

Willi Kantlehner und Peter Speh

Säureamid-Reaktionen, LI¹⁾

Notiz zur Darstellung von *N.N.N'.N'*-Tetramethylformamidiniumchlorid

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

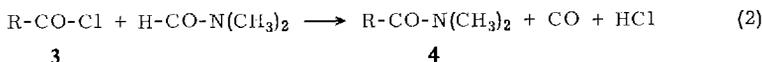
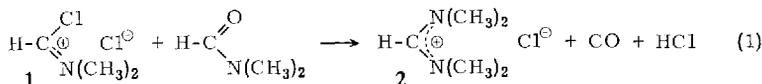
(Eingegangen am 23. Juni 1971)

Formamidiniumsalze sind wertvolle Ausgangsverbindungen zur Synthese von Säureamid-acetalen^{2,3)}, Aminalestern^{1,4,5)} und Trisaminomethanen^{6,7)}. Die so gewonnenen Verbindungen werden als hochwirksame Formylierungsmittel verwendet. Aus *N.N.N'.N'*-Tetramethylformamidiniumchlorid wurde auch erstmals Dimethylamino-malodinitril dargestellt^{8,9)}.

Formamidiniumsalze wurden bislang durch Umsetzung von *N.N*-Dimethylformamid mit Dimethylcarbamidsäurechlorid¹⁰⁾ oder Cyanurchlorid²⁾ dargestellt. Weiter entstehen Formamidiniumsalze bei der Reaktion von Säureamid-Dimethylsulfat-Addukten mit sekundären Aminen^{4,5,11,12)}, bei der Reaktion von Aminalestern mit Chlorwasserstoff⁷⁾ sowie bei der Umsetzung von Chloroform mit Alkoholaten in Gegenwart von sekundären Aminen¹³⁾ und schließlich aus *N.N*-Dimethylformamid und Arylsulfonsäurechloriden^{14,15)}. Wir fanden nun, daß sich *N.N.N'.N'*-Tetramethylformamidiniumchlorid aus *N.N*-Dimethylformamid und Thionylchlorid bildet, wenn man die Komponenten im Verhältnis 3:1 umsetzt. Wir vermuteten, daß die Reaktion über die Stufe des *N.N*-Dimethylformamidchlorids (**1**) verläuft, das bekanntlich aus *N.N*-Dimethylformamid und Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid, Phosgen oder Oxalylchlorid^{16–19)} entsteht. Um diese Annahme zu bestätigen, setzten wir **1** mit *N.N*-Dimethylformamid um und erhielten tatsächlich *N.N.N'.N'*-Tetramethylformamidiniumchlorid (**2**).

- 1) L. Mittel.: *H. Bredereck, G. Simchen, S. Rebsdat, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann und P. Grieshaber*, Chem. Ber. **101**, 41 (1968).
- 2) *H. Gold*, Angew. Chem. **72**, 956 (1960).
- 3) *Z. Arnold*, Collect. czechoslov. chem. Commun. **29**, 645 (1964).
- 4) *H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen*, Angew. Chem. **74**, 353 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 331 (1962).
- 5) *H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen*, Chem. Ber. **98**, 1078 (1965).
- 6) *H. Bredereck, F. Effenberger und Th. Brendle*, Angew. Chem. **78**, 147 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 132 (1966).
- 7) *H. Bredereck, F. Effenberger, Th. Brendle und H. Muffler*, Chem. Ber. **101**, 1885 (1968).
- 8) *Z. Arnold*, Angew. Chem. **73**, 176 (1961).
- 9) *H. Gold und O. Bayer*, Chem. Ber. **94**, 2594 (1961).
- 10) *Z. Arnold*, Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 760 (1959).
- 11) *H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen*, Chem. Ber. **97**, 3076 (1964).
- 12) *H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen*, Chem. Ber. **96**, 1350 (1963).
- 13) *J. W. Scheeren und R. J. F. Nivard*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **88**, 3, 289 (1969).
- 14) *A. E. Kulikova und F. A. Ekstrin*, Ž. org. Chim. **4**, 1945 (1968), C. A. **69**, 86541 m (1969).
- 15) *H. Schindelbauer*, Mh. Chem. **100**, 1590 (1969).
- 16) *H. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid und H. Zollinger*, Helv. chim. Acta **42** II, 1653 (1959).
- 17) *H. Eilingsfeld und M. Seefelder*, Angew. Chem. **72**, 836 (1960).
- 18) *H. Bredereck und K. Bredereck*, Chem. Ber. **94**, 2278 (1961).
- 19) *H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger*, Chem. Ber. **96**, 2671 (1963).

Der Reaktionsverlauf entspricht der Umsetzung von Carbonsäurechloriden **3** mit *N,N*-Dimethyl-formamid, wobei Carbonsäure-dimethylamide **4** entstehen^{20, 21)}, Gleichung (2).



Als Konkurrenzreaktion bei der Umsetzung von **1** zu **2** beobachtet man die Bildung von Dimethylcarbamidsäurechlorid, dessen Entstehung wir auf den nucleophilen Angriff des Amidsauerstoffs auf das Amidchlorid zurückführen.

Schindler und *Plöger* nutzten diese Reaktion aus, um aus Phosphorhalogeniden und Thionylhalogeniden Carbamidsäurechloride zu gewinnen²¹⁾.

Da aber Dimethylcarbamidsäurechlorid durch *N,N*-Dimethyl-formamid in *N,N,N',N'*-Tetramethyl-formamidiniumchlorid (**2**) übergeführt wird¹⁰⁾, vermindert diese Nebenreaktion nicht wesentlich die Ausbeuten an **2**.

Beschreibung der Versuche

N,N,N',N'-Tetramethyl-formamidiniumchlorid (**2**): Zu 109.5 g (1.5 Mol) *N,N*-Dimethyl-formamid werden unter Feuchtigkeitsausschluß 59.0 g (0.49 Mol) Thionylchlorid gegeben. Man läßt 2 Stdn. stehen (Rückflußkühler mit Trockenrohr aufsetzen), erhitzt 2 Stdn. auf 110° und destilliert anschließend nicht umgesetztes *N,N*-Dimethyl-formamid und gebildetes Dimethylcarbamidsäurechlorid i. Wasserstrahlvak. unter Feuchtigkeitsausschluß ab. Nach dem Abkühlen wird der braunschwarze, kristalline Rückstand in absol. Acetonitril gelöst und **2** mit Benzol gefällt. Zur Analyse wird diese Operation nochmals wiederholt. Ausb. 48.3 g (72%, bez. auf Thionylchlorid), farbl. Kristalle, Schmp. 142–144° (Lit.³⁾: 142.5–144°).

Auch durch 6wöchiges Stehenlassen der Reaktionsmischung bei Raumtemp. ohne Erhitzen erhält man **2** in Ausbeuten um 60%.

²⁰⁾ G. M. Coppinger, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1372 (1954).

²¹⁾ N. Schindler und W. Plöger, Chem. Ber. **104**, 969 (1971).