

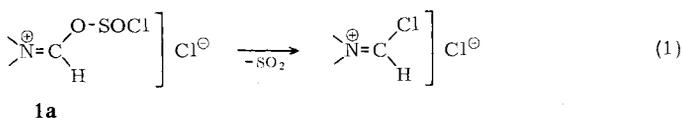
Norbert Schindler und Walter Plöger

Notiz über die Reaktion von Phosphortrichlorid(bromid) und Thionylchlorid(bromid) mit Formamiden zu Carbamidsäurechloriden(bromiden)

Aus den Laboratorien der Firma Henkel & Cie GmbH, Düsseldorf

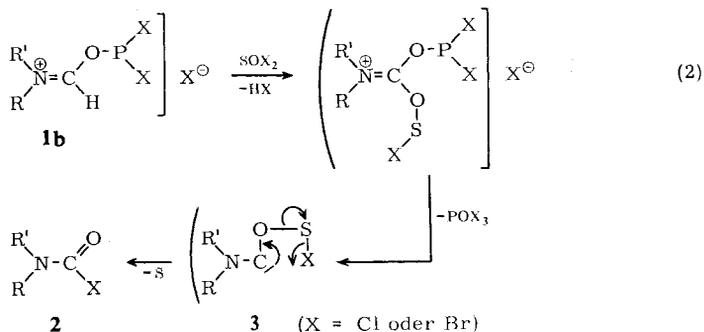
(Eingegangen am 30. November 1970)

Thionylchlorid reagiert bekanntlich mit *N,N*-disubstituierten Formamiden über eine salzartige Zwischenstufe^{1, 2)} **1a** zu Formamidchloriden (1)^{2, 3)}.



Wir ließen Thionylchlorid auf die aus *N,N*-disubstituierten Formamiden und PCl_3 entstandenen 1:1-Mischungen einwirken. Dabei entstanden in exothermer Reaktion Carbamidsäurechloride **2** ($\text{X} = \text{Cl}$). Wir nehmen an, daß Phosphor(III)-halogenide mit den genannten Formamiden Addukte bilden (**1b**), die wahrscheinlich eine ähnliche Vilsmeier-Struktur wie z. B. **1a** haben. Diese Annahme steht auch im Einklang mit IR-spektroskopischen Untersuchungen von Paul und Chada⁴⁾.

Der Reaktionsablauf kann nach (2) formuliert werden:



Die treibende Kraft ist zweifellos die Oxydation von dreiwertigem zum fünfwertigen Phosphor. Der nach der Abspaltung von POX_3 erreichte Übergangszustand **3** geht rasch

- 1) R. A. Mikitra, J. W. Pirig, E. M. Dorbenčuk und M. N. Nikipančuk, Ukr. chim. Z. 35, 771 (1969), C. A. 72, 12022 (1970).
- 2) M. D. Scott und H. Spedding, J. chem. Soc. [London] C 1968, 1603.
- 3) H. H. Bossard und H. Zollinger, Helv. chim. Acta 42, 1659 (1959).
- 4) R. C. Paul und S. L. Chada, Ind. J. Chem. 6, 754 (1968).

durch Schwefelabspaltung in das energetisch günstige Carbamidsäurechlorid über. **3** ($X = Cl$) wird auch von *Hasserodt* bei der Chlorierung von Formamiden mit $SOCl_2$ formuliert⁵⁾.

Die Substituenten R und R' am Stickstoff lassen sich in weitem Maße variieren, wodurch sich ein bequemer Zugang zu Carbamidsäurechloriden eröffnet, wenn die übliche Umsetzung von Phosgen mit sekundären Aminen umgangen werden soll.

Darüber hinaus lassen sich nach (2) bei Einsatz von PBr_3 und $SOBr_2$ die entsprechenden Carbamidsäurebromide **2** ($X = Br$) gewinnen. Dies ist augenblicklich der einfachste Zugang zu dieser Verbindungsklasse. *Zdenek*⁶⁾ stellte z. B. das Dimethylcarbamidsäurebromid aus dem entsprechenden Chlorid durch Halogenaustausch mit HBr her.

Beschreibung der Versuche

Carbamidsäurechloride(bromide)

Allgemeine Vorschrift: Zu 0.4 Mol des *N,N*-disubstituierten *Formamids* werden 55 g (0.4 Mol) PCl_3 getropft; dabei fällt das *Addukt 1b* entweder kristallin aus, oder es bildet sich eine glasige Masse. Bei Verwendung eines Lösungsmittels, z. B. Methylenchlorid, entsteht eine klare Lösung, die sich beim anschließenden langsamen Zutropfen von 47 g (0.4 Mol) $SOCl_2$ unter HCl -Entwicklung durch Abscheidung von Schwefel und wahrscheinlich auch geringer Mengen Amidchlorid trübt. Wird das Thionylchlorid direkt zum festen Addukt getropft, so löst sich dieses zunächst auf und reagiert dann analog. Anschließend wird vom festen Anteil abfiltriert und das Filtrat fraktioniert destilliert.

Bei der Herstellung der *Carbamidsäurebromide*, entsprechend obiger Vorschrift, arbeitet man unter gelinder Außenkühlung. Der Methylenchlorid-Extrakt des Rohproduktes wird anschließend destillativ aufgearbeitet.

Zur raschen Charakterisierung wurden die IR-Spektren herangezogen: die $C=O$ -Valenzschwingung liegt in den Carbamidsäurehalogeniden um 30–40/cm höher als in den zugrunde liegenden Formamiden, während der übrige Teil der IR-Spektren von Ausgangs- und Endprodukt keine charakteristischen Veränderungen aufweist. Eine etwaige Verunreinigung mit $POCl_3$ ($POBr_3$) gibt sich an der starken $P=O$ -Valenzschwingung bei 1300/cm (1275/cm) und an einer schwächeren Bande bei 750/cm (725/cm) zu erkennen.

Dimethylcarbamidsäurechlorid: Ausb. 29 g (67%), Sdp.₇₆₀ 165–168° (Lit.⁷⁾; Sdp.₄₂ 86 bis 87°).

Diäthylcarbamidsäurechlorid: Ausb. 35 g (65%), Sdp.₁₄ 75–77° (Lit.⁸⁾; Sdp. 186°.

Dibutylcarbamidsäurechlorid: Ausb. 41 g (53%), Sdp.₁₆ 122° (Lit.⁹⁾; Sdp.₇₅₅ 242–243°.

Methyl-octyl-carbamidsäurechlorid: Ausb. 57 g (70%), Sdp.₃ 130–135°.

$C_{10}H_{20}ClNO$ (205.7) Ber. C 58.38 H 9.80 Cl 17.23 N 6.81
Gef. C 58.06 H 9.44 Cl 17.25 N 6.79

Pentamethylencarbamidsäurechlorid: Ausb. 40 g (67%), Sdp.₁₅ 110–112° (Lit.¹⁰⁾; Sdp.₁₈ 119°.

- 5) *N. Hasserodt*, Chem. Ber. **101**, 113 (1968).
- 6) *A. Zdenek*, Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 760 (1959).
- 7) *J. W. Brühl*, Z. physik. Chem. **22**, 376 (1897).
- 8) *A. Hantzsch* und *A. Sauer*, Liebigs Ann. Chem. **299**, 90 (1898).
- 9) *E. A. Werner*, J. chem. Soc. [London] **115**, 1013 (1919).
- 10) *W. R. Boon*, J. chem. Soc. [London] **1947**, 313.

Methyl-phenyl-carbamidsäurechlorid: Ausb. 42 g (62%), Sdp.₂ 110–112°, Schmp. 85° (Lit.¹¹⁾: 88°).

Dibutylcarbamidsäurebromid: Ausb. 45 g (48%), Sdp.₁₆ 130–133°.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{BrNO}$ (236.2) Ber. C 45.77 H 7.68 Br 33.84 N 5.93
Gef. C 45.72 H 6.99 Br 33.52 N 6.25

Pentamethylencarbamidsäurebromid: Ausb. 17 g (22%), Sdp.₁₅ 116°.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{BrNO}$ (192.1) Ber. C 37.51 H 5.26 Br 41.60 N 7.29
Gef. C 37.22 H 5.06 Br 41.02 N 7.04

¹¹⁾ *W. Michler* und *R. Z. Zimmermann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 1165 (1879).