am besten wird eine Lösung von Phosgen zügetropft. Die umgekehrte Arbeitsweise führt nicht in allen Fällen zu guten Ergebnissen (Tab. 1, Ausbeuteangabe in Klammern).

Tab. 1. *N,N'*-Disubstituierte *N*-Dichlormethyl-formamidiniumchloride (V) aus *N*-substituierten Formamiden (I) und Phosgen

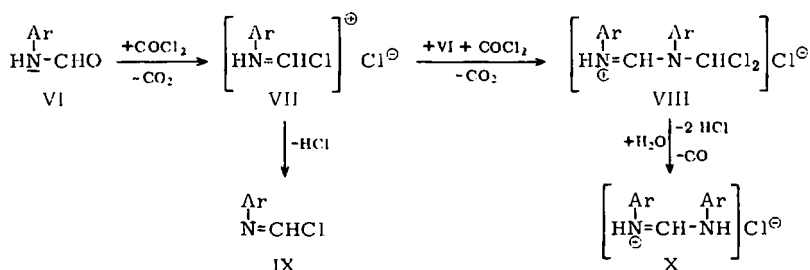
Lfd. Nr. des Versuchsteils	V R	Ausb. [% d. Th.]	Schmp. (Zers.) [°C]
1	CH ₃	80	142–143
2	n-C ₃ H ₇	65	110–112
3	i-C ₃ H ₇	67 (69)	140–141
4	i-C ₄ H ₉	87 (55)	146–147
5	Cyclohexyl	86	165–167
6	Cyclooctyl	55	156–157
7	C ₆ H ₅ ·CH ₂	56	116–118
8	C ₆ H ₅	92	112–114
9	(<i>o</i>)CH ₃ ·C ₆ H ₄	64	110–111

Das *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-dibenzyl-formamidiniumchlorid (V, R = C₆H₅·CH₂) ist merklich weniger stabil als die aliphatisch substituierten Verbindungen dieser Reihe. Es raucht an feuchter Luft; der Chlorgehalt sinkt beim Umkristallisieren der Substanz aus Aceton stark unter den theoretischen Wert ab. Bei der Umsetzung von *N*-Aryl-formamiden (VI) mit Phosgen kann man die entstandenen *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-diaryl-formamidiniumchloride (VIII) schließlich nur noch mit bestimmten Vorsichtsmaßnahmen isolieren. Setzt man z. B. reines, trockenes *N*-Phenyl-formamid mit Phosgen im Molverhältnis 1:1.1 in trockenem Toluol bei 30–35° um, so erhält man in 92-proz. Ausbeute *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-diphenyl-formamidiniumchlorid, das an feuchter Luft stark raucht und beim Umkristallisieren aus Aceton/Benzol unter Abspaltung von 2 Moll. Chlorwasserstoff und 1 Mol. Kohlenmonoxyd in *N,N'*-Diphenyl-formamidiniumchlorid (X, Ar = C₆H₅) übergeht *). Führt man die Reaktion jedoch in nicht wasserfreien, vorzugsweise leicht polaren Lösungsmitteln durch, z. B. in Aceton oder Tetrahydrofuran, so läßt sich nur in mäßiger Ausbeute *N,N'*-Diphenyl-formamidiniumchlorid isolieren; als Nebenprodukt entsteht in wechselnder Menge *N*-Phenyl-formimid-chlorid (IX, Ar = C₆H₅).

Auch aus *N*-*o*-Tolyl-formamid und Phosgen konnten wir — allerdings nicht in reiner Form — das *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-di-*o*-tolyl-formamidiniumchlorid (VIII, Ar = (*o*)CH₃·C₆H₄) in 64-proz. Ausbeute isolieren, das ebenfalls sehr instabil ist und beim Umkristallisieren aus Aceton/Benzol *N,N'*-Di-*o*-tolyl-formamidiniumchlorid (X, R = (*o*)CH₃·C₆H₄) ergibt. Die kürzlich von A. A. R. SAYIGH und H. ULRICH⁶⁾ veröffentlichte Formulierung der Umsetzung von *N*-*o*-Tolyl-formamid mit Phosgen zu *N,N'*-Di-*o*-tolyl-formamidiniumchlorid stimmt mit diesen Befunden also nur teilweise überein.

*) Pro Mol V (R = C₆H₅) wurden 2.14 Mol HCl gefunden; CO konnte qualitativ nachgewiesen werden.

6) J. chem. Soc. [London] 1963, 3146.



Bei aromatisch substituierten Formamiden (VI) konkurriert also die Chlorwasserstoffabspaltung zum *N*-Aryl-formimid-chlorid (IX) auch noch bei leicht erhöhter Temperatur deutlich mit der Bildung des *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-diaryl-formamidiniumchlorids (VIII) bzw. des *N,N'*-Diaryl-formamidiniumchlorids (X). Der Reaktionsverlauf ist auch hier stark vom Lösungsmittel abhängig. In nicht getrocknetem Tetrahydrofuran konnten wir die *N,N'*-Diaryl-formamidiniumchloride in guten Ausbeuten aus den *N*-Aryl-formamiden und Phosgen darstellen (Tab. 2).

Tab. 2. *N,N'*-Diaryl-formamidiniumchloride (X) aus *N*-Aryl-formamiden (VI) und Phosgen

Lfd. Nr. des Versuchsteils	X Ar	Ausb. [% d. Th.]	Schmp. [°C]
10	C ₆ H ₅	68	250–252 (Lit. 7): 245)
11	(<i>o</i>)CH ₃ ·C ₆ H ₄	—	207–209 (Zers.) (Lit.: 205 ⁸⁾ ; 219–220 ⁶⁾)
12	(<i>m</i>)CH ₃ ·C ₆ H ₄	55	226–228 (Lit. 9): 214)
13	(<i>p</i>)CH ₃ ·C ₆ H ₄	61	246–248 (Zers.) (Lit.: 228–230 ⁸⁾ ; 244–245 ¹⁰⁾)
14	(<i>p</i>)CH ₃ O·C ₆ H ₄	50	253–255 (Lit. 11): freie Base 119)
15	(<i>p</i>)C ₂ H ₅ O·C ₆ H ₄	68	256–258 (Lit. 11): >200)
16	(<i>m</i>)Cl·C ₆ H ₄	55	298–300 (Lit. 8): 298)

Unsere Annahme über den Verlauf der Reaktion zwischen *N*-monosubstituierten Formamiden und Phosgen findet eine Stütze in den von H. BREDERECK und Mitarbb. beschriebenen Synthesen von *N,N'*-Diaryl-formamidinium-methylsulfaten¹²⁾ und *N,N'*-Dialkyl-formamidinium-methylsulfaten¹³⁾ aus den *N*-Aryl- bzw. *N*-Alkyl-formamiden. Auch dort reagiert 1 Mol. eines *N*-substituierten Formamids (VI) nucleophil mit 1 Mol. des primär gebildeten *N*-substituierten Formimidsäure-methylester-methylsulfats (XI).

7) M. PASERINI, Gazz. chim. ital. **52** II, 250 [1922].

8) W. B. WHALLEY, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1014.

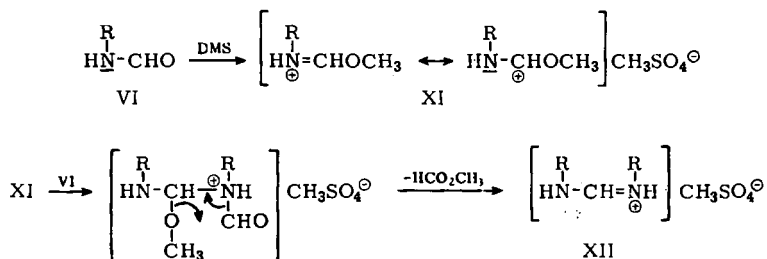
9) S. NIEMENTOWSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 1893 [1887].

10) H. J. BACKER und W. L. WANMAKER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **68**, 247 [1949].

11) C. GOLDSCHMIDT, Dtsch. Reichs-Pat. 97103; C. **1898** II, 523.

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

13) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und E. HENSELEIT, Angew. Chem. **75**, 790 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 684 [1963].



Mit dieser Reaktionsfolge läßt sich auch erklären, weshalb bei der oben erwähnten Arbeitsweise³⁾ die Amidinbindung nicht geknüpft wird: Das *N*-Methyl-formamid (I, R = CH₃) findet im Reaktionsgemisch stets einen Überschuß von Phosgen vor, mit dem es wesentlich schneller reagiert als mit *N*-Methyl-formamid-chlorid (II, R = CH₃). Ob dagegen die von H. BREDERECK und K. BREDERECK¹⁴⁾ mitgeteilte Selbstkondensation *N*-unsubstituierter Lactame mittels Phosphoroxychlorid nach dem gleichen Schema verläuft, muß dahingestellt bleiben. Die von mir gefundene Reaktion läßt sich mit Phosphoroxychlorid an Stelle von Phosgen nicht, mit Thionylchlorid nur mit geringem Erfolg durchführen.

Über das chemische Verhalten der *N,N'*-disubstituierten *N*-Dichlormethyl-formamidiniumchloride sowie über Reaktionen *N*-monosubstituierter Formamidchloride mit weiteren nucleophilen Partnern soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmpp. sind unkorrigiert. Die zur Umsetzung der *N*-Alkyl-formamide mit Phosgen verwendeten Lösungsmittel wurden mit CaSO₄ (Sikkon®, FLUKA AG, Buchs SG, Schweiz) getrocknet.

1. *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-dimethyl-formamidiniumchlorid: Zu 147 g (2.50 Mol) *N*-Methyl-formamid in 1000 ccm Tetrahydrofuran wird bei 30–35° innerhalb von 2–3 Stdn. eine auf etwa –20° gekühlte Lösung von 255 g (2.58 Mol) Phosgen in 300 ccm Tetrahydrofuran gegeben. Man erhitzt noch 1 Stde. auf 35°, kühlt auf 0° ab, saugt ab und wäscht nacheinander mit 300 ccm Tetrahydrofuran und 300 ccm Aceton. Ausb. 191 g (80% d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 142–143° (Zers.).

C₄H₉Cl₃N₂ (191.5) Ber. C 25.09 H 4.74 Cl 55.55 N 14.63
Gef. C 25.6 H 4.7 Cl 54.6 N 14.6

2. *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-di-*n*-propyl-formamidiniumchlorid: Zu 17.4 g (198 mMol) *N*-*n*-Propyl-formamid in 100 ccm Tetrahydrofuran wird bei 15° eine auf etwa –20° gekühlte Lösung von 22.0 g (222 mMol) Phosgen in 50 ccm Tetrahydrofuran getropft. 5 Stdn. nach beendeter Zugabe wird auf –15° gekühlt, abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 16.2 g (65% d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 110–112° (Zers.).

C₈H₁₇Cl₃N₂ (247.6) Ber. C 38.80 H 6.93 Cl 42.96 N 11.31
Gef. C 38.9 H 7.2 Cl 42.5 N 10.7

¹⁴⁾ H. BREDERECK und K. BREDERECK, Chem. Ber. 94, 2278 [1961].

3. *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-diisopropyl-formamidiniumchlorid

a) Zu 17.4 g (198 mMol) *N*-Isopropyl-formamid in 60 ccm Tetrahydrofuran wird bei 5° eine auf etwa -20° gekühlte Lösung von 20.0 g (202 mMol) Phosgen in 40 ccm Tetrahydrofuran getropft. Man rührt 2 Stdn. bei 5–10°, saugt ab und wäscht mit 25 ccm Aceton von 0°. Ausb. 16.5 g (67% d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 140–141° (Zers.).

b) Zu einer auf -10° gekühlten Lösung von 22.0 g (222 mMol) Phosgen in 50 ccm Tetrahydrofuran läßt man eine Lösung von 17.4 g (198 mMol) *N*-Isopropyl-formamid in 30 ccm Tetrahydrofuran fließen. Es wird noch 1 Stde. bei 0° gerührt, abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Ausb. 17.0 g (69% d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 131–133°, Misch-Schmp. mit dem nach a) erhaltenen Produkt 133–138°.

$C_8H_{17}Cl_3N_2$ (247.6) Ber. C 38.80 H 6.93 Cl 42.96 N 11.31
Gef. C 39.1 H 7.4 Cl 42.3 N 11.1

4. *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-diisobutyl-formamidiniumchlorid: Zu 30.2 g (296 mMol) *N*-Isobutyl-formamid in 100 ccm Tetrahydrofuran werden bei 15–20° 33.0 g (333 mMol) Phosgen in 50 ccm Tetrahydrofuran gegeben. Man rührt 2 Stdn., saugt ab und wäscht mit heißem Aceton. Ausb. 36.0 g (87% d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 146–147° (Zers.).

$C_{10}H_{21}Cl_3N_2$ (275.6) Ber. C 43.57 H 7.68 Cl 38.59 N 10.16
Gef. C 44.1 H 8.1 Cl 37.6 N 10.5

Bei Zugabe des *N*-Alkyl-formamids zum Phosgen erhält man 23.0 g (55% d. Th.) des Formamidiniumchlorids, Schmp. 148–149° (Zers.).

5. *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-dicyclohexyl-formamidiniumchlorid: Zu 25.4 g (200 mMol) *N*-Cyclohexyl-formamid in 150 ccm Essigester wird bei 15–20° eine Lösung von 20.0 g (202 mMol) Phosgen getropft. Nach 1 Stde. wird abgesaugt und zweimal mit je 100 ccm Essigester gewaschen. Ausb. 28.2 g (86% d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 165–167° (Zers.).

$C_{14}H_{25}Cl_3N_2$ (327.7) Ber. C 51.30 H 7.69 Cl 32.46 N 8.55
Gef. C 51.8 H 7.0 Cl 31.6 N 8.6

6. *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-dicyclooctyl-formamidiniumchlorid: 46.5 g (300 mMol) *N*-Cyclooctyl-formamid und 33.0 g (333 mMol) Phosgen werden bei 15° in Tetrahydrofuran nach 4. umgesetzt. Das Produkt wird mit Tetrahydrofuran gewaschen. Ausb. 32.0 g (55% d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 156–157° (Zers.).

$C_{18}H_{33}Cl_3N_2$ (383.8) Ber. C 56.32 H 8.67 Cl 27.71 N 7.30
Gef. C 56.4 H 8.7 Cl 27.5 N 7.2

7. *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-dibenzyl-formamidiniumchlorid: Zu 40.5 g (300 mMol) *N*-Benzyl-formamid in 100 ccm Tetrahydrofuran tropft man bei 10–15° eine Lösung von 33.0 g (333 mMol) Phosgen in 80 ccm Tetrahydrofuran. Nach 2 Stdn. wird die klare Lösung i. Vak. eingengt. Das zurückbleibende Öl kristallisiert beim Zusatz von 80 ccm Aceton. Ausb. 29.0 g (56% d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 116–118° (Zers.). Die Verbindung raucht an feuchter Luft. Beim Umkristallisieren aus siedendem Aceton geht der Chlorgehalt von 30.5 auf 25.3 Prozent zurück.

$C_{16}H_{17}Cl_3N_2$ (343.7) Ber. C 55.91 H 4.99 Cl 30.95 N 8.15
Gef. C 56.1 H 5.2 Cl 30.5 N 7.9

8. *N*-Dichlormethyl-*N,N'*-diphenyl-formamidiniumchlorid: Zu 24.2 g (200 mMol) gut getrocknetem *N*-Phenyl-formamid in 200 ccm Toluol tropft man bei 15° eine Lösung von 22.0 g (222 mMol) Phosgen in 50 ccm Toluol. Nach 2 Stdn. wird abgesaugt und mit 100 ccm Toluol gewaschen. Ausb. 29.0 g (92% d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 112–114° (Zers.).

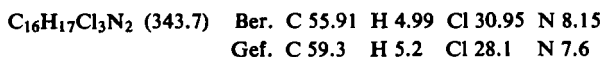
$C_{14}H_{13}Cl_3N_2$ (315.6) Ber. C 53.27 H 4.15 Cl 33.70 N 8.80
Gef. C 52.8 H 5.0 Cl 35.2 N 8.7

Eine Probe dieser Verbindung wird aus Aceton/Benzol umkristallisiert. Es scheidet sich *N,N'*-Diphenyl-formamidiniumchlorid ab, Schmp. 251–256° (Zers.) (Lit.⁷⁾: 245°).



Bestimmung des bei der Überführung in N,N'-Diphenyl-formamidiniumchlorid abgespaltenen Chlorwasserstoffs und Kohlenmonoxyds: 20.0 g (63.5 mMol) *N-Dichlormethyl-N,N'-diphenyl-formamidiniumchlorid* wurden in 40 ccm Aceton und 60 ccm Benzol erhitzt; den entwickelten Chlorwasserstoff leitete man mit Stickstoff in überschüss. 1*n* NaOH über. Titration: Gef. HCl 133.5 mMol, entsprechend 2.14 Moläquiv. HCl pro Mol *N-Dichlormethyl-N,N'-diphenyl-formamidiniumchlorid*. In dem die Natronlauge verlassenden Gasstrom wurde Kohlenmonoxyd durch Volumenkontraktion beim Schütteln mit ammoniakalischer CuCl-Lösung sowie mittels Gasspürgerät (Drägerwerk Lübeck, Modell 19/31) nachgewiesen.

9. *N-Dichlormethyl-N,N'-di-o-tolyl-formamidiniumchlorid:* 27.0 g (200 mMol) *N-o-Tolyl-formamid* werden mit 22.0 g (222 mMol) Phosgen bei 30° in Toluol nach 8. umgesetzt. Ausb. 22.0 g (64 % d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 110–111° (Zers.).

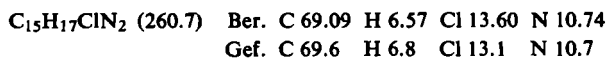


Bei der Umkristallisation aus Aceton/Benzol entsteht *N,N'-Di-o-tolyl-formamidiniumchlorid*.

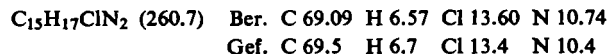
10. *N,N'-Diphenyl-formamidiniumchlorid:* Zu 72.6 g (600 mMol) *N-Phenyl-formamid* in 450 ccm Tetrahydrofuran wird bei 30–35° eine gekühlte Lösung von 66.0 g (666 mMol) Phosgen in 100 ccm Tetrahydrofuran zutropft. Man erhitzt 5 Stdn. auf 50–55°, kühlt auf 0° und saugt ab. Das Rohprodukt (54 g, Schmp. 232–235°) wird aus Aceton/Benzol umkristallisiert. Ausb. 48.0 g (68 % d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 250–252° (Lit.⁷⁾: 245°).

11. *N,N'-Di-o-tolyl-formamidiniumchlorid:* Das nach 9. dargestellte *N-Dichlormethyl-N,N'-di-o-tolyl-formamidiniumchlorid* wird aus Aceton/Benzol umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 207–209° (Zers.) (Lit.: 205°, Zers.⁸); 219–220°⁶).

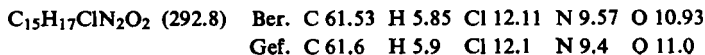
12. *N,N'-Di-m-tolyl-formamidiniumchlorid:* 34.0 g (252 mMol) *N-m-Tolyl-formamid* werden mit 27.7 g (279 mMol) Phosgen nach 10. umgesetzt. Ausb. 18.0 g (55 % d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 226–228° nach Umkristallisieren aus Aceton (Lit.⁹): 214°).



13. *N,N'-Di-p-tolyl-formamidiniumchlorid:* Analog 10. aus 27.0 g (200 mMol) *N-p-Tolyl-formamid* und 22.0 g (222 mMol) Phosgen. Man erhitzt 3 Stdn. auf 50–60°. Ausb. 16.0 g (61 % d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 246–248° (Zers.) (Lit.: 228–230°, Zers.⁸); 244–245°, Zers.¹⁰).



14. *N,N'-Bis-[p-methoxy-phenyl]-formamidiniumchlorid:* Analog 10. aus 30.2 g (200 mMol) *N-[p-Methoxy-phenyl]-formamid* und 22.0 g (222 mMol) Phosgen bei 30°. Man erhitzt 3 Stdn. auf 50–60°. Ausb. 14.5 g (50 % d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 253–255° (Lit.¹¹): Schmp. der freien Base 119°).



15. *N,N'*-Bis-[*p*-äthoxy-phenyl]-formamidiniumchlorid: Analog 10. aus 36.0 g (200 mMol) *N*-[*p*-Äthoxy-phenyl]-formamid und 25.0 g (252 mMol) Phosgen bei 30–40°. Man behält diese Temperatur 4 Stdn. bei. Ausb. 22.0 g (68% d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. 256 bis 258° (Lit.¹¹⁾: >200°).

$C_{17}H_{21}ClN_2O_2$ (320.8) Ber. C 63.64 H 6.60 Cl 11.05 N 8.73 O 9.97

Gef. C 63.6 H 6.5 Cl 11.0 N 8.7 O 10.0

16. *N,N'*-Bis-[*m*-chlor-phenyl]-formamidiniumchlorid: Analog 13. aus 31.1 g (200 mMol) *N*-[*m*-Chlor-phenyl]-formamid und 22.0 g (222 mMol) Phosgen. Man saugt bei Raumtemperatur ab (10.0 g) und engt das Filtrat auf ein Drittel ein (6.5 g). Ausb. 16.5 g (55% d. Th.). Farblose Kristalle; nach Umkristallisieren aus Dimethylformamid Schmp. 298–300° (Lit.⁸⁾: 298°).

$C_{13}H_{11}Cl_3N_2$ (301.6) Ber. C 51.77 H 3.67 Cl 35.27 N 9.29

Gef. C 51.1 H 3.6 Cl 34.2 N 9.5
