

Orthoamide und Iminiumsalze, LXXIV [1]. Umsetzung von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid mit Metallen

Orthoamides and Iminium Salts LXXIV [1].

Reactions of *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chloroformamidinium Chloride with Metals

Willi Kantlehner^{a,b}, Reiner Aichholz^a und Martin Karl^a

^a Fakultät Chemie/Organische Chemie, Hochschule Aalen, Beethovenstraße 1, 73430 Aalen, Germany

^b Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. Willi Kantlehner. Fax: +49(7361)5762250;

E-mail: willi.kantlehner@htw-aalen.de

Z. Naturforsch. **2012**, *67b*, 305 – 319; received January 5, 2012

Herrn Professor Horst Hartmann zum 75. Geburtstag gewidmet

N,N,N',N'-Tetramethyl-formamidinium chloride (**2a**) reacts with elemental sodium in various solvents to give *N,N,N',N',N'',N''*-hexamethyl-guanidinium chloride (**4a**). The reaction of **2a** with potassium affords *N,N,N',N',N'',N'',N''',N'''*-octamethyl-oxamidinium dichloride (**3a**). From the reaction of **2a** with magnesium in different solvents in general result mixtures of the salts **4a**, **3a** and *N,N,N',N'*-tetramethyl-formamidinium chloride (**10a**). The composition of these mixtures depends on the solvent and the reaction temperature. Similar results are obtained, when a zinc/copper couple is used instead of magnesium. Very likely from **2a** and magnesium or zinc, respectively, organometallic intermediates **11**, **12** are formed which could be trapped by aromatic aldehydes and phenylisocyanate. The salt **2a** can be reductively coupled by a low-valent titanium reagent to give the oxamidinium salt **3a**.

Key words: Iminium Salts, Chloroformamidinium Salts, Organometallic Compounds (Mg, Zn), Oxamidinium Salts, Nucleophilic Carbenes, Aromatic Aldehydes, Mandelic Acid Amides

Einleitung

In den vergangenen zwei Dekaden kann vor allem die Chemie der magnesium- und zinkorganischen Verbindungen in präparativer Hinsicht auf außergewöhnliche Fortschritte verweisen. Vergleichsweise wenig ist jedoch über die Umsetzung von Alkali- und Erdalkalimetallen mit Orthoamid-Derivaten, Imidhalogeniden und Iminiumsalzen bekannt.

Aus Amidacetalen lassen sich mit amalgamiertem Zink in Gegenwart von Trimethylchlorsilan und Zinkchlorid Organozinkcarbenoide erzeugen, die sich mit Olefinen zu Amino-cyclopropanen umsetzen [2]. Aminale, Methyleniminiumchloride und *N*-silylierte Imine können mit einem niedervalenten Titanreagenz, das aus TiCl_4 und Magnesium erzeugt wird, reaktiv zu 1,2-Diamino-ethanen gekuppelt werden [3]. In einer vergleichbaren Reaktion wurden aus *N*-Alkyliminen

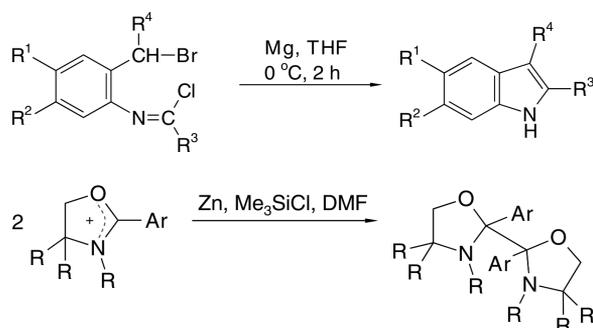
und *N*-Benzyl-benzylideniminiumperchlorat mit Hilfe von Samarium(II)-Reagenzien in THF oder Acetonitril ebenfalls 1,2-Ethylendiamine erhalten [4].

Über Umsetzungen von Imidchloriden mit Alkali- bzw. Erdalkalimetallen wurde berichtet [5]. Bis-imidchloride der Oxalsäure reagieren mit Magnesium zu instabilen dimeren Isonitrilen, die zu Diarylimino-indigo-Derivaten abreagieren [5a]. Bessere Produktausbeuten werden erzielt, wenn Bis-imido-yl-benzotriazole mit Lithium umgesetzt werden [5b].

Die Einwirkung von Kalium auf Chlorformamide erfolgt unter Abspaltung von Kaliumchlorid. Die dabei eintretende Dimerisierung liefert Bis-amidine [5c].

Die Umsetzung von *N*-[2-(1-Bromalkyl)-phenyl]-imidchloriden mit Magnesium in Tetrahydrofuran führt zu Indolderivaten [6] und auch die reduktive Kupplung von 2-Aryl-3-alkyl-oxazoliniumsalzen mit Zinkpulver ist bekannt [7]:

© 2012 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · <http://znaturforsch.com>



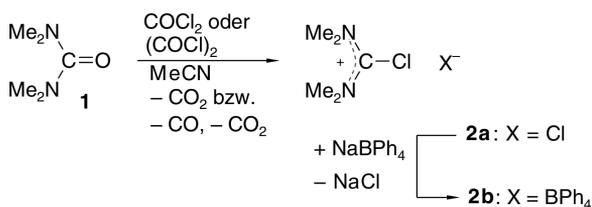
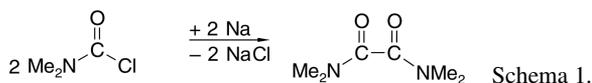
Nach unserer Kenntnis sind bislang keine Umsetzungen unedler Metalle mit Iminiumsalzen bekannt, die sich von Carbonsäuren oder der Kohlensäure ableiten. Bei derartigen Umsetzungen sind reduktive C,C-Verknüpfungen denkbar. Es könnten dabei – besonders aus Iminiumsalzen, die sich von der Kohlensäure ableiten – neue, interessante Iminiumsalze entstehen.

Ergebnisse und Diskussion

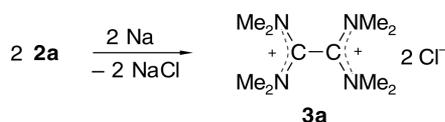
Umsetzung von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (**2a**) mit Alkalimetallen bzw. Magnesium

N,N-Dimethyl-carbamoylchlorid setzt sich mit Natrium unter Abspaltung von Natriumchlorid zu *N,N,N',N'*-Tetramethyl-oxamid um [8] (Schema 1).

Nimmt man an, dass *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (**2a**), das wir im molaren Maßstab aus *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff (**1**) und Phosgen bzw. Oxalylchlorid hergestellt und auch in das



Schema 2. Darstellung von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (**2a**).



Schema 3. Denkbare Verlauf der Umsetzung von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (**2a**) mit Natrium.

Tabelle 1. *N,N,N',N',N'',N''*-Hexamethyl-guanidiniumchlorid (**4a**) aus *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (**2a**) und Natrium (Stoffmengenverhältnis 1 : 2) in verschiedenen Lösungsmitteln.

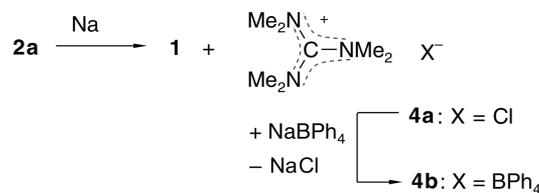
Lösungsmittel	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute an 4a [%]
Diethylether	35	22	18
THF	65	27	25
1,2-Dimethoxyethan	84	24	29
Triethylamin	89	16	7
Dioxan	101	16	20
Toluol	111	16	44
Xylol	136	13	– ^a
Mesitylen	165	13	– ^a

^a Im ¹H-NMR Spektrum des eingedampften Hydrolyseprodukts war das Signal von **4a** nur mit außerordentlich geringer Intensität vorhanden. Auf eine Isolierung von **4a** wurde daher verzichtet.

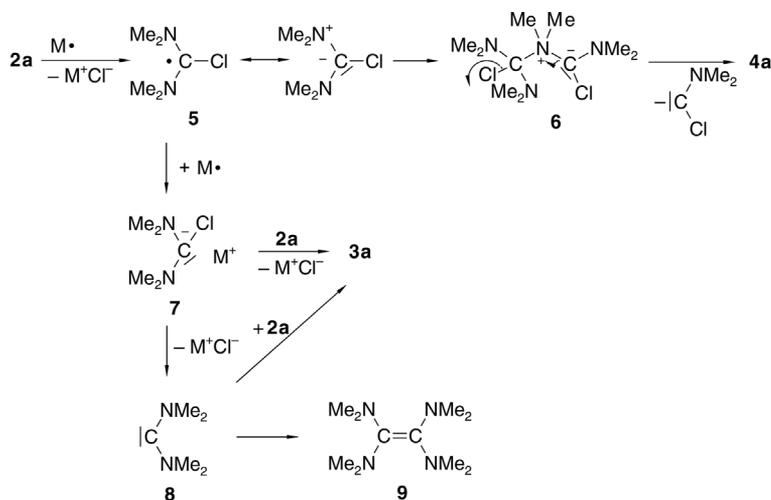
entsprechende Tetraphenylborat **2b** umgewandelt haben (Schema 2), mit Natrium entsprechend reagiert, so ist als Produkt *N,N,N',N',N'',N'',N''',N''''*-Oktamethyl-oxamidiniumchlorid (**3a**) zu erwarten (Schema 3).

Wir versuchten daher, das Salz **2a** mit Natrium, das in Form eines feinen Drahts eingesetzt wurde, in unterschiedlichen Lösungsmitteln in der Siedehitze umzusetzen. Da **2a** in den verwendeten Lösungsmitteln (Diethylether, THF, 1,2-Dimethoxyethan, Dioxan, Triethylamin, Toluol, Xylol und Mesitylen) nahezu unlöslich ist, waren sehr lange Reaktionszeiten erforderlich. Bei den Umsetzungen in höhersiedenden Lösungsmitteln (Dioxan, Xylol, Mesitylen) entweichen basisch reagierende Gase, die überwiegend aus Dimethylamin bestehen dürften. Nach beendeter Umsetzung wurden die Ansätze hydrolysiert und dann eingengt. In den so erhaltenen Lösungen konnte ¹H-NMR-spektroskopisch der Harnstoff **1** und *N,N,N',N',N'',N'',N''',N''''*-Hexamethyl-guanidiniumchlorid **4a** nachgewiesen werden. Das Guanidiniumchlorid wurde isoliert und zur weiteren Charakterisierung in das Tetraphenylborat **4b** übergeführt (Schema 4).

Die Ausbeuten an **4a**, die bei der Umsetzung von **2a** mit Natrium in den einzelnen Lösungsmitteln gefunden



Schema 4. Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (**2a**) mit Natrium.



Schema 5. Reaktionen, die zur Bildung der Iminiumsalze **3a** und **4a** führen können.

den wurden, sind zusammen mit den Reaktionsbedingungen in Tabelle 1 zusammengefasst.

Lithium reagiert mit **2a** in THF auch bei längerem Erhitzen nur sehr unvollständig. In dem nach der Hydrolyse des Ansatzes erhaltenen eingeeengten Gemisch konnten 1H -NMR-spektroskopisch nur der Harnstoff **1** und daneben geringe Mengen des Guanidiniumsalzes **4a** nachgewiesen werden.

Dagegen liefert die Umsetzung von **2a** mit Kalium in siedenden THF nach der Hydrolyse des Ansatzes mit 7% Ausbeute das schwach verunreinigte Oxamidinium-dichlorid **3a** als Hydrat. Die Ergebnisse können folgendermaßen interpretiert werden (Schema 5): Das Alkalimetall überträgt ein Elektron auf das Kation von **2a**, wobei das Radikal **5** gebildet wird, das dann in ein dimeres Addukt **6** übergeht, dessen Zerfall das thermodynamisch stabile Guanidiniumsalz **4a** und Chlordimethylaminocarben **7** liefert, über dessen Verbleib nur spekuliert werden kann. Möglicherweise überträgt weiteres Alkalimetall – insbesondere Kalium – auf das Radikal **5** nochmals ein Elektron unter Bildung des Carbanions **7**, dessen Zerfall das Bis(dimethylamino)carben (**8**) liefert, welches dann zum Tetrakis(dimethylamino)ethylen **9** dimerisiert.

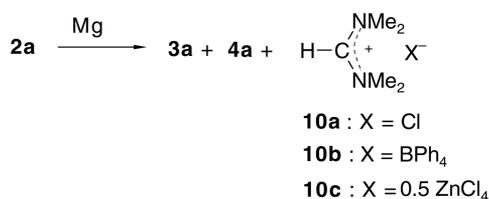
Das Carbanion **7** kann aber auch durch **2a** abgefangen werden, was das Entstehen des Oxamidiniumsalzes **3a** erklären würde. Das Oxamidiniumsalz **3a** kann ebenso aus **8** und **2a** gebildet werden. Der im Reaktionsprodukt gefundene Harnstoff **1** kann durch Hydrolyse von nicht umgesetztem Salz **2a** entstehen. Denkbar ist auch seine Bildung aus **9**, da nicht unter Ausschluss von Sauerstoff gearbeitet wurde, und **9** sich bekanntlich mit Sauerstoff zum Harnstoff **1** umsetzt.

Der Einfluss, den die Art des Lösungsmittels und die Reaktionstemperatur auf den Verlauf der Umsetzung nehmen, ist nur vage interpretierbar. Zum einen nimmt die Löslichkeit von **2a** in den Lösungsmitteln mit der Temperatur zu, so dass bei der Siedetemperatur der betreffenden Lösungsmittel unterschiedliche Mengen des Salzes **2a** gelöst vorliegen. In den über $100^\circ C$ siedenden Lösungsmitteln (Dioxan, Toluol, Xylol, Mesitylen) ist das Natrium geschmolzen und liegt während der Umsetzung in Form kleiner Kügelchen vor, so dass insgesamt eine große reaktive Oberfläche vorhanden ist. Insofern ist verständlich, dass in Toluol nach einer relativ kurzen Zeit bereits 44% des Guanidiniumsalzes **4a** gebildet sind. Damit bleibt aber unerklärt, warum in Dioxan im gleichen Zeitraum bei vergleichbaren Temperaturen weniger als die Hälfte des Salzes **4a** vorliegt. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Radikale **5** mit Ethern, von denen ja bekannt ist, dass aus ihnen leicht Radikale entstehen (Peroxidbildung) unter Übertragung der Radikalstelle reagieren, so dass die zur Bildung von **4a** benötigte Menge an Radikalen **5** vermindert wird. In Verbindung mit dem oben diskutierten Temperatureinfluss ist so verständlich, dass die Guanidiniumsalz-Ausbeuten in der Reihenfolge Diethylether (Sdp. $35^\circ C$) < THF (Sdp. $65^\circ C$) < Dimethoxyethan (Sdp. $84^\circ C$) ansteigen. Möglicherweise verläuft die Übertragung der Radikalstelle von **5** auf Dioxan besonders effektiv, so dass trotz steigender Reaktionstemperatur die Ausbeute an **4a** abnimmt. Die außerordentlich geringe Menge, mit der **4a** in Triethylamin gebildet wird, könnte auch so gedeutet werden.

Tabelle 2. Umsetzung von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (**2a**)^a mit Magnesium in verschiedenen Lösungsmitteln bei der jeweiligen Siedetemperatur.

Versuch Nr.	Lösungsmittel	Stoffmengenverhältnis 2a : Mg [Ansatzgröße in mol]	Reaktionszeit [h]	Ausb. 3a	Stoffmengenverhältnis der gebildeten Iminiumsalze 3a : 4a : 10a
1	Diethylether	1 : 1 [0.1 ^{b,c*}]	24	0	keine Umsetzung
2	THF/Diethylether (3 : 1)	1 : 1 [0.1 ^b]	24	14	^d
3	THF/Diethylether (4 : 1)	1 : 1 [0.1 ^b]	24	19	1 : 2 : 0
4	THF	1 : 1 [0.1 ^b]	24	16	2 : 3 : 0
5	THF	1 : 1 [0.1 ^{b,c*}]	24	20	1 : 2 : 0
6	1,2-Dimethoxyethan	1 : 1 [0.1 ^b]	24	7	1 : 5 : 1
7	Triethylamin	1 : 1 [0.1 ^b]	24	11	1 : 4 : 1
8	Benzol	1 : 1 [0.1 ^b]	24	11	^d
9	THF	1 : 1 [0.1 ^{b,c*}]	4	28	2 : 3 : 0
10	THF/Diethylether (4 : 1)	1 : 1 [0.25 ^{c*}]	16	32	1 : 1 : 0
11	THF/Diethylether (3 : 1)	1 : 10 [0.1 ^{c*}]	8	10	2 : 4 : 1
12	Acetonitril	1 : 1 [0.25 ^b]	8	0	0 : 1 : 1
13	DMF/Diethylether (7 : 3)	1 : 1 [0.25 ^b]	8	0	^d
14	Acetonitril	2 : 1 [0.25 ^{c*}]	6	0	0 : 1 : 2
15	Methylenchlorid	2 : 1 [0.2 ^{c*}]	4	5	1 : 1 : 5

^a Aus *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff und Phosgen; ^b Magnesiumspäne nach Grignard; ^c Magnesiumpulver; ^d Verhältnis nicht bestimmt; * Magnesiumaktivierung mit Iod erfolgte ultraschallunterstützt.



Schema 6. Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von Magnesium mit *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (**2**).

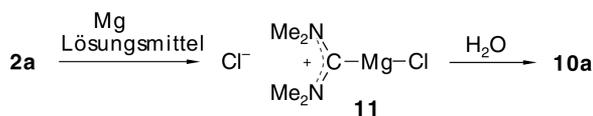
Die Tatsache, dass das Guanidiniumsalz **4a** in siedendem Xylol bzw. Mesitylen nur noch in minimalen Mengen entsteht, könnte darauf beruhen, dass bei den deutlich höheren Temperaturen (≥ 140 °C) andere Reaktionen, z. B. Zersetzung von **2a** und **5**, in den Vordergrund treten.

Werden bei der Umsetzung von **2a** mit Natrium Reaktionstemperaturen unterhalb 115 °C gewählt, so scheint die Art der gebildeten Iminiumsalzes nicht vom verwendeten Lösungsmittel beeinflusst zu werden. Dies ist – wie die folgende Schilderung zeigen wird – bei Verwendung von Magnesium anstelle von Natrium anders.

Abhängig von den Reaktionsbedingungen lassen sich nach der Hydrolyse bis zu drei Iminiumsalzen nachweisen. Es sind dies das Oxamidiniumsalz **3a**, das Guanidiniumsalz **4a** und *N,N,N',N'*-Tetramethyl-formamidiniumchlorid **10a** (Schema 6).

In siedendem Diethylether reagiert **2a** weder mit Magnesiumspänen, noch mit Magnesiumpulver, auch wenn dieses mit Iod unter Ultraschalleinwirkung ak-

tiviert wird (siehe Versuch 1, Tab. 2). In siedenden THF/Diethylether-Gemischen (3 : 1 und 4 : 1) erfolgt eine Reaktion. Aus den Reaktionsgemischen lässt sich nach der Hydrolyse das Oxamidiniumsalz **3a** als Hydrat mit 14 bzw. 19% Ausbeute gewinnen (Versuche 2 und 3, Tab. 2). Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des hydrolysierten Ansatzes aus Versuch 3 (Tab. 2) zeigte, dass neben **3a** noch **4a** (Stoffmengenverhältnis 1 : 2) gebildet wird. Die entsprechende Umsetzung (vgl. Versuch 4, Tab. 2) in reinem THF liefert **3a** mit 16% Ausbeute. Bei der Reaktion entsteht neben **3a** wiederum **4a** (Stoffmengenverhältnis **3a** : **4a** = 2 : 3). Werden die Magnesiumspäne mit Iod Ultraschall-unterstützt aktiviert, so steigt die Ausbeute an **3a** auf 20%, und das Stoffmengenverhältnis, in dem **3a** und **4a** gefunden werden, hat einen Wert von 1 : 2 (vgl. Versuch 5, Tab. 2). Die Umsetzung von **2a** mit Magnesium in siedendem 1,2-Dimethoxyethan liefert nur 7% **3a** (Versuch 6, Tab. 2). Im Reaktionsgemisch findet sich ein unerwartet hoher Anteil **4a** und daneben noch das Formamidiniumsalz **10a** (Stoffmengenverhältnis **3a** : **4a** : **10a** = 1 : 3 : 1). Zu Vergleichszwecken wurde aus **10a** das Teträphenylborat **10b** hergestellt. Mit höherer Ausbeute (11%) an **3a** verläuft die Umsetzung in Triethylamin (Versuch 7, Tab. 2). Das Stoffmengenverhältnis, in dem die Iminiumsalze **3a**, **4a**, **10a** entstehen (1 : 4 : 1), ist mit dem Verhältnis vergleichbar, das bei Verwendung von Dimethoxyethan als Lösungsmittel gefunden wurde. Bei der Reaktion scheidet sich **3a** in Form eines Triethylamin-Addukts (1 : 1) ab, das sich



Schema 7. Bildung und Hydrolyse einer magnesiumorganischen Zwischenstufe **11** aus Magnesium und *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (**2a**) (Lösungsmittel: Dimethoxyethan, Triethylamin, Acetonitril, Methylenchlorid).

in DMF beim Erhitzen zersetzt und reines **3a** liefert. Die stark unterschiedliche Löslichkeit von **3a** in organischen Lösungsmitteln erlaubt die Abtrennung von anderen Iminiumsalzen wie **4a** und **10a**. Das Oxamidiniumsalz **3a** ist in Wasser, Methanol und Ethanol gut löslich, aber unlöslich in Acetonitril (Unterschied zu **4a** und **10a**), DMF, Diethylether und Benzol. DMSO ist zum Umkristallisieren von **3a** geeignet. Das Oxamidiniumsalz **3a** lässt sich auch in Benzol mit einer Ausbeute von 11 % aus **2a** und Magnesiumspänen erhalten (Versuch 8, Tab. 2).

Da **2a** sowohl in Acetonitril als auch in Dimethylformamid löslich ist, wurde versucht, **2a** in diesen Lösungsmitteln mit Magnesium umzusetzen. Die Reaktionen verlaufen spontan und exotherm. Um die Reaktionstemperatur zu begrenzen, wurde bei der Durchführung in Dimethylformamid Ether zugegeben. Weder bei der Umsetzung in Acetonitril (Stoffmengenverhältnis **2a** : Mg = 1 : 1) noch bei der Umsetzung in DMF konnte **3a** gefunden werden (Versuche 12, 13, Tab. 2). Bei der Umsetzung in Acetonitril werden die Iminiumsalze **4a** und **10a** gebildet. Das bei den Versuchen 6, 7 und 12 entstandene Formamidiniumsalz **10a** kann als Hinweis gewertet werden, dass unter anderem aus **2a** und Magnesium eine Zwischenstufe **11** gebildet wird, die analog einer Grignard-Verbindung aufgebaut ist, und deren Hydrolyse dann zum Formamidiniumsalz **10a** führt (Schema 7).

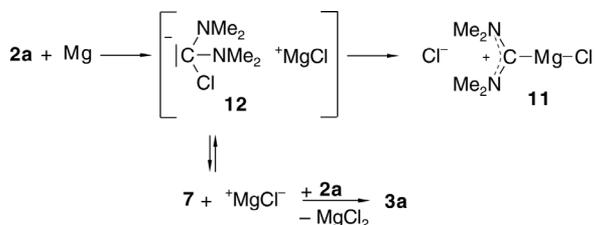
In THF, Benzol, Dimethoxyethan und Triethylamin kann **11** mit noch nicht umgesetztem **2a** zu **3a** reagieren. In DMF und Acetonitril unterbleibt die Reaktion, weil diese Lösungsmittel wahrscheinlich die Nucleophilie von **11** durch Solvation stark vermindern. Wir versuchten nun, **11** mit überschüssigem **2a** abzufangen, was zur Bildung von **3a** führen sollte. Wird **2a** mit Magnesium, das mit Iod Ultraschall-unterstützt aktiviert wurde, in Acetonitril im Stoffmengenverhältnis 2 : 1 umgesetzt (Versuch 14, Tab. 2), so geht das gesamte Magnesium in Lösung. Im hydrolysierten Ansatz konnte aber nur *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff (**1**) neben dem Guanidinium-

salz **4a** und dem Formamidiniumsalz **10a** nachgewiesen werden. Im Unterschied zur Umsetzung von Magnesium mit **2a** (Versuch 12, Tab. 2) im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 sinkt bei der Umsetzung im Stoffmengenverhältnis 2 : 1 das Stoffmengenverhältnis von **4a** : **10a** von 1 : 1 auf 1 : 2. Der Versuch, **11** mit Benzaldehyd in Acetonitril abzufangen, schlug fehl, was wir ebenfalls auf die starke Solvatisierung von **11** in Acetonitril zurückführen. Diese Annahme wird gestützt durch das Ergebnis der Umsetzung von aktiviertem Magnesiumpulver mit **2a** in Methylenchlorid im Stoffmengenverhältnis 1 : 2 (vgl. Versuch 15, Tab. 2). Hierbei wird nämlich neben den Iminiumsalzen **4a** und **10a** noch das Oxamidiniumsalz **3a** erhalten. Wie bei der entsprechenden Reaktion in Acetonitril (Versuch 14, Tab. 2) führt das im Überschuss eingesetzte **2** zu einem starken Anstieg der Menge des gebildeten Formamidiniumsalzes **10a** (Stoffmengenverhältnis **3a** : **4a** : **10a** = 1 : 1 : 5).

Das Entstehen der Produkte **3a**, **4a** und **10a**, die bei der Umsetzung des Chlorformamidiniumchlorids **2a** mit Magnesium gefunden wurden, deutet daraufhin, dass – ähnlich wie bei der Umsetzung von **2a** mit Alkalimetallen – eine Reihe von Reaktionen miteinander konkurrieren. Sehr wahrscheinlich wird das Guanidiniumsalz **4a** aus Radikalen **5** gebildet, die aus **2a** und Magnesium durch Elektronenübertragung entstehen (vgl. Schema 5).

Überträgt das Magnesium auf **2a** zwei Elektronen, so könnten sich Kontaktionenpaare **12** bilden, die mit solventsgetrennten Ionenpaaren (**7** + ⁺MgCl⁻) im Gleichgewicht stehen (Schema 8). Die Ionenpaare **12** können natürlich auch durch zwei konsekutive Ein-elektronenübertragungen auf **2a** über die Zwischenstufe **5** gebildet werden.

Es besteht auch die Möglichkeit, dass sich das Ionenpaar **12** in Verbindung **11** umwandelt, die Strukturelemente einer Grignardverbindung aufweist. Die Umwandlung **12** → **11** dürfte durch polare Lösungsmittel



Schema 8. Bildung möglicher Zwischenstufen **11**, **12** aus Magnesium und *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (**2a**).

wie Acetonitril, DMF, Methylenchlorid begünstigt werden. Die Carbanionen **7** liefernde Dissoziation des Ionenpaars **12** wird durch Lösungsmittel unterstützt, die Magnesiumionen gut solvatisieren können, wie dies bei Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, THF und Triethylamin der Fall ist. Bemerkenswerterweise findet in siedendem Diethylether zwischen **2a** und Magnesium keine Umsetzung statt. Vermutlich ist die Löslichkeit von **2a** in siedendem Diethylether zu gering, als dass eine Reaktion mit dem ebenfalls ungelösten Magnesium stattfinden könnte. Mit steigender Lösungsmittelpolarität wird zunehmend mehr **2a** gelöst, zumal auch in den Lösungsmittelgemischen bzw. den polarerer Lösungsmitteln höhere Reaktions Temperaturen vorliegen.

Dies wird beim Vergleich der Ergebnisse der Versuche 5, 6 und 7 (Tabelle 2) deutlich. In THF findet man für **3a** und **4a** ein Stoffmengenverhältnis von 1 : 2. In den höhersiedenden Lösungsmitteln 1,2-Dimethoxyethan mit Triethylamin reduziert sich das Stoffmengenverhältnis **3a** : **4a** auf 1 : 5 bzw. 1 : 4. Bemerkenswerterweise wird in allen Lösungsmitteln, die Magnesiumionen gut solvatisieren können, das Oxamidiniumsalz **3a** gebildet. Dagegen liefern Umsetzungen mit Magnesium weder in Acetonitril, noch in DMF/Ether das Salz **3a**. In diesen Lösungsmitteln findet man nach der Hydrolyse der Ansätze das Guanidiniumsalz **4a**, das radikalisch offenbar in allen untersuchten Lösungsmitteln gebildet wird und daneben noch das Formamidiniumsalz **10a**. Diese Befunde sind im Einklang mit dem im Schema 3 vorgeschlagenen Reaktionsverlauf. Zur Bildung von **3a** werden freie Carbanionen **7** benötigt, die bei niedrigen Temperaturen nur in Ethern (Solvation von Mg) auftreten. In polaren Lösungsmitteln (Acetonitril, DMF) dagegen wandeln sich die Ionenpaare **12** vermutlich in die magnesiumorganische Verbindung **11** um, die als Vorstufen des bei der Hydrolyse entstehenden *N,N,N',N'*-Tetramethylformamidiniumchlorids **10a** gelten können. In einem Lösungsmittel mittlerer Polarität wie Methylenchlorid ist in einem gewissen Umfang die Bildung von freien Carbanionen **7** aus **12** möglich, weil die Magnesiumionen auch durch die freien Elektronenpaare am Chlor des Methylenchlorids solvatisiert werden können. Andererseits kann in Methylenchlorid besonders leicht die magnesiumorganische Verbindung **11** entstehen, weil Methylenchlorid infolge seiner dipolaren Eigenschaften die Ionenbildung unterstützen und daneben auch das Magnesium in **11** solvatisieren kann. Die Umsetzung von **2a** mit Magnesium in Methylen-

chlorid verläuft im Gegensatz zur Umsetzung in Diethylether (vgl. Versuch 1, Tab. 2) schon bei *ca.* 40 °C, weil **2a** in Methylenchlorid ziemlich gut löslich ist. Infolge der niedrigen Reaktionstemperatur wird bei Umsetzung nur eine relativ geringe Menge des Guanidiniumsalzes **4a** gebildet. Wegen des besonderen Solvationsvermögens des Methylenchlorids ist es nicht verwunderlich, dass im Reaktionsprodukt neben dem Oxamidiniumsalz ein sehr hoher Anteil des Formamidiniumchlorids **10a** gefunden wird (Stoffmengenverhältnis **3a** : **4a** : **10a** = 1 : 1 : 5). Etwas überraschend ist, dass auch bei der Umsetzung von **2a** mit Magnesium in Benzol das Oxamidiniumsalz **3a** erhalten wird (Versuch 8, Tab. 2). Vermutlich ermöglicht die relativ hohe Reaktionstemperatur das Entstehen der zur Bildung von **3a** erforderlichen Carbanionen **7** aus **12**.

Es wurde auch versucht, durch Variation der Reaktionsbedingungen die Ausbeuten von **3a** zu verbessern. Wird **2a** anstelle von Magnesiumspänen mit Magnesiumpulver, das mit Iod aktiviert wurde, umgesetzt, so erhält man nach wesentlich kürzeren Reaktionszeiten deutlich höhere Ausbeuten von **3a**. In THF gewinnt man **3a** schon nach 4 h mit einer Ausbeute von 28 %, daneben wird noch **4a** gebildet (Stoffmengenverhältnis **3a** : **4a** = 2 : 3) (Versuch 9, Tab. 2). Die Umsetzung von **2a** mit Magnesiumpulver in THF/Diethylether (4 : 1) liefert nach 16 h 32 % **3a** neben **4a** (Stoffmengenverhältnis 1 : 1) (Versuch 10, Tab. 2). Bei Verwendung eines großen Magnesiumüberschusses in THF/Diethylether (3 : 1) (Versuch 11, Tab. 2) sinkt die Ausbeute an **3a** auf 10 %, dafür wird neben ziemlich viel **4a** noch das Formamidiniumsalz **10a** gefunden (Stoffmengenverhältnis **3a** : **4a** : **10a** = 2 : 4 : 1).

Im Zug der Untersuchungen stellten wir fest, dass die Ausbeute, mit denen **3a** erhalten wird, auch deutlich von der „Qualität“ des Salzes **2a** beeinflusst wird. Bei der Wiederholung des Versuchs 9 (Tab. 2) mit dem Salz **2a**, das aus *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff (**1**) und Oxalylchlorid hergestellt worden war, erhielten wir **3a** nur mit einer Ausbeute von 12 %.

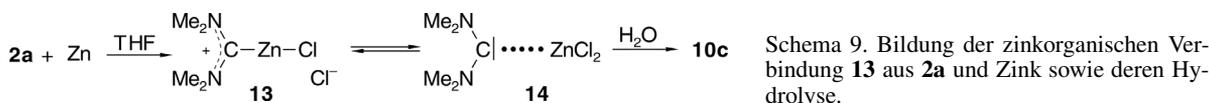
In weiteren Versuchen wurde geprüft, ob die Umsetzung von **2a**, das unter Verwendung von Oxalylchlorid erzeugte wurde, mit Magnesiumpulver in Gegenwart von Chlortrimethylsilan bessere Ausbeuten an **3a** liefert. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Wie die Ergebnisse der Versuche 2 und 3 (Tab. 3) zeigen, lässt sich mit dieser Verfahrensvariante auch aus Magnesium und **2a**, das aus Oxalylchlorid ge-

Tabelle 3. Umsetzung von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (**2a**)^a mit Magnesiumpulver und Chlortrimethylsilan im Stoffmengenverhältnis 2 : 2 : 1 zum Oxamidiniumsalz **3a** im 0.2 molaren Maßstab.

Versuch Nr.	Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen (Temperatur), Zeit	Produkt 3a : Ausbeute [%]
1	THF/Diethylether (4 : 1)	Rückfluss, 5 h	21
2	THF/Diethylether (4 : 1)	Rückfluss, 6 h ^b	26
3	THF/Diethylether (2 : 1)	Rückfluss, 17 h	8
4	THF	40 °C, 10 h	7

^a Aus *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff (**1**) und Oxalylchlorid; ^b der Ansatz wurde 6 h mit Ultraschall behandelt.



wonnen wurde, das Bis-amidiniumsalz **3a** mit Ausbeuten herstellen, die mit denen vergleichbar sind, die bei den bereits beschriebenen Optimierungsversuchen (vgl. Versuch 9 und 10, Tab. 2) erzielt wurden. Die Rolle, die das Chlortrimethylsilan bei den Reaktionen spielt, ist unklar. Möglicherweise werden störende Verunreinigungen (Oxalsäurederivate), die in **2a** vorhanden sind, durch Trimethylchlorsilan abgefangen. Denkbar ist auch, dass das Trimethylchlorsilan das Magnesium spezifisch aktiviert.

Umsetzung von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (**2a**) mit Zink bzw. einem Zink/Kupfer-Paar

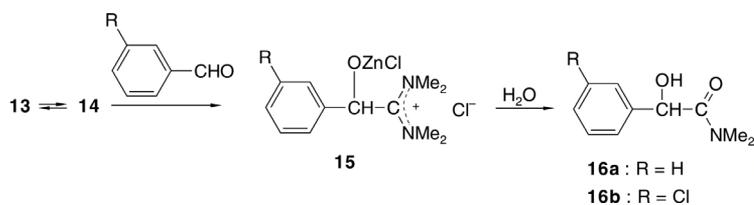
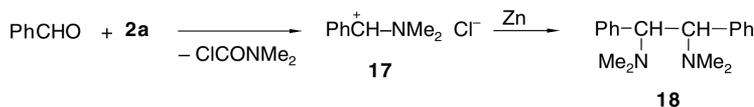
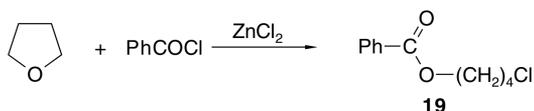
In Vorversuchen stellten wir fest, dass **2a** mit Zinkpulver in DMF, THF und Methylchlorid nach einer kurzen Aufheizphase stürmisch reagiert. Bei der Umsetzung von **2a** mit einem Zink/Kupfer-Paar in THF im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 erhält man nach der Hydrolyse des Ansatzes Bis-(*N,N,N',N'*-tetramethyl-formamidinium)-tetrachlorozinkat (**10c**) mit einer Ausbeute von 26 %. Das Ergebnis lässt vermuten, dass sich aus **2a** und Zink überwiegend die Verbindung **13** bildet, die bei der Hydrolyse **10c** liefert (Schema 9). Ob mit **13** – ähnlich wie beim Simmons-Smith-Reagenz [9] – ein Addukt **14** aus Zinkchlorid und Bis(dimethylamino)methylen im Gleichgewicht existiert, soll an dieser Stelle offen bleiben. Für eine solche Gleichgewichtseinstellung spricht jedoch die Tatsache, dass eine Vielzahl von Addukten bekannt sind, die aus nucleophilen Carbenen und Metallsalzen bestehen [10].

Wir haben versucht, die Verbindung **13** mit elektrophilen Reagenzien abzufangen. Dazu wurde **2a** zunächst mit dem Zink/Kupfer-Paar im Stoffmengenverhältnis 2 : 1 in THF umgesetzt, um so zu **3a**

zu gelangen. Nach der Hydrolyse des Ansatzes erhält man ein Gemisch aus Iminiumsalsen, das laut ¹H-NMR Spektrum *N,N,N',N',N'',N''*-Hexamethyl-guanidiniumionen, *N,N,N',N'*-Tetramethyl-formamidiniumionen und *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidiniumionen enthält (im Stoffmengenverhältnis 1 : 10 : 10). Überraschenderweise sind in dem Gemisch offenbar die Chlorformamidiniumionen nicht hydrolysiert worden, möglicherweise weil sie komplex an Zinkchlorid gebunden sind. Das Vorhandensein von Chlorformamidiniumionen im Iminiumsals-Gemisch konnte durch Ausfällung des Chlorformamidinium-tetraphenylborats **2b** nachgewiesen werden.

Bei der Aufarbeitung des Ansatzes wurde das Oxamidiniumsalz **3a** nicht gefunden. Möglicherweise unterbleibt die Bildung von **3a**, weil die Löslichkeit von **2a** in THF nur gering und/oder die Nucleophilie von **13** in THF vermindert ist. Bei der Wiederholung des Versuchs in Methylchlorid wurde in sehr geringer Ausbeute (3.5 %) das Oxamidiniumsalz **3a** erhalten. Daneben entsteht nach der Hydrolyse ein Iminiumsalsgemisch, in dem laut ¹H-NMR Spektrum *N,N,N',N',N'',N''*-Hexamethyl-guanidiniumionen, *N,N,N',N',N'',N''*-Hexamethyl-guanidiniumionen und *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidiniumionen im Stoffmengenverhältnis 1 : 4 : 2 vorhanden sind. Wird **2a** mit Zink und Trimethylchlorsilan in DMF umgesetzt (Stoffmengenverhältnis 2 : 1 : 1), so erhält man ein Iminiumsals-Gemisch, in dem weit überwiegend *N,N,N',N'*-Tetramethyl-formamidiniumionen vorliegen, denn aus dem Salzgemisch kann mit Natriumtetraphenylborat reines **10b** ausgefällt werden (Schema 10).

Es wurde nun versucht, durch Abfangreaktionen Informationen über die Existenz des Gleichgewichtsgemisch **13** ⇌ **14** zu erhalten. Dazu wurde **2a** mit dem Zink/Kupfer-Paar in THF umgesetzt und

Schema 10. Synthese von *N,N*-Dimethyl-2-hydroxy-arylacetamiden (**16**).Schema 11. Bildung von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiamin (**18**) aus Benzaldehyd (**2a**) und Zink (**16**).

Schema 12. 4-Chlorbutyl-benzoat aus THF und Benzoylchlorid.

die so erhaltene Lösung mit Benzaldehyd bzw. 3-Chlorbenzaldehyd versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Nach der Hydrolyse lassen sich aus den Reaktionsgemischen Mandelsäuredimethylamid (**16a**) bzw. *N,N*-Dimethyl-2-hydroxy-(3-chlorphenyl)-acetamid (**16b**) mit Ausbeuten von über 30 % gewinnen.

Das Ergebnis dieser Umsetzungen erinnert an die analog verlaufende Reformatsky-Synthese [11]. Wir nehmen an, dass die Amide **16** durch Hydrolyse von Zwischenstufen vom Typ **15** gebildet werden. Die Zwischenstufen **15** können sowohl aus **13** als auch aus **14** und den aromatischen Aldehyden entstehen (Schema 10).

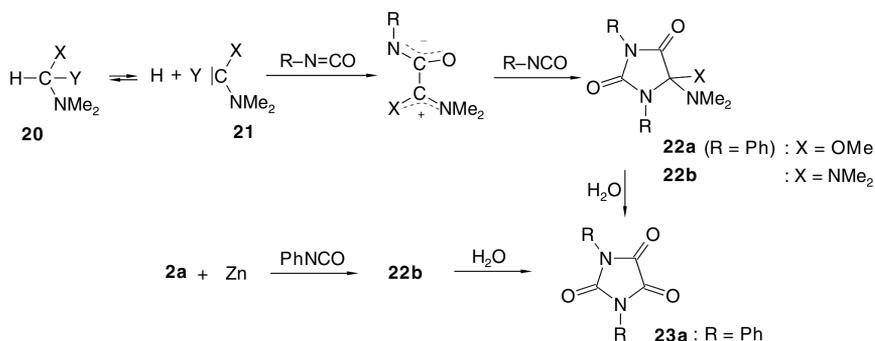
Wird die Umsetzung von **2a** mit Zink in DMF/Ether (7:3) durchgeführt und die Lösung mit Benzaldehyd versetzt, so findet man nach der Hydrolyse kein Mandelsäureamid (**16a**), sondern in sehr geringer Menge das Ethylendiamin-Derivat **18**, über dessen Entstehung gegenwärtig nur spekuliert werden kann. Denkbar ist zunächst die Bildung von *N,N*-Dimethyl-

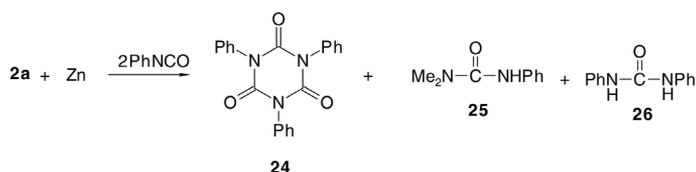
phenylmethyleniminiumchlorid (**17**) aus Benzaldehyd und **2a**, der eine zinkvermittelte, reduktive Dimerisierung von **17** zu **18** folgt (Schema 11). Vergleichbare reduktive Kupplungen sind bekannt [3–5].

Die zinkorganische Verbindung **13** konnte in THF mit Benzoylchlorid nicht abgefangen werden, weil dabei das THF mit Benzoylchlorid unter Ringöffnung zum 4-Chlorbutyl-benzoat **19** reagiert (Schema 12). Analoge THF-Spaltungen mit Säurechloriden in Gegenwart von Iod sind beschrieben [12].

Orthoamid-Derivate der Ameisensäure **20** wurden mit Isocyanaten zu Parabensäure-*O,N*-acetalen **22** umgesetzt, deren Hydrolyse Parabensäuren **23** lieferte [13]. Nach einem Vorschlag von Hoffmann [14] werden bei den Reaktionen durch die Isocyanate nucleophile Carbene **21** abgefangen, die mit den Orthoamid-Derivaten **20** im Gleichgewicht stehen.

Falls das Gleichgewicht $\text{13} \rightleftharpoons \text{14}$ existiert, sollte sich das aus **2a** und dem Zink/Kupfer-Paar entstehende Carben **14** mit Isocyanaten abfangen lassen. Tatsächlich erhielten wir bei der Umsetzung von **2a** mit Zink und Phenylisocyanat im Stoffmengenverhältnis 1:1:0.8 in THF nach der Hydrolyse die Parabensäure **23a** mit 19 % Ausbeute. Vermutlich verläuft die Reaktion über das Parabensäure-orthoamid **22b**, dessen Hydrolyse **23a** liefert (Schema 13).

Schema 13. Bildung von Parabensäurederivaten **22** bzw. **23** aus Isocyanaten und Orthoameisensäurederivaten **20** bzw. Intermediaten aus **2a** und Zink.



Schema 14. Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von Chlorformamidiniumchlorid **2a** mit Zink und überschüssigem Phenylisocyanat.

Der Versuch, das Carben **14** durch „überschüssiges“ Isocyanat effektiver abzufangen, schlug fehl. Bei der Umsetzung von **2a** mit Zink und Phenylisocyanat im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 : 1.6 in THF wurde nach der Hydrolyse die Parabansäure **23a** nicht erhalten. Als Hauptprodukt wurde Triphenylisocyanursäureester **24** neben geringen Mengen *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylharnstoff (**25**) und *N,N'*-Diphenylharnstoff (**26**) gefunden (Schema 14). Vermutlich trimerisiert und polymerisiert im Wesentlichen das Isocyanat unter den angewendeten Bedingungen. Die Harnstoffe **25** und **26** dürften in Sekundärreaktionen bei der Hydrolyse des Ansatzes entstehen. Darin liegen vor der Hydrolyse eine Reihe von Verbindungen wie z. B. **13** und **10a** vor, bei deren Hydrolyse Dimethylamin entsteht. Die Hydrolyse von Phenylisocyanat liefert Anilin. Die so gebildeten Amine reagieren mit Phenylisocyanat zu den Harnstoffen **25** und **26** (Schema 14).

Umsetzung von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (**2a**) mit einem niedervalentem Titan-Reagenz

Wie bereits erwähnt, entstehen 1,2-Diaryl-1,2-diaminoethane bei der Einwirkung eines niedervalenten Titan-Reagenzes [3] auf Benzyliden-iminiumchloride. In Analogie dazu wurde versucht, das Chlorformamidiniumsalz **2a** mit Hilfe dieses Reagenzes in das Oxamidiniumsalz **3a** zu überführen. In der Literatur [3] wurde über die Umsetzung von Magnesium und Titan-tetrachlorid mit den Iminiumsalzen im Stoffmengenverhältnis 4 : 2 : 1 berichtet. Unter diesen Bedingungen weist die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des hydrolysierten Ansatzes nur auf das Vorhandensein von *N,N,N',N',N'',N''*-Hexamethyl-guanidinium- und *N,N,N',N'*-Tetramethyl-formamidiniumionen hin, wobei die Formamidiniumionen mengenmäßig bei weitem überwiegen. Wir vermuteten, dass der große Überschuss, in dem das Magnesium/Titan-tetrachlorid-System verwendet wurde, zur überwiegenden Bildung von Formamidiniumionen führt. Wird die Umsetzung von **2a** mit Magnesium und Titan-tetrachlorid im Stoffmengenverhältnis 2 : 1 : 1 durchgeführt, so erhält man

ein Produkt, das einen hohen Anteil an Oxamidiniumionen enthält. Bei der Aufarbeitung wurde das reine Oxamidiniumsalz **3a** aber nur mit einer Ausbeute von 10 % erhalten, möglicherweise lässt sich die Ausbeute an **3a** durch eine andere Aufarbeitungsmethode noch deutlich steigern.

Schlussfolgerungen

Bei der Umsetzung von *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (**2a**) mit Alkalimetallen, Magnesium oder Zink laufen Radikalreaktionen ab, die zur Bildung von *N,N,N',N',N'',N''*-Hexamethylguanidiniumchlorid (**4a**) führen. Bei den Umsetzungen von **2a** mit Magnesium bzw. Zink werden zusätzlich metallorganische, möglicherweise Grignard-analoge Reagenzien wie **11** oder **13** gebildet, die mit **2a** zum Oxamidiniumsalz **3a** reagieren können. Ihre Hydrolyse liefert *N,N,N',N'*-Tetramethyl-formamidiniumsalze wie **10a** oder **10c**. Die metallorganischen Reagenzien **11** and **13** stehen möglicherweise im Gleichgewicht mit dem nucleophilen Carben **22a**. Hinweise darauf liefern die Abfangreaktionen mit aromatischen Aldehyden bzw. Phenylisocyanat, die zu Mandelsäureamiden **16a, b** bzw. zu dem Parabansäurederivat **23a** führen.

Experimenteller Teil

N,N,N',N'-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (**2a**) aus *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff (**1**) und Phosgen

In einem Zweiliter-Dreihalskolben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Rückflusskühler mit CaCl₂-Trockenrohr und einem Gaseinleitungsrohr versehen ist, werden in 348 g (3.0 mol) **1** in 750 mL trockenem Acetonitril bei -10 °C unter Feuchtigkeitsausschluss 315 g (3.2 mol) Phosgen eingeleitet. Nach 2 h Rühren bei -5 °C wird das Kühlbad entfernt. Nachdem der Ansatz unter Rühren Raumtemperatur angenommen hat, werden bei ca. 500 Torr 50–60 mL Acetonitril abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf ca. 5 °C wird das ausgefallene Chlorformamidiniumchlorid **2a** abgetrennt und mit 200 mL trockenem Diethylether gewaschen und getrocknet. Man erhält so 363 g **2a**, durch Einengen des Filtrats noch weitere 122 g. Ausb.: 485 g (94 %) **2a**, farblose Kristalle mit Schmp. 156 °C (Lit. [15]:

Schmp. 157 °C). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 3.60 (s, 12H, NMe₂).

N,N,N',N''-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (2a) aus N,N,N',N''-Tetramethylharnstoff (1) und Oxalylchlorid

Unter Ausschluss von Feuchtigkeit (CaCl₂-Trockenrohr) lässt man zu 203.0 g (1.75 mol) **1** in 400 mL trockenem THF 223.3 g (1.75 mol) frisch destilliertes Oxalylchlorid so tropfen, dass die Temperatur des Ansatzes 40 °C nicht übersteigt, aber eine deutliche Gasentwicklung (CO, CO₂) sichtbar ist. Danach wird der Ansatz bei Raumtemperatur gerührt bis keine Gasentwicklung mehr festzustellen ist (mindestens 5 h). Der entstandene Niederschlag wird unter Feuchtigkeitsausschluss (Umkehrfritte) abgetrennt, mehrmals mit trockenem THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausb.: 285 g (95 %) **2a**, farblose Kristalle mit Schmp. 131 °C (Lit. [15]: Schmp. 157 °C).

N,N,N',N''-Tetramethyl-chlorformamidinium-tetraphenylborat (2b)

1.0 g (5.8 mmol) des Chlorids **2a** werden in 10 mL trockenem Acetonitril in der Siedehitze gelöst und mit 10 mL einer siedenden Lösung von 2.0 g (5.8 mmol) Natriumtetraphenylborat in trockenem Acetonitril versetzt. Das ausgeschiedene Kochsalz wird heiß abfiltriert. Beim Abkühlen scheiden sich 2.1 g (80 %) **2b** ab, farblose Kristalle mit Schmp. 228 °C. – ¹H-NMR (60 MHz, [D₆]DMSO/TMS_{extern}): δ = 2.59 (s, 12H, NMe₂), 7.00–7.47 (m, 20H, Ph-H).

Umsetzung von N,N,N',N''-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (2a) und Natrium in verschiedenen Lösungsmitteln (siehe Tab. 1). Allgemeine Vorschrift

In 100 mL des betreffenden trockenen Lösungsmittels werden etwa 5 g (ca. 0.2 mol) Natriumdraht eingepresst und dann ausgewogen. Dazu gibt man die äquivalente Menge, also ungefähr 38 g (ca. 0.2 mol) an **2a** und erhitzt 13–27 h (siehe Tab. 1) bei Ausschluss von Feuchtigkeit unter Rückfluss, wobei sich das Gemisch dunkelbraun färbt, und bei Verwendung höhersiedender Lösungsmittel (Dioxan, Toluol, Xylol, Mesitylen) basisch reagierende Gase (überwiegend Dimethylamin) entweichen. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand unter Rühren langsam mit 100 mL handelsüblichem Acetonitril versetzt, wobei das nicht umgesetzte Natrium unter Erwärmung reagiert. Danach fügt man noch 4 g (0.2 mol) Wasser zu. Das abgeschiedene Kochsalz wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird zweimal aus trockenem *N,N*-Dimethylformamid umkristallisiert. Das so erhaltene *N,N,N',N''*-Hexamethyl-guanidiniumchlorid (**4a**) wird unter Feuchtigkeitsausschluss abgetrennt, mit trockenem Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. In Toluol Ausb.: 8.0 g (44 %) **4a**, farblose Kristalle

mit Schmp. 289 °C (Lit. [16]: Schmp. 293 °C). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 3.10 (s, 18H, NMe₂). – ¹H-NMR (60 MHz, D₂O/TMS_{extern}): δ = 2.91 (s, 18H, NMe₂). Für Ausbeuten an **4a** in anderen Lösungsmitteln siehe Tab. 1.

N,N,N',N'',N''',N''''-Hexamethyl-guanidinium-tetraphenylborat (4b) aus N,N,N',N'',N''',N''''-hexamethyl-guanidiniumchlorid (4a)

1.0 g (5.6 mmol) **4a** werden in der Hitze in 10 mL Acetonitril gelöst. Dazu gibt man unter Rühren eine siedende Lösung von 1.9 g (5.6 mmol) Natriumtetraphenylborat in 10 mL Acetonitril. Das ausgeschiedene Kochsalz wird heiß abfiltriert. Aus dem Filtrat scheidet sich **4b** ab, das abgetrennt, mit Ether gewaschen und getrocknet wird. Ausb.: 2.3 g (88 %) **4b**, farblose Kristalle mit Schmp. 337 °C. – ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN/TMS_{extern}): δ = 2.66 (s, 18H, NMe₂), 6.64–7.31 (m, 20H, Ph-H). – C₃₁H₃₈BN₃ (463.5): ber. C 80.43, H 8.26, N 9.10; gef. C 80.14, H 8.17, N 10.78.

Umsetzung von N,N,N',N''-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (2a) mit Kalium in THF

17.1 g (0.10 mol) **2a** und 4 g (0.1 mol) metallisches Kalium werden in 100 mL THF suspendiert und unter Rühren 16 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mit 100 mL handelsüblichem Acetonitril versetzt, wobei ca. 10 min gerührt wird. Wenn das nicht umgesetzte Kalium abreagiert hat, wird erneut eingedampft und der Rückstand mit Ethanol/Wasser (1:1) hydrolysiert. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 50 mL DMF unter Rückfluss erhitzt. Das abgeschiedene Kaliumchlorid wird bei 30–40 °C abgetrennt. Aus dem Filtrat scheidet sich nach längerem Stehen bei 0–5 °C schwach verunreinigtes *N,N,N',N'',N''',N''''*-Oktamethyl-oxamidiniumchlorid-hydrat (**3a**) ab. Ausb.: 1.0 g (7 %) **3** mit Schmp. 212 °C (Lit. [17a]: Schmp. 166 °C; Lit. [17b]: Schmp. 243–247 °C (Zers.)).

Anmerkung: In der Literatur finden sich für das Dichlorid **3a** zwei stark voneinander abweichende Schmelzpunktangaben. Der in Lit. [17b] angegebene Wert von 243–247 °C (Zers.) dürfte für eine extrem trockene Probe von **3a** gelten. Der in Lit. [17a] für **3a** genannte Wert von 166 °C bezieht sich auf eine „verunreinigte“ Probe. Die Werte der Elementaranalyse [17c] weisen darauf hin, dass es sich dabei im Wesentlichen um ein Dihydrat von **3a** handeln könnte. Bei Präparaten von **3a** mit Schmelzpunkten < 243 °C dürften Hydrate unterschiedlichen Wassergehalts vorliegen.

Umsetzung von N,N,N',N''-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (2a) mit Magnesium

Darstellung von N,N,N',N'',N''',N''''-Oktamethyl-oxamidiniumchlorid-hydrat 3a (Versuch 10, Tab. 2)

Ein Gemisch aus 100 mL trockenem THF und 25 mL trockenem Diethylether, 6.0 g (0.25 mol) Magnesiumpulver und einem Körnchen Iod wird 0.5 h unter Feuchtigkeitsausschluss im Ultraschallbad behandelt. Dazu werden 43.2 g (0.26 mol) **2a** gegeben. Nachdem das Gemisch 16 h unter Rückfluss erhitzt wurde, wird das Lösungsmittelgemisch abdestilliert, der dunkelbraune Rückstand mit 100 mL Wasser hydrolysiert und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockene eingedampft und dann mit 50 mL Dimethylformamid 0.5 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag unter Feuchtigkeitsausschluss abgetrennt, mit 100 mL trockenem Acetonitril und 100 mL trockenem Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausb.: 11.5 g (32 %) **3a**, farbloses Pulver, Schmp. 241 °C (Zers.) (Lit. [17a]: Schmp. 166 °C (Zers.); Lit. [17b]: Schmp. 243–247 °C (Zers.)). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1657, 1674 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $\text{D}_2\text{O/TMS}_{\text{extern}}$): δ = 3.30 und 3.58 (je s, je 12H, NMe_2), 4.67 (s, 2H, H_2O). – $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}$ (289.25): ber. C 41.52, H 9.06, N 19.37, Cl 24.52; gef. C 41.41, H 9.55, N 19.69, Cl 24.35.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 2a mit Magnesium in verschiedenen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen (Versuche 1–9 und 11–15, Tabelle 2)

Die Reaktionen wurden wie vorstehend bei der Darstellung von **3a** beschrieben durchgeführt. Werden die Umsetzungen mit handelsüblichen Magnesiumspännen nach Grignard durchgeführt (Versuche 1–4, 6–9, 12, 13) ist zur Aktivierung des Magnesiums mit Iod keine Ultraschallbehandlung erforderlich. Bei 0.1 molaren Ansätzen werden 50 mL, bei 0.25 molaren Ansätzen 100 mL des betreffenden Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemischs verwendet. Die Reaktionsgemische werden während der angegebenen Zeit bei Ausschluss von Feuchtigkeit (KOH-Trockenrohr) unter Rückfluss erhitzt. Nach der Hydrolyse wird das nicht umgesetzte Magnesium abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand in D_2O $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht sowie mit DMF (20–50 mL) unter Rückfluss erhitzt. Das sich nach dem Abkühlen abscheidende, ziemlich reine Oxamidiniumchlorid-hydrat **3a**· H_2O schmilzt bei 237 °C (Lit. [17a]: Schmp. 166 °C; Lit. [17b]: 243–247 °C (Zers.)).

N,N,N',N'-Tetramethyl-formamidinium-tetraphenylborat (10b)

1.0 g (7.3 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-formamidiniumchlorid werden in 10 mL trockenem Acetonitril in der Siedehitze gelöst. Dazu werden unter Rühren 10 mL einer heißen Lösung von 2.5 g (7.3 mmol) Natriumtetraphenylborat in Acetonitril gegeben. Das ausgeschiedene Kochsalz wird heiß abfiltriert. Beim Abkühlen scheidet sich 2.7 g (90 %) **10b** ab, farblose Kristalle mit Schmp. 235 °C. – $^1\text{H-NMR}$

(60 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO/TMS}_{\text{extern}}$): δ = 2.92 (s, 12H, NMe_2), 6.95–7.68 (m, 21H, Ph-H und CH).

Darstellung des Oxamidiniumchlorid-hydrats 3a·H₂O aus 2a (aus 1 und Oxalylchlorid hergestellt), Magnesium und Trimethylchlorsilan (Versuch 2, Tabelle 3)

Zu 34.2 g (0.2 mol) des Chlorformamidiniumchlorids **2a** in 100 mL eines Gemischs aus THF und Diethylether (4 : 1) werden 10.8 g (0.1 mol) Chlortrimethylsilan und 4.8 g (0.2 mol) Magnesiumpulver gegeben. Der Ansatz wird in einem Ultraschallbad 6 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird das Lösungsmittelgemisch abdestilliert, der dunkelbraune Rückstand mit 100 mL Wasser hydrolysiert und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand 0.5 h mit 100 mL DMF unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen lässt man **3a** vollständig auskristallisieren, trennt ab und wäscht mit 15 mL DMF. Das so erhaltene rohe **3a** wird erneut mit 50 mL DMF 1 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Erkalten abgetrennt, mit 50 mL trockenem Acetonitril und 50 mL Diethylether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausb.: 7.5 g (26 %) *N,N,N',N',N'',N''',N''''*-Oktamethyl-oxamidiniumchlorid-hydrat (**3a**· H_2O), farbloses, feinkristallines Pulver mit Schmp. 235 °C (Zers.).

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 2a mit Magnesium und Chlortrimethylsilan unter Variation der Reaktionsbedingungen (Versuche 1, 3, 4, Tabelle 3)

In 100 mL des betreffenden Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemischs werden 34.2 g (0.2 mol) **2a**, 4.8 g (0.2 mol) Magnesium und 10.8 g (0.1 mol) Trimethylchlorsilan während der in Tab. 3 angegebenen Zeiten unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie vorstehend bei der Darstellung von **3a**· H_2O beschrieben.

N,N,N',N',N'',N''',N''''-Oktamethyl-oxamidiniumperchlorat (3b)

1.0 g (3.4 mmol) **3a** werden in 10 mL Wasser gelöst. Durch Zugabe von 60 %-iger Perchlorsäure wird **3b** gefällt, aus Wasser umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Ausb.: 1.0 g (74 %) **3b**, farblose Nadeln mit Schmp. 296 °C (Zers.) (Lit. [17a]: 294–297 °C (Zers.)). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1659, 1671 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO/TMS}_{\text{extern}}$): δ = 3.14 und 3.41 (je s, je 12H, NMe_2). – MS (EI 20eV, Direkteinlass): m/z = 155; 142, 100 $[\text{M}]^{2+}$, 86, 59, 58, 45, 55. – $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8$ (399.23): ber. C 30.09, H 6.06, N 14.03, Cl 17.76; gef. C 30.17, H 5.92, N 14.26, Cl 17.85.

N,N,N',N',N'',N''',N''''-Oktamethyl-oxamidiniumperikat (3c)

1.0 g (3.4 mmol) **3a** werden in der Hitze in 10 mL Ethanol gelöst und mit einer heißen Lösung von 1.7 g (8.0 mmol)

Pikrinsäure in 10 mL Ethanol versetzt. Nach dem Abkühlen wird **3c** abgetrennt, zweimal aus Ethanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Ausb.: 1.6 g (71 %) **3c**, gelbe Kristalle mit Schmp. 197 °C (Zers.) (Lit. [17a]: 200 °C (Zers.)). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1664, 1675 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}_{\text{extern}}$): δ = 2.99 und 3.28 (je s, je 12H, NMe_2), 8.38 (s, 4H, Ar-H). – $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{O}_{14}$ (656.52): ber. C 40.25, H 4.30, N 21.34; gef. C 40.35, H 4.50, N 21.94.

N,N,N',N'',N''',N''''-Oktamethyl-oxamidiniumtetraphenylborat (3d)

1.0 g (3.4 mmol) **3a** werden in 10 mL Wasser in der Siedehitze gelöst. Dazu wird eine heiße Lösung von 2.5 g (7.3 mmol) Natriumtetraphenylborat in 5 mL Wasser gegeben. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene **3d** abgetrennt, zweimal aus Aceton/Diethylether (2 : 1) umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Ausb.: 2.3 g (81 %) **3d**, gelbe Kristalle mit Schmp. 210 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1655, 1664 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}_{\text{extern}}$): δ = 2.64 und 2.91 (je s, je 12H, NMe_2), 6.51–7.30 (m, 40H, Ar-H). – MS (EI 20 eV, Direkteinlass): m/z = 200 $[\text{M}]^+$. – $\text{C}_{58}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{N}_4$ (838.79): ber. C 83.05, H 7.69, N 6.68; gef. C 82.97, H 7.71, N 6.46.

Umsetzung von N,N,N',N'-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (2a) mit einem Zink/Kupfer-Paar (Stoffmengenverhältnis 1 : 1) in THF

Herstellung des Zink/Kupfer-Paars: Zinkstaub wird rasch mit verdünnter Natronlauge, Wasser, verdünnter Essigsäure, Wasser, Ethanol, Aceton und trockenem Diethylether gewaschen und im Vakuum bei 100 °C getrocknet. 18.0 g (0.25 mol) so gereinigter Zinkstaub wird in eine heiße, gerührte Lösung von 1.0 g Kupfer(II)acetat-monohydrat in 25 mL Eisessig gegeben. Nach ca. 30 Sekunden lässt man das Zink/Kupfer-Paar kurz absitzen und dekantiert so viel wie möglich Eisessig ab, wäscht einmal mit 25 mL Eisessig und viermal mit je 50 mL trockenem THF. Das Zink/Kupfer-Paar wird THF-feucht eingesetzt.

Bis(N,N,N',N'-tetramethyl-formamidinium)tetrachlorozinkat (10c) aus 2a und dem Zink/Kupfer-Paar in THF (Stoffmengenverhältnis 2a/Zn = 1 : 1)

In einem 500 mL Dreihalskolben, der mit einem Intensivkühler mit KOH-Trockenrohr versehen ist, werden zu 100 mL trockenem THF 18.0 g (0.27 mol) Zink/Kupfer-Paar und 43.2 g (0.25 mol) **2a** gegeben und unter Rühren bei Feuchtigkeitsschluss langsam erwärmt. Die Reaktion springt unter heftigem Aufschäumen an, danach folgen noch 2–3 Reaktionsstöße und die Lösung färbt sich grün. Man erhitzt 8 h unter Rückfluss, hydrolysiert nach dem Abkühlen mit 0.27 mol 10 %-iger Salzsäure und filtriert den

Niederschlag ab. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand zweimal aus Ethanol kristallisiert. Ausb.: 13 g (26 %) **10c**, farblose Kristalle mit Schmp. 237 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $\text{D}_2\text{O/TMS}_{\text{extern}}$): δ = 3.28 (s, 12H, NMe_2), 7.60 (s, 1H, CH). – $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Zn}$ (409.53): ber. C 29.32, H 6.40, N 13.68, Cl 34.62; gef. C 29.35, H 6.36, N 13.19, Cl 35.48.

Umsetzung von N,N,N',N'-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (2a) und dem Zink/Kupfer-Paar im Stoffmengenverhältnis 2 : 1 in THF

In einem 250 mL Dreihalskolben, der mit einem Intensivkühler mit KOH-Trockenrohr versehen ist, wird unter Rühren ein Gemisch aus 60 mL trockenem THF, 6.5 g (0.1 mol) des Zn/Cu-Paars und 34.6 g (0.2 mol) **2a** langsam erwärmt. Die Reaktion springt unter heftigem Aufschäumen an. Der Ansatz wird am Sieden gehalten. Nach 8 h wird das THF abdestilliert und der Rückstand durch Zugabe von 50 mL Wasser hydrolysiert und das Gemisch filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Danach ist ein Gemisch aus Iminiumsalzen entstanden, in dem N,N,N',N' -Tetramethyl-chlorformamidiniumionen, N,N,N',N',N'',N''' -Hexamethyl-guanidiniumionen und N,N,N',N' -Tetramethyl-formamidiniumionen im Stoffmengenverhältnis 10 : 1 : 10 vorliegen. Welche Anionen in dem Salzgemisch vorliegen (Cl^- , ZnCl_4^{2-}) wurde nicht untersucht. Zum Nachweis, dass im Reaktionsprodukt ein Chlorformamidiniumsalz vorhanden ist, wird 1 g davon in 10 mL Acetonitril in der Siedehitze gelöst und mit einer heißen Lösung von 1 g (2.9 mmol) Natriumtetraphenylborat in 10 mL Acetonitril versetzt. Das ausgeschiedene Kochsalz wird heiß abfiltriert. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Abkühlen 1 g (2.4 mmol) farbloses N,N,N',N' -Tetramethyl-chlorformamidinium-tetraphenylborat **2b** ab, das nach dem Abtrennen und Trocknen bei 226 °C schmilzt. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO/TMS}_{\text{extern}}$): δ = 2.59 (s, 12H, NMe_2), 7.00–7.46 (m, 20H, Ph-H).

Umsetzung von N,N,N',N'-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (2a) mit einem Zink/Kupfer-Paar (Stoffmengenverhältnis 2 : 1) in Methylenchlorid

Zu 6.5 g (0.1 mol) Zink/Kupfer-Paar werden 34.6 g (0.2 mol) **2a** in 60 mL Methylenchlorid getropft. Das Zink löst sich vollständig auf. Man erhitzt noch 6 h unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird das sich ausscheidende rohe **3a** abgetrennt. Ausb.: 1 g (4 %).

Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft mit 50 mL Wasser versetzt, filtriert und im Vakuum eingedampft. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung des Rückstands zeigt, dass ein Iminiumsalz-Gemisch das N,N,N',N',N'',N''' -Hexamethyl-guanidiniumionen, N,N,N',N' -Tetramethyl-form-

amidiniumionen und *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chlorformamidiniumionen im Stoffmengenverhältnis 1 : 4 : 2 vorliegt. Welche Anionen in dem Salzmischungsverhältnis vorliegen (Cl^- , ZnCl_4^{2-}), wurde nicht untersucht.

Umsetzung von N,N,N',N'-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (2a) mit Zink und Trimethylchlorsilan in N,N-Dimethylformamid (DMF)

Zu 17.1 g (0.1 mol) **2a** in 150 mL trockenem DMF werden unter Rühren 5.4 g (0.05 mol) Chlortrimethylsilan und 3.3 g (0.05 mol) Zinkpulver unter Eiskühlung bei ca. 5 °C zugegeben. Das Gemisch erwärmt sich dabei auf Raumtemperatur. Anschließend wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt, der entstandene Niederschlag abgetrennt und mit 100 mL Wasser hydrolysiert und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockene eingedampft. Zur Identifizierung wurde ein Teil des Rückstands mit Natriumtetraphenylborat in Acetonitril umgesetzt [vgl. Darstellung von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-formamidinium-tetraphenylborat (**10b**)]. Das so erhaltene Salz wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als *N,N,N',N'*-Tetramethyl-formamidinium-tetraphenylborat erkannt. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}_{\text{extern}}$): $\delta = 2.98, 3.04$ (je s, je 6H, NMe_2), 6.77–7.22 (m, 20H, Ph-H), 7.71 (s, 1H, CH).

Umsetzung von N,N,N',N'-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (2a) mit Zink und Trimethylchlorsilan in Methylchlorid

Zu 6.6 g (0.1 mol) Zinkpulver und 10.8 g (0.1 mol) Chlortrimethylsilan lässt man eine Lösung von 34.5 g (0.2 mol) **2a** in 50 mL Methylchlorid tropfen, wobei sich die Mischung zum Sieden erwärmt. Das Gemisch wird unter Rühren 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Niederschlag abgetrennt und mit 50 mL Wasser hydrolysiert und filtriert. Das wässrige Filtrat wird im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 20 mL trockenem Acetonitril 10 min unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Oxamidiniumchlorid abgetrennt, mit trockenem Acetonitril und trockenem Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausb.: 0.5 g (2%) **3a**, farbloses Pulver mit Schmp. 239 °C (Lit. [17a]: Schmp. 166 °C; Lit. [17b]: Schmp. 243–247 °C (Zers.)).

Mandelsäuredimethylamid (16a) aus N,N,N',N'-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (2a), Benzaldehyd und einem Zink/Kupfer-Paar

In einem 500 mL Dreihalskolben, der mit einem Intensivkühler mit KOH-Trockenrohr versehen ist, werden zu 100 mL trockenem THF 18.0 g (0.27 mol) des Zink/Kupfer-Paars und 42.3 g (0.25 mol) **2a** gegeben und unter Rühren bei Ausschluss von Feuchtigkeit langsam erwärmt. Nach dem Abklingen der unter heftigem Stoßen erfolgenden Reaktion

wird die Suspension am Sieden gehalten und 30 min unter Rückfluss erhitzt, wobei sie eine grünliche Farbe annimmt. Dann lässt man innerhalb 1 h 21.2 g (0.2 mol) Benzaldehyd in 50 mL trockenem THF zutropfen. Das Gemisch wird 12 h unter Rückfluss erhitzt, abgekühlt und mit 0.27 mol 15 %-iger Salzsäure im Eisbad hydrolysiert. Nach der Neutralisation mit verdünnter wässriger Kalilauge wird der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat dreimal mit je 100 mL Chloroform ausgeschüttelt. Der zuvor abfiltrierte Niederschlag wird mit 150 mL Chloroform ausgekocht und filtriert. Die vereinigten Chloroformauszüge werden mit wenig Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die flüchtigen organischen Bestandteile werden im Vakuum im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus DMF umkristallisiert. Ausb.: 13.5 g (38%) **16a**, farblose Kristalle, Schmp. 157 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $\text{CD}_3\text{Cl}_3/\text{TMS}$): $\delta = 2.71$ und 2.97 (je s, 6H, NMe_2), 4.65 (d, $J = 6$ Hz, 1H, OH), 5.12 (d, $J = 6$ Hz, 1H, CH), 7.19 (s, 5H, Ph-H). – $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (179.21): ber. C 67.02, H 7.31, N 7.82; gef. C 67.21, H 7.37, N 7.82.

N,N-Dimethyl-2-hydroxy-(3-chlorphenyl)-acetamid (16)

Wie bei der Darstellung von **16a** beschrieben werden 18.0 g (0.27 mol) des Zink/Kupfer-Paars mit 42.3 g (0.25 mol) **2a** und 28.0 g (0.20 mol) 3-Chlorbenzaldehyd in 100 mL trockenem THF umgesetzt und aufgearbeitet. Der nach dem Entfernen des Chloroforms erhaltene Rückstand wird im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Die Fraktion mit Sdp. 123–135 °C/0.1 Torr wird mit wenig Diethylether angerieben. Der dabei entstehende Feststoff wird abgetrennt, mit wenig Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb.: 14 g (33%) **16b**, farblose Kristalle mit Schmp. 89 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $\text{CD}_3\text{Cl}_3/\text{TMS}$): $\delta = 2.72$ und 2.93 (je s, 6H, NMe_2), 4.63 (s, 1H, OH), 5.09 (s, 1H, CH), 7.11 (s, 4H, Ar-H). – $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$ (213.66): ber. C 56.22, H 5.66, N 6.56, Cl 16.59; gef. C 56.22, H 5.64, N 6.48, Cl 16.74.

Umsetzung von N,N,N',N'-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (2a) mit einem Zink/Kupfer-Paar und Benzaldehyd in DMF/Diethylether

Dieselben Stoffmengen der Edukte wie bei der Herstellung von **16a** beschrieben werden eingesetzt, jedoch wird die Reaktion in einem Gemisch aus 70 mL trockenem DMF und 30 mL trockenem Ether durchgeführt.

Nach der Hydrolyse lässt sich mit Chloroform nur eine geringe Menge eines Stoffs extrahieren; der nach dem Abdampfen des Chloroforms zurückbleibende Feststoff wird aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 0.5 g (2%) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiamin mit Schmp. 195 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): $\delta = 1.96$ (s, 12H, NMe_2), 4.12 (s, 2H, CH), 7.30 (s, 10H,

Ph-H). – C₁₈H₂₄N₂ (268.40): ber. C 80.55, H 9.01, N 10.44; gef. C 80.57, H 8.18, N 10.56. – Molmasse (dampfdruckosmometrisch in CHCl₃) 265 g mol⁻¹.

Umsetzung von N,N,N',N'-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (2a) mit einem Zink/Kupfer-Paar und Benzoylchlorid in absol. THF

Analog zur Herstellung von **16** werden 18.0 g (0.27 mol) des Zink/Kupfer-Paars, 43.2 g (0.25 mol) **2a** und 25.3 g (0.18 mol) Benzoylchlorid in 100 mL trockenem THF umgesetzt und aufgearbeitet. Der nach dem Entfernen des Chloroforms verbleibende Rückstand wird im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Ausb.: 20 g (47 %) 4-Chlorbutylbenzoat (**19**), farbloses Öl mit Sdp. 103 °C/0.1 Torr, $n_D^{20} = 1.5218$. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 1.16–1.65 (m, 4H, CH₂), 3.36–3.75 (m, 2H, OCH₂), 4.16–4.58 (m, 2H, CH₂Cl), 7.03–8.16 (m, 5H, Ar-H). – C₁₁H₁₃ClO₂ (212.67): ber. C 62.12, H 6.16, Cl 16.67; gef. C 62.75, H 6.34, Cl 15.95.

Umsetzung von N,N,N',N'-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (2a) mit einem Zink/Kupfer-Paar und Phenylisocyanat im Stoffmengenverhältnis von ca. 1:1:1 in absol. THF

Wie bei der Herstellung von **16a** beschrieben, werden 18.0 g (0.27 mol) des Zink/Kupfer-Paars, 42.3 g (0.25 mol) **2a** und 23.8 g (0.2 mol) Phenylisocyanat in 100 mL absol. THF umgesetzt. Das dabei erhaltene Reaktionsgemisch wird mit 100 mL gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat dreimal mit je 100 mL Chloroform ausgeschüttelt. Der abfiltrierte Niederschlag wird mit 150 mL Chloroform aufgeköcht und erneut filtriert. Die vereinigten, über Natriumsulfat getrockneten Chloroformextrakte werden eingedampft. Der Rückstand wird zweimal aus Methanol kristallisiert. Ausb.: 5 g (19 %) 1,3-Diphenyl-2,4,5-imidazolidintron (**23a**), farblose Kristalle mit Schmp. 202.5 °C (Lit. [18]: Schmp. 206–207 °C). Zur eindeutigen Identifizierung wurde das IR-Spektrum einer authentischen Probe herangezogen sowie ein Mischschmelzpunkt (202 °C) bestimmt, der keine Depression zeigte. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 7.48 (s, Ar-H).

Umsetzung von N,N,N',N'-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (2a) mit einem Zink/Kupfer-Paar und Phenylisocyanat im Stoffmengenverhältnis 1:1:1.6 in absol. THF

Wie vorstehend beschrieben werden 18.0 g (0.27 mol) des Zink/Kupfer-Paars, 43.2 g (0.25 mol) **2a** und 47.6 g (0.40 mol) Phenylisocyanat in 100 mL absol. THF umgesetzt, hydrolysiert und mit Chloroform behandelt. Der nach

dem Abdampfen des Chloroforms verbleibende Rückstand wird im Ölpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne mit Kolonnenkopf destilliert. Dabei sublimiert *N,N'*-Diphenylharnstoff ab, der sich in der mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühlfalle niederschlägt. Ausb.: 1.3 g (3 %) *N,N'*-Diphenylharnstoff (**23**), farblose Kristalle mit Schmp. 236 °C (Lit. [19]: Schmp. 238 °C). – ¹H-NMR (60 MHz, [D₆]DMSO, TMS_{extern}): δ = 6.70–7.54 (m, 10H, Ar-H), 8.49 (s, 2H, NH).

Im Kolonnenkopf kristallisiert *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylharnstoff aus, der aus Benzol umkristallisiert wird. Ausb.: 1.0 g (1.5 %) farblose Kristalle mit Schmp. 126 °C (Lit. [20]: Schmp. 134 °C). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 2.99 (s, 6H, NMe₂), 6.45–6.70 (br. s, 1H, NH), 6.97–7.45 (, 5H, ArH).

Umsetzung von N,N,N',N'-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (2a) mit niedervalentem Titanreagenz [3]

2.0 g (80 mmol) Magnesiumspäne nach Grignard werden in 80 mL trockenem THF bei Ausschluss von Feuchtigkeit auf –60 °C gekühlt. Danach lässt man 7.6 g (40 mmol) Titan-tetrachlorid langsam zutropfen, wobei ein gelber Komplex ausfällt. Das Kühlbad wird entfernt. Etwas unterhalb der Raumtemperatur setzt eine exotherme Reaktion ein, und die Suspension färbt sich von gelb über grün nach schwarz. Die Mischung wird noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden 40 mL trockenes THF und 3.5 g (20 mmol) **2a** zugegeben. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird der Ansatz durch Zugabe von 20 mL Ethanol und 100 mL Wasser hydrolysiert, filtriert und das Filtrat zur Trockene eingedampft. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rückstands zeigt, dass ein Gemisch vorliegt, das weit überwiegend *N,N,N',N'*-Tetramethylformamidiniumionen und *N,N,N',N',N'',N''*-Hexamethylguanidiniumionen, jedoch keine *N,N,N',N',N'',N''',N''''*-Oktamethyl-oxamidiniumionen enthält.

Umsetzung von N,N,N',N'-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (2a) mit Titan-tetrachlorid und Magnesium im Stoffmengenverhältnis 2:1:1

14.0 g (80 mmol) **2a** werden in 100 mL trockenem THF bei Ausschluss von Luftfeuchtigkeit suspendiert. Dazu lässt man 7.6 g (40 mmol) Titan-tetrachlorid tropfen, wobei ein gelber Komplex ausfällt. Nach der Zugabe von 1.0 g (40 mmol) Magnesiumspänen nach Grignard erwärmt sich der Ansatz, wobei er sich über grün nach schwarz färbt, und das Magnesium in Lösung geht. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur ist ein brauner Niederschlag entstanden. Der Ansatz wird durch Zugabe von 100 mL Wasser hydrolysiert, filtriert und das Filtrat zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 100 mL DMF ausgeköcht und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum erneut eingedampft. Das so erhaltene **3a** wird mit 20 mL tro-

ckenem Acetonitril und 20 mL trockenem Ether gewaschen. Ausb.: 1.1 g (10 %) *N,N,N',N'',N''',N''''*-Oktamethyl-

oxamidiniumchlorid-hydrat (**3a**) mit Schmp. 233 °C (Zers.) (Lit. [17a]: 166 °C; Lit. [17b]: 243–247 °C (Zers.)).

-
- [1] Orthoamide und Iminiumsalze, LXXIII: K. Drandarov, I. Tiritiris, O. Wassiljew, H.-U. Siehl, W. Kantlehner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, im Druck.
- [2] W. B. Motherwell, G. Begis, D. E. Cladingoel, L. Jerome, T. D. Sheppard, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6462–6476.
- [3] C. Betschart, B. Schmidt, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *21*, 1999–2021.
- [4] M. Kim, B. W. Knettle, A. Dahlen, G. Hilmersson, R. A. I. Flowers, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10397–10402.
- [5] a) M. Wenzel, F. Lehmann, R. Beckert, W. Günther, H. J. Goerls, *Monatshfte Chem.* **1999**, *130*, 1373–1382; b) C. Kühn, R. Beckert, M. Friedrich, H. J. Görls, *J. Heterocycl. Chem.* **2006**, *43*, 1569–1574; c) W. Ried, K. Schöpke, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 141–148.
- [6] F. Ge, Z. Wang, W. Wan, J. Hao, *Synlett* **2007**, 447–450.
- [7] T. Shmo, N. Kise, R. Namura, A. Yamanami, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3577–3580.
- [8] A. P. N. Franchimont, H. A. Rouffaer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1894**, *13*, 331–344.
- [9] H. E. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchik, C. M. Hoines in *Org. Reactions*, Vol. 20 (Hrsg. W. G. Dauben), Wiley, New York, **1973**, p. 1.
- [10] a) A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, F. Davidson, R. L. Harlow, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 13–18; b) N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829–857; c) C. J. Carmalt, A. H. Cowley, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, *50*, 1–32; d) D. Borisson, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91.
- [11] K. Nützel in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, 4. Auflage, Bd. 13/2a, (Hrsg. E. Müller), Thieme Verlag, Stuttgart **1973**, S. 570.
- [12] M. A. Paska, K. Menjula, *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 927–932.
- [13] H. Bredereck, G. Simchen, E. Göknel, *Chem. Ber.* **1970**, *102*, 236–244.
- [14] M. Reiffen, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 37–38.
- [15] W. Kantlehner, U. Greiner, *Synthesis* **1979**, 339–341.
- [16] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, *Synthesis* **1983**, 904–906.
- [17] a) N. Wiberg, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 809–822; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 766–779; b) H. Beck, K. Ruppert, K. Merzweiler, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1715–1717; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1684–1685; c) N. Wiberg, J. W. Buchler, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 3223–3229.
- [18] T. L. Patton, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 383–388.
- [19] R. C. Weast (Hrsg.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 52nd ed., The Chemical Rubber Co, Cleveland, Ohio, **1971/1972**, C-532.
- [20] R. Stolle, *J. Prakt. Chem.* **1927**, *117*, 185–201.