

Tetraalkyl-cyanoformamidinium-Salze und Bis-[dialkylamino]-malondinitrile aus Tetraalkylchloroformamidinium-chloriden

Willi KANTLEHNER*

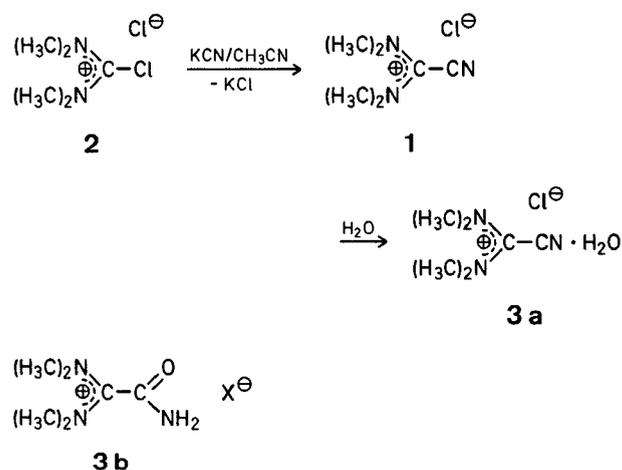
Fachhochschule Aalen, Fachbereich Chemie, Beethovenstr. 1, D-7080 Aalen

Ulrich GREINER

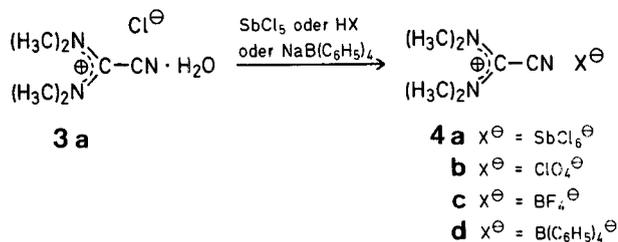
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Über die Chemie von Tetraalkyl-cyanoformamidinium-Salzen (**1**) ist nur wenig bekannt. Sie sollten sich in vielfältiger Weise zu α -substituierten Nitrilen umsetzen lassen. Wir versuchten daher, einen einfachen Zugang zu dieser Substanzklasse zu finden. Als Vorstufen boten sich die durch Phosgenierung von Tetraalkylharnstoffen bequem zugänglichen Tetraalkylchloroformamidinium-chloride **2** an, die mit Alkalimetallcyaniden zu **1** reagieren sollten.

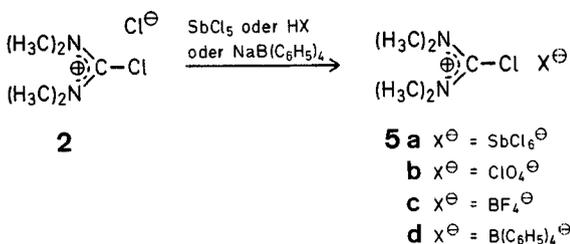
In der Tat erhielten wir bei der Umsetzung von Kaliumcyanid mit Tetramethyl-chloroformamidinium-chlorid (**2a**) in Acetonitril ein nicht kristallines Produkt, das jedoch beim Übergießen mit nicht getrocknetem Aceton kristallisierte. Mikroanalytisch konnte der Verbindung die Summenformel $C_6H_{14}N_3ClO$, die dem Hydrat des gesuchten Tetramethylcyanoformamidinium-chlorids entspricht, zugeordnet werden. Für das Produkt ist auch die Struktur eines Tetramethyloxalsäureamid-amidinium-chlorids (**3b**) zu diskutieren, worüber wir in einer späteren Arbeit berichten werden.



Um sicherzustellen, daß das Cyanoformamidinium-chlorid nicht als Chloroformamidinium-cyanid vorliegt, wurden Anionen-Austauschreaktionen mit Perchlorsäure, Tetrafluoroborsäure, Antimon(V)-chlorid und Natriumtetraphenylborat durchgeführt, wobei aus **3** in allen Fällen die wasserfreien Cyanoformamidinium-Salze **4** erhalten wurden.



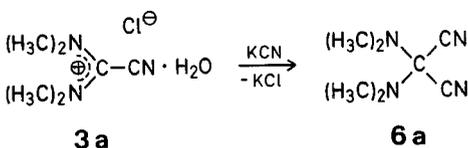
Zu Vergleichszwecken wurden durch Anionen-Austausch aus **2** auch die entsprechenden Chloroformamidinium-Salze **5** hergestellt.



Spektroskopische Daten dieser Salze sind in der Tabelle zusammengestellt.

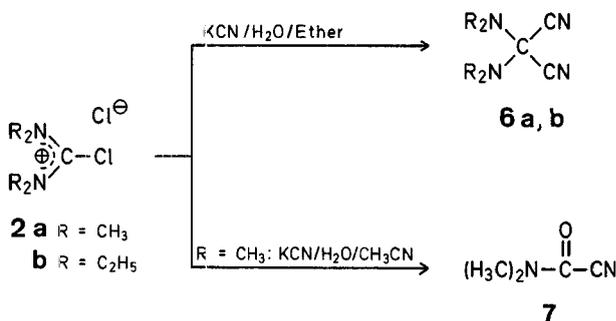
Bis-[dialkylamino]-malondinitrile **6**, die auch als Aminale des Carbonyldicyanids aufgefaßt werden können, stellen eine bis heute kaum untersuchte Verbindungsklasse dar. Erst kürzlich wurde von Arnold und Svoboda³ die Herstellung von Bis-[dimethylamino]-malondinitril (**6a**) aus **2a**, Kupfer(I)- und Natriumcyanid beschrieben. Die Reaktion wurde von den Autoren bei -40° in Acetonitril ausgeführt.

Es war daher naheliegend, zu versuchen, aus **3a** durch Einwirkung von Alkalimetallcyanid **6a** zu gewinnen. Tatsächlich erhielten wir bei der Umsetzung von **3a** mit einer wäßrigen Kaliumcyanid-Lösung **6a** mit 72% Ausbeute.



Noch einfacher und mit noch besserer Ausbeute erhält man Bis-[dialkylamino]-malondinitrile **6**, wenn man Chloroformamidinium-chloride **2a, b** mit konzentrierten wäßrigen Natriumcyanid-Lösungen umsetzt und während der Zugabe von **2** die entstandenen Bis-[dialkylamino]-malondinitrile **6a, b** mit Ether ausrührt. Man gewinnt so **6a, b** mit 87% Ausbeute in reiner Form. Dieses Verfahren hatten wir schon früher erfolgreich zur Herstellung von Dialkylamino-alkoxy-acetonitrilen aus *N,N*-Dialkyl-alkoxy-methylen-iminium-methylsulfaten und wäßrigen Alkalimetallcyanid-Lösungen angewendet^{4,5}. Tropft man hingegen zu einer Lösung von **2a** in Acetonitril eine wäßrige Alkalimetallcyanid-Lösung

(1:1), so läßt sich nach der Aufarbeitung mit 82% Ausbeute Cyanoameisensäure-dimethylamid (**7**) isolieren.



Tetramethyl-chloroformamidinium-chlorid (**2a**):

Tetramethylharnstoff (581 g, 5.0 mol) wird in absol. Acetonitril (600 ml) gelöst. Die Mischung wird in einem 4l-Dreihalskolben, der mit einem Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler und Rührer versehen ist, auf -5° abgekühlt. Der Rückflußkühler wird mittels eines Kryostaten auf -60° gekühlt. Bei -5° wird unter starkem Rühren Phosgen (495 g, 5.0 mol) in starkem Strom eingeleitet. Dabei entwickelt sich Kohlendioxid und es scheidet sich das Chloroformamidinium-chlorid ab. Nachdem die Gaseinleitung beendet ist, wird noch 2 h bei -5° gerührt, anschließend entfernt man das Kühlbad und läßt unter Rühren das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen. Man legt ein Vakuum von ~ 100 – 200 torr an und erwärmt auf $\sim 40^\circ$, wobei sich eine klare Lösung bildet. Beim langsamen Abkühlen kristallisiert **2a** in Form farbloser Prismen aus. Man saugt unter Feuchtigkeitsausschluß ab, wäscht mit Aceton/Ether und schließlich nochmals mit absol. Ether und trocknet im Hochvakuum bei 40° . Man erhält so 528 g reines **2a**, durch Einengen der Mutterlauge weitere 233 g; Ausbeute: 761 g (89%); F: 157° ; (Lit. ¹ F: 110 – 112° Zers.!).

Tetramethyl-cyanoformamidinium-chlorid-Hydrat (**3**):

Eine Mischung von **2a** (34.2 g, 0.2 mol) und Kaliumcyanid (13.0 g, 0.2 mol) in absol. Acetonitril (300 ml) wird unter Feuchtigkeitsausschluß 70 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abgesaugt. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum bei 30° Badtemperatur auf die Hälfte eingengt. Nach Zugabe von nicht getrocknetem, handelsüblichem Aceton (2 l) kristallisiert **3** als Monohydrat in Form langer farbloser Nadeln aus, die abgesaugt und mit Aceton gewaschen werden; Ausbeute: 29.4 g (76%); F: 101° .

Tetramethyl-cyanoformamidinium-hexachloroantimonat (**4a**):

Verbindung **3** (1.8 g, 0.01 mol) wird in absol. siedendem Dichloromethan (20 ml) suspendiert. Dazu wird Antimon(V)-chlorid (3.0 g, 0.01 mol) in absol. Dichloromethan (10 ml) eingetroffen, wobei **4a** ausfällt. Das durch Absaugen isolierte Rohprodukt (F: 238°) wird aus Methanol umkristallisiert, abgesaugt, mit Aceton und Ether gewaschen; Ausbeute: 4.4 g (96%); F: 251° (Zers.).

Tetramethyl-cyanoformamidinium-perchlorat (**4b**):

Verbindung **3** (1.8 g, 0.01 mol) wird unter Eiskühlung in eine Mischung aus Essigsäureanhydrid (5 ml), Essigsäure (10 ml) und 70%iger Perchlorsäure (1.5 g, 0.01 mol) eingetragen, wobei **4b** teilweise ausfällt. Die Ausscheidung wird durch Zugabe von Ether vervollständigt, das Produkt abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert; Ausbeute: 1.6 g (74%); F: 156° .

Tetramethyl-cyanoformamidinium-tetrafluorborat (**4c**):

Verbindung **3** (1.8 g, 0.01 mol) wird in Dichloromethan (10 ml) in der Hitze suspendiert. Dazu läßt man unter Rühren eine 70%ige etherische Lösung von Tetrafluoroborsäure (1.6 g, 0.01 mol) tropfen. Durch Zugabe von absol. Ether scheidet sich **4c** ab. Nach dem Absaugen wird aus Ethanol umkristallisiert; Ausbeute: 1.6 g (73%); F: 132° .

Tabelle. Analytische Daten von Tetramethyl-cyanoformamidinium-Salzen **3** bzw. **4** und Tetramethyl-chloroformamidinium-Salzen **2** bzw. **5**

Produkt	F	Summenformel ^a	I.R. ν [cm^{-1}]	¹ H-N.M.R. (Lösungsmittel/TMS) δ [ppm]
2	157°	C ₅ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ (171.1)	1650 (C≡N ^{tr})	(CD ₃ CN): 3.34 (s); (CDCl ₃): 3.60 (s)
3	101°	C ₆ H ₁₄ ClN ₃ O (179.5)	2248 (C≡N); 1665 (C=N ^{tr})	(CD ₃ CN): 3.53 (s); (CDCl ₃ oder D ₂ O): 3.70 (s)
4a	251° (Zers.)	C ₆ H ₁₂ Cl ₆ N ₃ Sb (460.7)	2250 (C≡N); 1660 (C=N ^{tr})	(CD ₃ CN): 3.41 (s)
4b	156°	C ₆ H ₁₂ ClN ₃ O ₄ (225.6)	2248 (C≡N); 1665 (C=N ^{tr})	(DMSO- <i>d</i> ₆): 3.39 (s)
4c	132°	C ₆ H ₁₂ BF ₄ N ₃ (213.0)	2257 (C≡N); 1665 (C=N ^{tr})	(CD ₃ CN): 3.42 (s)
4d	202° (Zers.)	C ₃₀ H ₃₇ BN ₃ (445.4)	2244 (C≡N); 1660 (C=N ^{tr})	(DMSO- <i>d</i> ₆): 3.27 (s, 12H); 6.6–7.5 (m, 20H _{arom})
5a	298° (Zers.)	C ₅ H ₁₂ Cl ₇ NSb (470.1)	1645 (C=N ^{tr})	(CD ₃ CN): 3.34 (s)
5b	93° (Zers.)	C ₅ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₄ (235.1)	1650 (C=N ^{tr})	(CD ₃ CN): 3.33 (s)
5c	87° (Zers.)	C ₅ H ₁₂ BClF ₄ N ₂ (222.4)	1650 (C=N ^{tr})	(CDCl ₃): 3.43 (s)
5d	217° (Zers.)	C ₂₉ H ₃₂ BClN ₂ (454.9)	1645 (C=N ^{tr})	(DMSO- <i>d</i> ₆): 2.70 (s, 12H); 6.7–7.7 (m, 20H _{arom})

^a Die Mikroanalysen stimmten zufriedenstellend mit den berechneten Werten überein, C ± 0.3%, H ± 0.3%, Cl ± 0.3%, N ± 0.2%.

Tetramethyl-cyanoformamidinium-tetraphenylborat (4d):

In eine siedende Lösung von Natriumtetraphenylborat (3.4 g, 0.01 mol) in absol. Acetonitril (20 ml) trägt man **3** (1.8 g, 0.01 mol) ein. Die gebildete Suspension wird noch 5 min unter Rückfluß erhitzt und heiß abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisiert **4c** (2.6 g). Durch Einengen der Mutterlauge erhält man weitere 1.3 g; Ausbeute: 3.9 g (87%); F: 202° (Zers.).

Tetramethyl-chloroformamidinium-hexachloroantimonat (5a):

Aus **2** (1.7 g, 0.01 mol) in absol. Dichloromethan (20 ml) und Antimon(V)-chlorid (3.0 g, 0.01 mol) in absol. Dichloromethan (10 ml) erhält man unter Kühlung bei 0° **5a**, Ausbeute: 4.4 g (94%); F: 298° (Zers., aus Methanol).

Tetramethyl-chloroformamidinium-perchlorat (5b):

Aus **2** (1.7 g, 0.01 mol) in Essigsäure (10 ml) und Essigsäureanhydrid (10 ml) sowie 70%iger Perchlorsäure (1.5 g, 0.01 mol) erhält man unter Eiskühlung **5b**, Ausbeute: 1.6 g (69%); F: 93° (aus Ethanol).

Tetramethyl-chloroformamidinium-tetrafluorborat (5c):

Aus **2** (1.7 g, 0.01 mol) in absol. Dichloromethan (10 ml) und 70%iger etherischer Tetrafluoroborsäure (1.6 g, 0.01 mol) erhält man bei 0° **5c**; Ausbeute: 1.4 g (64%); F: 87° (aus Ethanol/Ether).

Tetramethyl-chloroformamidinium-tetraphenylborat (5d):

Aus **2** (1.7 g, 0.01 mol) in Acetonitril (15 ml) und Natriumtetraphenylborat (3.4 g, 0.01 mol) in absol. Acetonitril (15 ml) erhält man bei 80° **5d**; Ausbeute: 4.9 g (92%); F: 217° (Zers., aus Acetonitril).

Bis-[dimethylamino]-malondinitril (6a):

Aus Tetramethyl-cyanoformamidinium-chlorid-hydrat² (**3a**):

In eine Lösung von **3a** (9.0 g, 0.05 mol) in Wasser (20 ml) werden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur Kaliumcyanid (4.6 g, 0.07 mol) eingetragen. Man rührt nach beendeter Zugabe noch 2 min und schüttelt mit Ether (3 × 15 ml) aus. Die vereinigten Etherphasen werden mit Wasser (4 × 20 ml) gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Trockenmittels wird der Ether abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert; Ausbeute: 5.5 g (72%); Kp: 79–80°/15 torr; n_D²⁰: 1.4360; (Lit. ¹ Kp: 75°/12 torr).

I.R. (Kap. Film): $\nu = 2223 \text{ cm}^{-1}$ (C≡N).

¹H-N.M.R. (CDCl₃): $\delta = 2.46$ ppm (s).

Aus Tetramethyl-chloroformamidinium-chlorid (2a):

Zu Natriumcyanid (29.4 g, 0.6 mol) werden Wasser (40 ml) und Ether (100 ml) gegeben. Bei 0° wird unter kräftigem Rühren langsam **2a** (34.2 g, 0.2 mol) eingetragen. Nach beendeter Zugabe wird solange Wasser zugegeben, bis alle anorganischen Salze gelöst sind. Die Etherphase wird abgetrennt, und die wäßrige Phase wird mit Ether (3 × 50 ml) ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden mit Wasser (4 ×) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abtrennen des Trockenmittels wird der Ether abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert; Ausbeute: 26.4 g (87%); Kp: 89–90°/30 torr; n_D²⁰: 1.4359.

Bis-[diethylamino]-malondinitril (6b):

Es wird aus Tetraethyl-chloroformamidinium-chlorid **2b** und Natriumcyanid analog vorstehender Vorschrift hergestellt, Ausbeute: 87%; Kp: 65°/0.01 torr; n_D²⁰: 1.4473.

C ₁₁ H ₂₀ N ₄	ber.	C 63.42	H 9.68	N 26.90
(208.3)	gef.	63.69	9.75	26.82

I.R. (Kap. Film): $\nu = 2220 \text{ cm}^{-1}$ (C≡N).

¹H-N.M.R. (CDCl₃): $\delta = 2.87$ (q, 4H); 1.15 ppm (t, 6H).

Cyanoameisensäuredimethylamid (7):

Zu einer Lösung von **2a** (34.2 g, 0.2 mol) in Acetonitril (150 ml) wird unter Rühren bei 0° eine Lösung von Kaliumcyanid (13.0 g, 0.2 mol) in Wasser (20 ml) eingetropft. Nach beendeter Zugabe wird auf 40° erwärmt und das Lösungsmittel im schwachen Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser (100 ml) aufgenommen und mit Ether (4 × 50 ml) ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden mit Wasser gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Trockenmittels wird der Ether abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert, Ausbeute: 16.1 g (82%); Kp: 80–82°/10 torr; n_D²⁰: 1.4460.

Herrn Prof. Dr. Hellmut Bredereck in Dankbarkeit zum 75. Geburtstag gewidmet.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt, wofür wir herzlich danken. Der Firma BASF AG, Ludwigshafen, schulden wir Dank für Chemikalienspenden.

Eingang: 26. Juni 1978
(Überarbeitete Fassung: 2. Oktober 1978)

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

* Korrespondenzautor.

¹ H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **72**, 836 (1960).

² H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **97**, 1232 (1964).

³ Z. Arnold, M. Svoboda, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **42**, 1175 (1977).

⁴ H. Bredereck, G. Simchen, W. Kantlehner, *Chem. Ber.* **104**, 924 (1971).

⁵ W. Kantlehner, P. Speh, *Chem. Ber.* **105**, 1340 (1972).

0039-7881/79/0532-0342 \$ 03.00

© 1979 Georg Thieme Publishers