

Reaktionen mit Dialkylcyanamiden

Umsetzung von Dialkylcyanamiden mit Schwefel- bzw. Phosphorhalogeniden; Synthese von substituierten Chlorformamidinen

Norbert Schindler

Laboratorien der Henkel & Cie GmbH, D-4000 Düsseldorf 1, Postfach 1100

Eingegangen am 28. August 1972

Dialkylcyanamide reagieren mit Schwefeldichlorid bzw. Thionylchlorid zu *N,N'*-(Chlorsulfonium)bis(chlorformamidin)-chloriden (**2**), mit Sulfurylchlorid entstehen *N*²-(Chlorsulfuryl)chlorformamidine (**4**) und mit Phosphoroxychlorid bzw. Thiophosphorylchlorid *N*²-(Dichlorophosphoryl)- bzw. *N*²-(Dichlorothiophosphoryl)chlorformamidine (**5**).

Reactions with Dialkylcyanamides

Reaction of Dialkylcyanamides with Sulfur or Phosphorus Halides; Synthesis of Substituted Chloroformamidines

Dialkylcyanamides react with sulfur dichloride or thionyl chloride to give *N,N'*-(chlorosulfonium)bis(chloroformamidine) chlorides (**2**). With sulfuryl chloride, *N*²-(chlorosulfuryl)chloroformamidines (**4**) are obtained and with phosphoryl chloride or thiophosphoryl chloride, *N*²-(dichlorophosphoryl)- or *N*²-(dichlorothiophosphoryl)chloroformamidines (**5**) are formed.

In den *N,N*-disubstituierten Dialkylcyanamiden hat die Nitrilgruppe ausgeprägt nucleophilen Charakter. So beobachtet man mit Epoxiden Ringöffnung unter Bildung von Oxazolinen¹⁾, mit Perthiophosphonsäure-anhydriden entstehen Thiaphosphadiazine²⁾. Mit Carbonsäurechloriden bilden sich nach nucleophiler Verdrängung des Halogens Pyryliumsalze bzw. acylierte Chlorformamidine und mit Phosgen entstehen Dialkyl(trichlor-dialkylamino-diazapentadienyliden)ammoniumchloride³⁾.

Unser Interesse galt den Umsetzungen der Dialkylcyanamide mit anorganischen Säurechloriden.

A. *N,N'*-(Chlorsulfonium)bis(chlorformamidin)-chloride aus Dialkylcyanamiden und Schwefeldichlorid bzw. Thionylchlorid

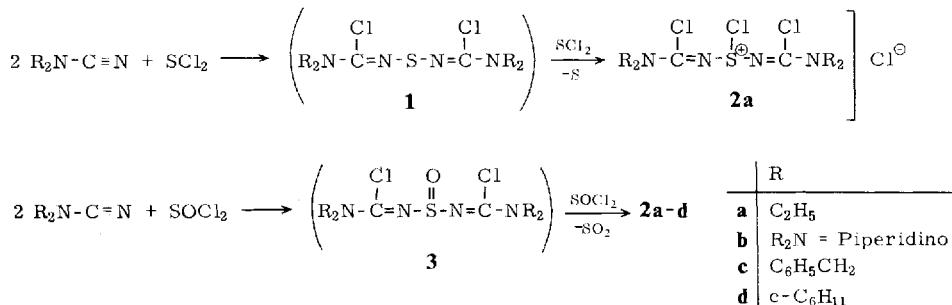
Diäthylcyanamid reagiert mit Schwefeldichlorid exotherm zu einer orangegelben, kristallinen Substanz. Die Elementaranalyse zeigt, daß es sich nicht, wie zunächst erwartet, um das *N,N'*-Thiobis(chlorformamidin) **1** handelt, sondern daß dieses mit Schwefeldichlorid zum *N,N'*-(Chlorsulfonium)bis(*N*¹,*N*¹-diäthylchlorformamidin)-chlorid (**2a**) weiterreagiert hatte.

¹⁾ I. S. Matveev, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. **14**, 902 (1971), C. A. **76**, 14402 (1972).

²⁾ A. Schmidpeter und N. Schindler, Angew. Chem. **80**, 1030 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 943 (1968).

³⁾ K. Bredereck und R. Richter, Chem. Ber. **99**, 2454, 2461 (1966).

Wird Schwefeldichlorid durch Thionylchlorid ersetzt, so entstehen nicht *N,N'*-Sulfinylbis(dialkylchlorformamidine) **3**, sondern man isoliert auch in diesem Falle die gelben bis orangegelben, sehr feuchtigkeitsempfindlichen *N,N'*-(Chlorsulfonium)-bis(dialkylchlorformamidin)-chloride **2**.

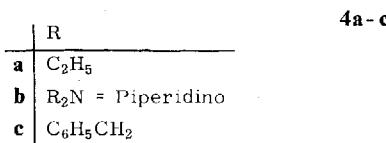
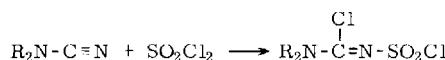


Die vollständige Umsetzung der Dialkylcyanamide mit Thionylchlorid lässt sich IR-spektroskopisch am Verschwinden der ν_{C≡N}-Bande kontrollieren, gleichzeitig tritt im Bereich von 1560–1570 cm⁻¹ die intensive ν_{C=N}-Bande auf. Während Diäthylcyanamid und *N*-Cyanpiperidin rasch und exotherm abreagierten, erwiesen sich Dicyclohexyl- und Dibenzylcyanamid als weniger reaktiv, und zur vollständigen Umsetzung mußte einige Stunden auf 60–80° erhitzt werden. Die Chlorsulfonium-chloride **2** können als die Schwefelanaloge der aus Dialkylcyanamiden und Phosgen entstehenden Dialkyl(1,3,5-trichlor-dialkylamino-diazapentadienyliden)ammoniumchloride³⁾ angesehen werden.

Zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang die Umsetzungen der zu den Dialkylcyanamiden isoelektronischen Inamine mit Schwefeldichlorid⁴⁾, bei der keine Chlorierung der 2:1-Addukte beobachtet wird. Die zu den Dialkylcyanamiden isomeren Dialkylcarbodiimide bilden mit Schwefeldichlorid nur 1:1-Addukte⁵⁾.

B. *N*²-(Chlorsulfuryl)chlorformamidine aus Dialkylcyanamiden und Sulfurylchlorid

Diäthylcyanamid reagiert in einem Überschuß an Sulfurylchlorid exotherm zum *N*¹,*N*¹-Diäthyl-*N*²-(chlorsulfuryl)chlorformamidin (**4a**):



⁴⁾ N. Schindler, Synthesis **1971**, 656.

⁵⁾ Farbenfabriken Bayer AG (Erf. P. Fischer), Dtsch. Bundes-Pat. 1131661, C. A. **58**, 1401 (1963).

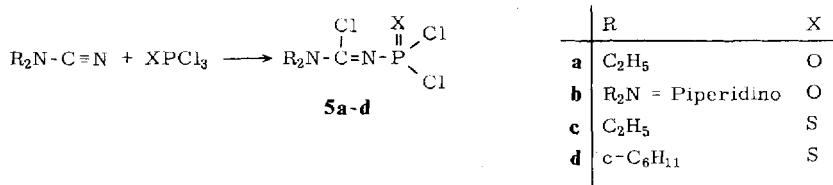
N-Cyanpiperidin reagiert ebenfalls noch exotherm, während die Umsetzung von Dibenzylcyanamid mit Sulfurylchlorid mehrstündiges Erhitzen erfordert.

Eine Weiterreaktion der chlorsulfurierten Amidine **4** mit Dialkylcyanamiden zur Stufe des *N,N'*-Sulfonylbis(chlorformamidins) war auch bei erhöhter Temperatur nicht zu beobachten.

Die Verbindungen **4** sind farblos, kristallin, mäßig hygroskopisch und gut löslich in inerten polaren organischen Lösungsmitteln.

C. *N*²-(Dichlorphosphoryl)- bzw. *N*²-(Dichlorthiophosphoryl)chlorformamidine aus Dialkylcyanamiden und Phosphoroxychlorid bzw. Thiophosphorylchlorid

*N*¹-Alkyl- und *N*¹-Aryl-*N*²-(dichlorphosphoryl)chlorformamidine entstehen aus Monoalkyl- bzw. Monoarylharstoffen und Phosphorpentachlorid^{6,7)}. Vor kurzem wurde die Umsetzung von Dialkylcyanamiden mit Phosphorpentachlorid und die Enthalogenierung des 1:1-Adduktes mit SO₂ zu *N*¹,*N*¹-Dialkyl-*N*²-(dichlorphosphoryl)-chlorformamidinen beschrieben⁸⁾. Wir setzten Dialkylcyanamide direkt mit Phosphoroxychlorid bzw. Thiophosphorylchlorid durch längeres Erhitzen zu *N*¹,*N*¹-Dialkyl-*N*²-(dichlorphosphoryl)chlorformamidinen **5** um. Auch hier kann die Reaktion bequem an der Intensitätsabnahme der ν_{C≡N}-Bande der Cyanamide kontrolliert werden. Für die quantitative Umsetzung von Phosphoroxychlorid z. B. mit Diäthylcyanamid benötigt man bei 80–100° 30–40 h:



Die Bildung von **5b**–**d** erfordert ähnliche Reaktionsbedingungen.

Die Struktur **5** ist in Übereinstimmung mit Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektren.

Die zu **5** isomeren *N*¹,*N*²-Dialkyl-*N*¹-(dichlorphosphoryl)chlorformamidine entstehen aus Dialkylcarbodiimiden und Phosphoroxychlorid⁵⁾.

⁶⁾ G. J. Derkač, A. V. Narbut und A. V. Kirsanov, J. allg. Chem. (russ.) **33**, 1584 (1963), C. A. **59**, 12669 (1963).

⁷⁾ G. J. Derkač und A. V. Narbut, J. allg. Chem. (russ.) **36**, 322 (1965), C. A. **64**, 15738 (1966).

⁸⁾ I. M. Kosinskaya, A. M. Pinchuk und V. I. Shevchenko, J. allg. Chem. (russ.) **41**, 2396 (1971), C. A. **76**, 112592 (1972).

Experimenteller Teil

Dialkylcyanamide wurden nach bekannten Verfahren aus Bromcyan und sekundären Aminen hergestellt^{9,10)}.

Die *IR-Spektren* wurden in Nujol-Suspension mit einem Perkin-Elmer Spektrophotometer Modell 257 aufgenommen, die *Raman-Spektren* mit einem Cary Raman Spektrophotometer Modell 82, ausgerüstet mit einem Krypton Coherent Radiation Laser Modell 52 B, und die *1H-NMR-Spektren* mit dem Kernresonanzspektrometer Varian A 60 bei 60 MHz. Die chem. Verschiebungen sind gegen TMS zu niedrigeren Feldstärken hin negativ angegeben.

Schmelzpunkte wurden im offenen Röhrchen bestimmt und sind unkorrigiert.

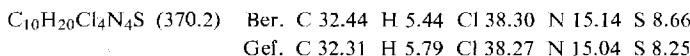
A. *N,N'-(Chlorsulfonium)bis(N¹,N¹-dialkylchlorformamidin)-chloride*

N,N'-(Chlorsulfonium)bis(N¹,N¹-diäthylchlorformamidin)-chlorid (2a)

a) *Umsetzung von Diäthylcyanamid mit Schwefeldichlorid*: 20.6 g (0.2 mol) Schwefeldichlorid wurden bei -78° zu 19.6 g (0.2 mol) Diäthylcyanamid getropft, wobei die Reaktionsmischung zusehends zäher wurde, aber noch rührbar blieb. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur war ein dickflüssiger, orangeroter Kristallbrei entstanden, der unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert wurde. Der Rückstand wurde in wenig Methylchlorid gelöst, nach Zusatz von Äther kristallisierte **2a** in orangegelben Blättchen aus, Ausb. 22 g (59%), Schmp. 127-128°.

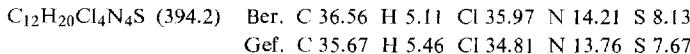
Aus dem Filtrat des Rohprodukts kristallisierte nach längerem Stehenlassen weiteres, durch Schwefel verunreinigtes **2a** aus.

b) *Umsetzung von Diäthylcyanamid mit Thionylchlorid*: 0.2 mol (19.6 g) Diäthylcyanamid wurden bei Raumtemperatur unter Rühren zu 1 mol (119 g) Thionylchlorid getropft. Dabei war kräftige Wärmetönung und SO₂-Entwicklung zu beobachten. Nach mehreren h Rühren wurden am Vak. die flüchtigen Anteile entfernt und die zurückbleibende orangefarbene, kristalline Masse aus wenig Benzol umkristallisiert. Orangegelbe Blättchen von **2a**, Schmp. 124°, Ausb. 17.5 g (47%).



Die Substanz ist nach Analyse und IR-Spektrum ($\nu_{\text{C}=\text{N}} 1560 \text{ cm}^{-1}$) identisch mit dem nach a) erhaltenen **2a**.

N,N'-(Chlorsulfonium)bis(N¹,N¹-pentamethylenchlorformamidin)-chlorid (2b): 22 g (0.2 mol) *N*-Cyanpiperidin wurden unter Rühren zu 119 g (1.0 mol) Thionylchlorid getropft, wobei die Temperatur auf etwa 50° anstieg. Anschließend wurde noch 2-3 h nachgerührt und das überschüssige Thionylchlorid am Vak. abdestilliert; **2b** blieb als orangefarbenes Öl zurück. Ausb. (Rohprodukt) 90%. — IR: $\nu_{\text{C}=\text{N}} 1570 \text{ cm}^{-1}$.

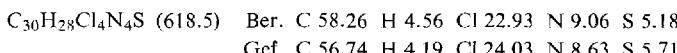


N,N'-(Chlorsulfonium)bis(N¹,N¹-dibenzylchlorformamidin)-chlorid (2c): 22.2 g (0.1 mol) Dibenzylcyanamid, in 10 ml Toluol gelöst, wurden mit 59 g (0.5 mol) Thionylchlorid versetzt, wobei die Innentemperatur kurzfristig auf etwa 60° anstieg. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend etwa 2 h bis zum vollständigen Verschwinden der Nitrilbande unter

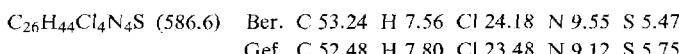
⁹⁾ W. L. Garbrecht und R. M. Herbst, J. org. Chemistry **18**, 1003 (1953).

¹⁰⁾ S. E. Foreman, C. A. Erickson und H. Adelman, J. org. Chemistry **28**, 2653 (1963).

Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Anteile blieb **2c** als gelbes, dickflüssiges Öl zurück, Ausb. (Rohprodukt) 80%. — IR: $\nu_{C=N}$ 1560 cm⁻¹.

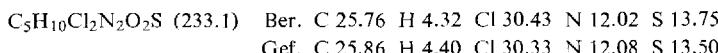


N,N'-(Chlorsulfonium)bis(N¹,N¹-dicyclohexylchlorformamidin)-chlorid (2d): Zu 59.0 g (0.5 mol) Thionylchlorid wurden 20.6 g (0.1 mol) Dicyclohexylcyanamid, gelöst in etwa 10 ml Toluol, zugetropft, wobei nur geringfügige Erwärmung zu beobachten war. Anschließend wurde solange erhitzt (4 h, 60°), bis das IR-Spektrum des Reaktionsgemisches keine Nitrilbande mehr zeigte. Nach dem Abzischen der flüchtigen Anteile am Vak. blieb **2d** als gelbes Kristallpulver zurück, das mit Äther ausgewaschen wurde. Schmp. 83°, Ausb. 70–80%. IR: $\nu_{C=N}$ 1560 cm⁻¹.



B. N²-(Chlorsulfuryl)chlorformamidine

N¹,N¹-Diäthyl-N²-(chlorsulfuryl)chlorformamidin (4a): 135 g (1 mol) Sulfurylchlorid und 19.6 g (0.2 mol) Diäthylcyanamid wurden bei Raumtemperatur unter Rühren vereinigt. Während 1 h war in der Reaktionsmischung eine Temperatur von 40–50° zu beobachten. Nach 1–2 h Nachröhren wurden die flüchtigen Anteile abdestilliert, **4a** verblieb als kristalliner Rückstand. Ausb. 80–95%, Schmp. 58–59° (aus Petroläther).

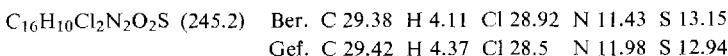


Mol.-Masse 231 (osmometr. in Aceton).

NMR (CDCl₃): CH₃ – 1.33 ppm, – 1.44 (2 t); CH₂ – 3.76, – 3.85 (2 qu).

IR: ν_{C-N} 1580 cm⁻¹. Raman: ν_{S-Cl} 370 cm⁻¹.

N²-(Chlorsulfuryl)-N¹,N¹-pentamethylenchlorformamidin (4b): Zu 27 g (0.2 mol) Sulfurylchlorid wurden 11 g (0.1 mol) *N*-Cyanpiperidin getropft. Dabei stieg die Temperatur der Reaktionsmischung auf 50–70°. Nach 2 stdg. Rühren wurde das überschüssige Sulfurylchlorid abdestilliert und der ölige Rückstand mit 50 ml warmem Petroläther durchgerührt, **4b** blieb kristallin zurück. Ausb. 60–80%, Schmp. 63–64° (aus Petroläther).

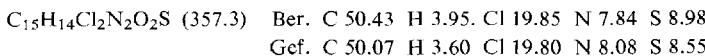


Mol.-Masse 249 (osmometr. in Aceton).

NMR (CDCl₃): CH₂ – 1.80 ppm, – 3.95 (2 m).

IR: $\nu_{C=N}$ 1570 cm⁻¹. Raman: ν_{S-Cl} 368 cm⁻¹.

N¹,N¹-Dibenzyl-N²-(chlorsulfuryl)chlorformamidin (4c): 67 g (0.5 mol) Sulfurylchlorid und 20 g (0.09 mol) Dibenzylcyanamid wurden 4–5 h auf 60–80° erhitzt, anschließend die flüchtigen Anteile am Vak. abdestilliert. **4c** blieb in quantitativer Ausb. als farbloses, zähflüssiges Öl zurück. Die Substanz lässt sich aus Petroläther oder Benzin umkristallisieren, Schmp. 59°.



Mol.-Masse 355 (osmometr. in Aceton).

NMR (CDCl₃): CH₂ – 4.85 ppm (s), C₆H₅ – 7.4 (m).

IR: $\nu_{C=N}$ 1560 cm⁻¹. Raman: ν_{S-Cl} 368 cm⁻¹.

C. *N*²-(Dichlorphosphoryl)- bzw. *N*²-(Dichlorthiophosphoryl)chlorformamidine

*N*¹,*N*¹-Diäthyl-*N*²-(dichlorphosphoryl)chlorformamidin (**5a**): 98 g (1.0 mol) Diäthylcyanamid und 307 g (2.0 mol) Phosphoroxychlorid wurden 40 h auf 80° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Phosphoroxychlorids blieb **5a** kristallin zurück, Ausb. 216 g (87%). Farblose Kristalle, Schmp. 73° (aus Benzin), Sdp. 140–145°/0.01 Torr.

$C_5H_{10}Cl_3N_2OP$ (251.5) Ber. C 23.88 H 4.01 Cl 42.30 N 11.14 P 12.32
Gef. C 23.87 H 4.17 Cl 41.83 N 11.60 P 12.20

Mol.-Masse 250 (osmometr. in Aceton).

NMR ($CDCl_3$): CH_3 – 1.30 ppm, – 1.35 (2 t); CH_2 – 3.72 (verbreitertes Quartett).

IR: $\nu_{C=N}$ 1630 cm^{-1} .

*N*²-(Dichlorphosphoryl)-*N*¹,*N*¹-pentamethylenchlorformamidin (**5b**): 11 g (0.1 mol) *N*-Cyanpiperdin und 31 g (0.2 mol) Phosphoroxychlorid wurden 20 h auf 100° erhitzt. Bei der anschließenden Destillation ging **5b** bei 162°/0.01 Torr als farbloses, zähflüssiges Öl über. Ausb. 17 g (65%).

$C_6H_{10}Cl_3N_2OP$ (263.5) Ber. C 27.35 H 3.83 Cl 40.37 N 10.63 P 11.75
Gef. C 27.06 H 3.43 Cl 40.06 N 10.71 P 11.76

Mol.-Masse 263 (massenspektrometr.).

NMR ($CDCl_3$): CH_2 – 1.75 ppm, – 3.9 (2 m).

IR: $\nu_{C=N}$ 1600 cm^{-1} .

*N*¹,*N*¹-Diäthyl-*N*²-(dichlorthiophosphoryl)chlorformamidin (**5c**): 9.8 g (0.1 mol) Diäthylcyanamid und 25 g (0.15 mol) Thiophosphorylchlorid wurden 20 h auf 100° erhitzt. Der nach dem Abdestillieren der flüchtigen Anteile verbleibende Kristallbrei wurde auf Tonplatten abgepreßt. Es wurden 7 g (26%) **5c** isoliert, Schmp. 51° (farblose Nadeln aus Benzin).

$C_5H_{10}Cl_3N_2PS$ (267.6) Ber. C 22.45 H 3.77 Cl 39.76 N 10.47 P 11.58 S 11.98
Gef. C 22.60 H 3.32 Cl 39.44 N 10.38 P 11.06 S 11.72

Mol.-Masse 269 (osmometr. in Aceton).

NMR ($CDCl_3$): CH_3 – 1.3 ppm, – 1.32 (2 t); CH_2 – 3.68 (Quartett mit Feinstruktur).

IR: $\nu_{C=N}$ 1600 cm^{-1} .

*N*¹,*N*¹-Dicyclohexyl-*N*²-(dichlorthiophosphoryl)chlorformamidin (**5d**): 20.6 g (0.1 mol) Dicyclohexylcyanamid und 39 g (0.2 mol) Thiophosphorylchlorid wurden 6 Tage auf 90–100° erhitzt. Das nach dem Abdestillieren von überschüssigem Thiophosphorylchlorid verbleibende, durch nichtumgesetztes Dicyclohexylcyanamid verunreinigte **5d** wurde mehrmals aus Benzin umkristallisiert, farblose Nadeln mit Schmp. 139–140°, Ausb. 5 g (13%).

$C_{13}H_{22}Cl_3N_2PS$ (375.7) Ber. C 41.56 H 5.90 Cl 28.31 N 7.46 P 8.24 S 8.53
Gef. C 41.87 H 5.65 Cl 27.91 N 7.41 P 7.74 S 8.64

Mol.-Masse 372 (osmometr. in Aceton).

IR: $\nu_{C=N}$ 1585 cm^{-1} .