

Dibromamin: Acylderivate

Von

W. Gottardi

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck, Österreich

(Eingegangen am 23. August 1972)

Dibromoamine: Acyl Derivatives

The N-dibrominated carboxamides easily can be prepared by reaction of the corresponding amides with dibromoisocyanuric acid (*DBI*). The scope of this new method and the properties and reactions of the N-dibromo amides are given. The absorption peak at 380–390 nm, typical of these compounds is attributed to the chromophore NBr_2 . Comparison with other brominating agents shows the superiority of *DBI* and enables to arrange different O—Br and N—Br compounds corresponding to their brominating power.

Durch Umsetzung von primären Carbonsäureamiden mit Dibromisocyanursäure (*DBI*) sind in einfacher Weise die entsprechenden N-Dibromamide erhältlich. Der Anwendungsbereich der Methode sowie die wichtigsten Eigenschaften und Reaktionen werden angegeben. Das für die Verbindungsklasse charakteristische Absorptionsmaximum bei 380–390 nm wird dem Chromophor NBr_2 zugeordnet. Ein Vergleich mit anderen Bromierungsmitteln zeigt die Überlegenheit der *DBI* und erlaubt eine Reihung verschiedener O—Br- und N—Br-Verbindungen nach ihrem Bromierungsvermögen.

Von den Derivaten des bisher nur in Lösung bekannten Dibromamins¹ sind im Vergleich zur großen Anzahl von Verbindungen mit NH_2 -Gruppen nur wenige, zu verschiedenen Verbindungsklassen zählende Vertreter bekannt.

Es sind dies die N-Dibromderivate von Aminen ($\text{CH}_3\text{NBr}_2^2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NBr}_2^2, 3$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NBr}_2^3$), Harnstoff ($\text{OCN—CO—NBr}_2^4, 5$), Urethan ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O—CO—NBr}_2^6$), Carbonsäureamiden ($\text{CH}_3\text{CO—NBr}_2^7$ und dem 1969 dargestellten N-Dibrom-p-nitrobenzamid, $\text{O}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—CO—NBr}_2^8$); ferner eine Anzahl Sulfonamide, z. B. $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{NBr}_2$.

Während Dibromcarbonylisocyanat durch Dimerisierung von Bromisocyanat⁵ entsteht, wurden die übrigen Verbindungen durch

Bromierung aus den entsprechenden NH_2 -Verbindungen dargestellt. Als Bromierungsmittel wurden wäßrige Hypobromitlösungen, Acetylhypobromit⁸ und Monobromacetamid³ verwendet.

Bei der Untersuchung der bromierenden Eigenschaften von Dibromisocyanursäure (*DBI*), die sich für Bromierungen unter ionischen Bedingungen^{9, 10} bereits hervorragend bewährte, ergab sich, daß *DBI* auch unter nicht ionischen Bedingungen ein potentes und selektives Bromierungsmittel zur Darstellung von N-Dibromcarbonsäureamiden ist.

Darstellung von N-Dibromcarbonsäureamiden mittels *DBI* und Anwendungsbereich der Methode

Die Umsetzungen wurden als Heterogenreaktion in wasserfr. aprotischen Lösungsmitteln, wie CH_2Cl_2 , Benzol oder CCl_4 , in denen sowohl *DBI* als auch Cyanursäure unlöslich sind, durchgeführt, wobei 6- bis 12stdg. Rühren bei Zimmertemp. erforderlich war.

Die Isolierung der gelborange gefärbten und gewöhnlich gut kristallisierenden Dibromamide erfolgte entweder durch einfaches Abdampfen des Lösungsmittels oder, im Falle von schwerlöslichen Produkten, durch mehrmalige Extraktion.

Die Methode der N-Dibromierung von Carbonsäureamiden scheint fast allgemein verwendbar zu sein bei Amiden, die keine mit N—Br-Verbindungen reagierenden Gruppen besitzen (wie Hydroxyl- und Aminogruppen, olefinische Doppelbindungen und aktivierte Methylengruppen).

Während nun mit *DBI* bei allen untersuchten Amiden die Monobromierung zu erreichen war, ist bei aliphatischen Amiden, die in α -Stellung mehrere Substituenten mit negativem induktivem Effekt tragen, die Einführung des zweiten Broms erschwert oder unmöglich. So ist zwar die N-Dibromierung von Mono- und Dichloracetamid möglich, Trichloracetamid hingegen reagiert auch bei erhöhter Temperatur nur bis zum Monobromderivat. Trifluoracetamid scheint zwar auf Grund des UV-Spektrums das Dibromderivat zu bilden, diese Verbindung dürfte jedoch nur in Lösung stabil sein. Als einziges definiertes Produkt konnte nur das Monobromderivat isoliert werden.

Eine lösungsmittelfreie Umsetzung (Vakuumsublimation von Trifluoracetamid durch eine Schichte von fein gepulverter *DBI* bei 20 °C) lieferte CF_3CONHBr , Brom und ein farbloses Öl, das auf Grund seines Massenspektrums als ein Gemisch von fluorierten Kohlenwasserstoffen identifiziert wurde. Die Entstehung der beiden letzteren Reaktionsprodukte kann durch radikalischen Zerfall von $\text{CF}_3\text{CONBr}_2$ erklärt werden.

Auch bei aromatischen Amiden wurde ein desaktivierender Einfluß durch elektronenanziehende Gruppen beobachtet. So bildet zwar

Benzamid in glatter Reaktion das N-Dibromderivat, während p-Nitrobenzamid erst bei erhöhter Temperatur und nur in einem geringen Ausmaß der Dibromierung zugänglich ist.

Eine weitere Einschränkung wurde bei den aliphatischen Dicarbonsäurediamiden beobachtet, deren Tetrabromderivate erst ab Bernsteinsäure stabil sind. Tetrabromharnstoff und Tetrabromoxalsäureamid zer-

Tabelle 1. Durch Reaktion mit *DBI* dargestellte N-Dibromamide

	Schmp., °C	Rohausb., %
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HC}-\text{NBr}_2 \end{array}$	96—98	94,6
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{NBr}_2 \end{array}$	100	94,5
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CClH}_2\text{C}-\text{NBr}_2 \end{array}$	57—58	88,6
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CCl}_2\text{HC}-\text{NBr}_2 \end{array}$	65—66	88,4*
$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{Br}_2\text{NC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{NBr}_2 \end{array}$	120—125 (Zers.)	48
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \phi-\text{C}-\text{NBr}_2 \end{array}$	74—75	95,3

fallen bereits bei der Darstellung, während N,N'-Tetrabrommalonsäurediamid sich unter teilweiser Bromierung der Methylengruppe isomerisiert.

In Tab. 1 sind einige durch Bromierung mit *DBI* dargestellte N-Dibromamide angeführt, die mit Ausnahme des N-Dibromacetamids⁷ bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden sind.

Die Ausbeuten liegen in vielen Fällen über 90%. Das N-Dibromderivat des Dichloracetamids war im günstigsten Fall mit 30% Monobromderivat verunreinigt, während die übrigen Verbindungen in über 98proz. Reinheit anfielen.

* Verunreinigt mit 30% Monobromderivat.

Eigenschaften

Die bereits von *A. W. Hofmann*⁷ am Dibromacetamid bewunderte leuchtend goldgelbe Farbe hat ihren Ursprung in einem für diese Verbindungsklasse charakteristischen Absorptionsmaximum, das bei allen untersuchten Dibromamiden zwischen 381 und 394 nm liegt.

Die Dibromamide sind bei längerer Aufbewahrung bei Zimmer-temperatur, auch unter vollkommenem Feuchtigkeitsausschluß (abgeschmolzene, evakuierte Glasampullen), nicht beständig. Während diese Zersetzung im allgemeinen erst nach mehreren Wochen zu beobachten ist, erwies sich N-Dibromformamid als besonders zersetzlich; es muß bei 0 °C (Eisschrank) aufbewahrt werden. Unter diesen Bedingungen wurde auch nach acht Monaten keine Veränderung beobachtet.

Eine von der Struktur her eventuell zu erwartende thermische Labilität (explosionsartige Zersetzung) wurde bei keiner Verbindung beobachtet.

Zum Unterschied von den Dibromaminen, die einen unangenehmen Geruch haben, sind die frisch sublimierten Dibromamide geruchlos.

Die chemischen Eigenschaften sind vor allem gekennzeichnet durch die für die N—Br-Verbindungen charakteristischen Solvolysereaktionen mit protonaktiven Substanzen, deren Endprodukt das bromfreie Amid ist. Abweichend von anderen N—Br-Verbindungen bzw. von diesen noch nicht bekannt ist das Verhalten gegenüber wäßrigen Alkalien, olefinischen Doppelbindungen, Nichtmetallhalogeniden und elementarem Jod.

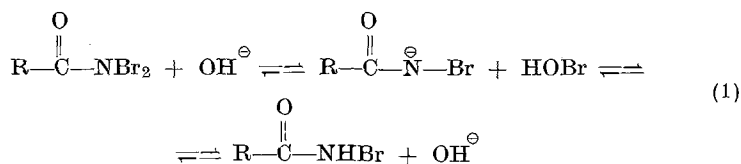
Reaktionen

Alkalische Hydrolyse: Bei der Reaktion von N-Dibromacetamid mit wäßrigem Alkali beobachtete *A. W. Hofmann*⁷ stürmische N₂-Entwicklung, eine Reaktion, die, wie sich zeigte, auch für andere N-Dibromamide charakteristisch ist.

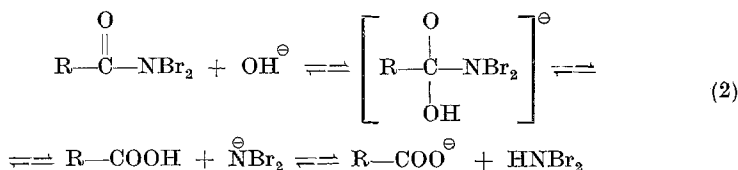
Die Heftigkeit der Reaktion sowie die entwickelte Stickstoffmenge ist hierbei sowohl vom Substituenten R abhängig (Abnahme mit zunehmender Größe von R) als auch von der Konzentration der Base (Abnahme mit zunehmender Konzentration).

So reagierte Dibromformamid äußerst heftig unter starkem Aufschäumen, während bei N-Dibrombenzamid nur eine geringe Gasentwicklung zu beobachten war. Andererseits war die entwickelte Gasmenge (Reaktion mit N-Dibromacetamid) bei Verwendung von 0,1N-KOH etwa 36mal so groß wie mit 10N-KOH. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgases ergab als Hauptbestandteil N₂, wenig O₂ (< 5 Vol%), jedoch kein CO.

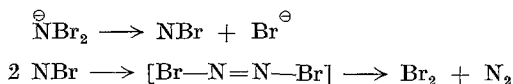
Eine mögliche Erklärung für den komplexen Reaktionsverlauf kann darin liegen, daß die alkalische Hydrolyse zumindest in zwei Richtungen verläuft, nämlich über die Spaltung der Stickstoff—Brom-Bindung [Gl. (1)]



und über die Spaltung der Acyl—Stickstoff-Bindung [Gl. (2)], wobei die Reaktionsbedingungen das Ausmaß der beiden Reaktionen bestimmen:



Während (1) die Umkehrung der Bildungsreaktion in wäßr. Systemen darstellt, ist (2) die bei der alkalischen Hydrolyse von N-substituierten Amidon angenommene Reaktionsfolge¹¹. Die Bildung von Stickstoff dürfte über das bei der Zersetzung von Dibromamin entstehende Nitren verlaufen:



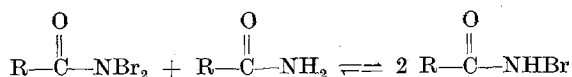
Ein analoger Mechanismus wurde für die Bildung des (stabilen) Difluorazins¹² formuliert. Der UV-spektroskopische Nachweis von Dibromamin (λ_{max} 230 nm¹) in schwach alkal. Pufferlösungen war infolge der starken Undurchlässigkeit der Reaktionslösung in diesem Bereich (Carbonyl-absorption) nicht möglich, wohl aber ist die Entstehung von freiem Brom bei der Umsetzung mit Unterschluß an Lauge eine weitere Stütze für den postulierten Reaktionsmechanismus.

A. W. Hofmann⁷ erklärte die N₂-Entwicklung durch Reaktion von NH₃ mit HOBr, die neben Essigsäure die Endprodukte der alkalisch katalysierten Hydrolyse von N-Dibromacetamid sein sollten. Da der erste Schritt der Hydrolyse (N—Br-Bindung) sicher die Bildung des Monobromderivates ist, dieses sich jedoch in Alkalien ohne Gasentwicklung löst, bzw. bei erhöhter Temperatur den Hofmannschen Säureamidabbau erleidet, dürfte diese Erklärung nicht zutreffen.

Reaktion mit freiem Amid: Gleichgewichte zwischen Mono- und Dibromamiden

Gegenüber bromfreien Amidon reagieren die N-Dibromamide als Bromierungsmittel und es entsteht das Monobromderivat, wie bereits A. W. Hofmann⁷ am Dibromacetamid beobachtete. Obwohl die Reaktion

nur bis zu einem Gleichgewicht verläuft, können die Monobromderivate auf Grund ihrer schwereren Löslichkeit in reiner kristalliner Form erhalten werden:



Dieses Gleichgewicht ist vor allem deshalb von Bedeutung, da umgekehrt die im reinen Zustand vollkommen farblosen Monobromamide in Lösung disproportionieren, was äußerlich am Auftreten der für N-Dibromamide charakteristischen orangegelben Farbe zu beobachten ist.

Mit freiem Auge ist die auftretende Farbtönung sehr leicht zu verwechseln mit der des Broms, während das Elektronenspektrum eindeutig die Bildung des Dibromderivates anzeigt. Das Ausmaß und die Geschwindigkeit der Disproportionierung ist bei den einzelnen Monobromamiden verschieden und wird auch vom Lösungsmittel beeinflusst. Besonders rasch verläuft die Reaktion bei N-Bromacetamid, während Lösungen von Monobromtrichloracetamid auch bei erhöhter Temperatur nicht die für die Dibromamide charakteristische Absorption aufweisen. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der schon erwähnten Nichtdarstellbarkeit des Dibromderivates.

Auch beim Aufbewahren der festen Monobromamide findet allmählich eine Verfärbung nach gelb bis orange statt, die durch Umkristallisieren wieder entfernt werden kann.

Die Verfärbung dürfte ebenfalls auf einer, wahrscheinlich durch Feuchtigkeit katalysierten, Disproportionierung (Festkörperreaktion) beruhen, da bei vollkommenem Feuchtigkeitsausschluß auch nach längerer Zeit (Aufbewahrung im Vak., $\frac{1}{2}$ Jahr bei Zimmertemp.) keine Veränderung zu beobachten ist.

In der Literatur wurde zwar bereits von gelben und roten Farbtönungen berichtet, die beim Aufbewahren¹³ bzw. Lösen von Monobromacetamid (Extraktion mit heißem Benzol¹⁴) auftreten, sie wurden jedoch nicht gedeutet. Andererseits wurde für die Reaktion von Monobromacetamid mit Cyclohexen¹⁵ in Gegenwart von Licht Dibromacetamid als Zwischenprodukt postuliert, für dessen Entstehen ein radikalischer Mechanismus angegeben wird.

Reaktion mit Cyclohexen: Die Reaktion von N-Dibromacetamid mit Cyclohexen¹⁵ wurde bereits untersucht und verläuft im Dunkeln rasch unter Bildung von zwei isomeren Addukten. Da sämtliche neu dargestellten N-Dibromamide bei Zimmertemperatur mit Cyclohexen reagieren, wie an der Entfärbung der Lösungen zu beobachten ist, scheint diese Reaktion für die ganze Verbindungsklasse charakteristisch zu sein.

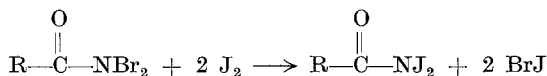
Die entsprechenden Reaktionsprodukte wurden nicht untersucht, es dürfte jedoch auch bei den anderen Dibromamiden zur Adduktbildung kommen.

Reaktion mit Nichtmetallhalogeniden: Mit kovalenten Chloriden und

Bromiden (z. B. PCl_3 , PBr_3 , SOCl_2 , SiCl_4) erfolgt zum Teil sehr heftige (PBr_3) Reaktion unter Freisetzung von Halogen.

Die Reaktion, die vielleicht neue Synthesemöglichkeiten auf dem Gebiet der Nichtmetall—Stickstoffverbindungen eröffnet, tritt auch mit den Monobromamiden, nicht jedoch mit Monobromtrichloracetamid ein. Die Reaktionsprodukte wurden im einzelnen noch nicht untersucht.

Reaktion mit Jod: Diese wohl wichtigste Reaktion führt in einfacher Weise zu den bisher noch nicht beschriebenen N-Dijodcarbonsäureamiden:



Über diese neue Verbindungsklasse wird demnächst berichtet werden.

Spektren und Struktur

Elektronenspektrum: Wie schon erwähnt, zeigen alle Dibromamide ein Absorptionsmaximum zwischen 380 und 390 nm. Da auch andere Verbindungen mit NBr_2 -Gruppen, wie Hexabrommelamin¹⁶, N-Dibromcarbamoylisocyanat⁵, N-Dibromurethan¹⁷, N-Dibrombenzolsulfonamid¹⁷, N-Dibrom-*t*-butylamin¹⁷ und N-Dibrommethylamin¹⁷ in diesem Bereich absorbieren, ist dieses lagekonstante, die orange bis rotbraune Farbe verursachende Maximum dem Chromophor $-\text{N} \begin{matrix} \langle \text{Br} \\ \text{Br} \end{matrix}$ zuzuordnen.

Auf Grund dieses Maximums kann leicht unterschieden werden zwischen Verbindungen mit einem oder zwei Bromatomen am selben Stickstoffatom, da erstere bei kürzeren Wellenlängen absorbieren und in reinem Zustand entweder farblos (z. B. Bromimide und Monobromamide) oder schwach gelb sind (z. B. NH_2Br ¹⁸, $\text{Br}-\text{NCO}$ ⁵).

Welcher elektronische Übergang diesem Maximum zuzuordnen ist, sowie die Gründe für die unterschiedlichen Absorptionen der Strukturen $\text{N}-\text{Br}$ und $-\text{N} \begin{matrix} \langle \text{Br} \\ \text{Br} \end{matrix}$ sind noch nicht bekannt, obwohl eine Deutung des Elektronenspektrums einiger Mono- und Dibromamine bereits versucht wurde¹⁸.

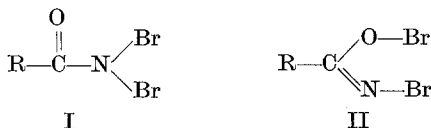
IR-Spektrum: Die IR-Spektren der sechs N-Dibromamide zeigten, neben einer starken Carbonylbande in dem zu erwartenden Bereich (1600—1670 cm^{-1}), bei 400 cm^{-1} eine mittelstarke Bande, die nur bei Tetrabrombernsteinsäurediamid bei 450 cm^{-1} lag.

Ob diese Bande — sonst wurden in diesem Bereich keine gemeinsamen Absorptionen gefunden — der N—Br-Valenzschwingung zugeordnet werden kann, ist fraglich. Eine Zuordnung würde jedenfalls nur die N—Br-Schwingung von Verbindungen mit der Struktur — CONBr_2

betreffen, da sowohl Dibromamine als auch N-Monobromamide an dieser Stelle keine Absorption zeigen¹⁷.

Über die Lage der N—Br-Schwingung sind bisher erst spärliche Kenntnisse vorhanden. So wird einerseits der Bereich 450—580 cm⁻¹ der N—Br-Schwingung¹⁹, andererseits der Bereich 500—670 cm⁻¹ der „N—Cl- oder N—Br-Struktur“²⁰ zugeordnet.

Massenspektrum: Alle untersuchten N-Dibromamide zeigten neben Massen, die den Teilchen RCON⁺, RCO⁺, BrNCO⁺ zugeordnet werden können, auch das Bruchstück NBr₂⁺, das neben der Carbonylaborption (IR-Spektrum) ein weiterer Hinweis für die Amidstruktur (I) der untersuchten Verbindungen ist, während die Struktur des O,N-Dibrom-*iso*-amids (II) ausgeschlossen werden kann.



Diskussion

Die etwas überraschende Tatsache, daß bisher erst zwei Vertreter der N-Dibromamide bekannt sind, dürfte darauf beruhen, daß die für N—Br-Verbindungen übliche Darstellungsmethode (Umsetzung der N—H-Verbindung mit Hypobromitlösung) infolge des alkalischen Mediums mit Zersetzungsreaktionen verbunden ist, die das Reaktionsgeschehen unübersichtlich gestalten. Zudem dürfte die mit freiem Auge fast nicht von Bromlösungen zu unterscheidende Absorption die Erkennung der Dibromamide verhindert bzw. Zersetzungsreaktionen vorgetäuscht haben.

Andere Bromierungsmittel: DBI als Ausgangssubstanz zur Darstellung der N-Dibromamide nimmt wie bei Bromierungen unter ionischen Bedingungen^{9, 10} eine Sonderstellung unter den cyclischen Bromimiden ein.

So ist es zwar möglich, mit NBS oder Bromantin N-Dibromamine darzustellen¹⁷, die N-Dibromierung von Amidin gelingt aber nicht.

Ähnlich der verschiedenen Acidität von Wasserstoffverbindungen und Austauschbarkeit von Protonen, die an stark elektronegative Elemente gebunden sind, scheinen analoge Verhältnisse auch bei N—Br- und O—Br-Verbindungen zu sein.

Als Beispiele für die leichte Austauschbarkeit sind Gleichgewichte zu nennen, die zwischen Mono- und Dibromaminen¹⁸, Mono- und Dibromamiden und zwischen den N-Bromderivaten der Cyansäure und des Melamins¹⁶ beobachtet wurden.

Beispiele für die verschieden starke Neigung, als Bromüberträger zu wirken, wurden bei Bromierungen unter ionischen Bedingungen an *DBI*, Bromantin und *NBS* beobachtet^{9, 10}. Unter nichtionischen Bedingungen sei die leichte Darstellbarkeit von N-Dibrom-p-nitrobenzamid mit Acetylhypobromit⁸ erwähnt, während *DBI* hierfür nicht geeignet ist, sowie das Versagen von *NBS* und Bromantin bei der Darstellung der N-Dibromamide.

Auch beim Ersatz des Hydroxylwasserstoffs von Alkoholen durch Brom kann eine unterschiedliche Reaktivität festgestellt werden. So bilden z. B. die N-Bromamide und stärkere Bromierungsmittel aus Methylalkohol das stark schleimhautreizende Methylhypobromit, während Bromantin und *NBS* dazu nicht in der Lage sind¹⁷. Die beiden letzteren Verbindungen können sogar aus warmem t-Butylalkohol zersetzungsfrei umkristallisiert werden, während mit *DBI* Reaktion eintritt¹⁷.

Auf Grund der bisher vorliegenden Ergebnisse kann folgende „Spannungsreihe“ der als Bromierungsmittel wirkenden O—Br- und N—Br-Verbindungen aufgestellt werden, wobei als ordnendes Prinzip die Fähigkeit zur Bromübertragung zugrunde liegt:



Hierbei sind die linksstehenden Verbindungen stärkere Bromierungsmittel als die rechtsstehenden, m. a. W. ist die Darstellung einer bestimmten O—Br- oder N—Br-Verbindung nur mit einem links davon stehenden Bromierungsmittel möglich.

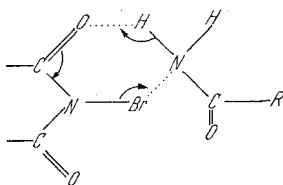
Die Reihung gilt für Brom—Wasserstoff-Austauschreaktionen an Sauerstoff- und Stickstoffatomen in aprotischen Lösungsmitteln. Die Anordnung: *DBI* vor Hexabrommelamin¹⁶ und Bromantin vor *NBS*^{9, 10} erfolgte hingegen auf Grund von Reaktionen in konz. H_2SO_4 .

In großen Zügen entspricht die Reihe der abnehmenden Acidität der entsprechenden Wasserstoffverbindungen. Leider sind von vielen Amiden und Imiden keine oder nicht verlässliche Ionisationskonstanten bekannt, so daß keine exakten Beziehungen abgeleitet werden können. Außerdem liegen die Aciditätsverhältnisse zum Teil anders als in obiger Reihe (Succinimid, $\text{p}K_a = 9,62$; Acetamid, $\text{p}K_a = 15,1$ ²¹). Ein ähnlicher Zusammenhang, die Abhängigkeit der Fähigkeit, positives Brom abzuspalten, von der Acidität der dem Bromamid bzw. -imid zugrunde liegenden Carbonsäure, wurde bereits festgestellt²².

Reaktionsmechanismus: Ähnlich der Allylbromierung mit *NBS*²² dürfte die Reaktion an der Oberfläche des Kristallgitters der *DBI* ablaufen. Zum Unterschied von der ersteren verläuft letztere jedoch bereits bei Zimmertemperatur und in Abwesenheit von Katalysatoren und Licht mit ausreichender Geschwindigkeit, so daß ein radikalischer Mechanismus ausgeschlossen werden kann.

Ein weiterer Unterschied liegt darin, daß die Allylbromierung nur bei heterogener Reaktionsführung gelingt²², während die Amidbromierung mit *DBI* auch im homogenen System (z. B. in Acetonitril) verläuft, welche jedoch infolge der umständlicheren Aufarbeitung keinen Vorteil bringt.

Die Reaktion dürfte am ehesten über eine intermolekulare Umlagerung eines sechsgliedrigen ringförmigen Übergangszustandes verlaufen:



Ein ähnlicher Übergangszustand wurde auch für die N-Bromierung mit Acetylhypobromit vorgeschlagen⁸.

Herrn Dr. J. Adamietz danke ich für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren.

Experimenteller Teil

DBI wurde nach Lit.⁸ dargestellt und aus heißem (max. 90 °C) Bromwasser umkristallisiert. Methylenchlorid wurde über P₂O₅ destilliert.

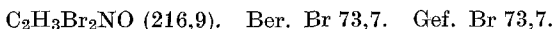
Zur Brombestimmung wurden abgewogene Proben, nach vollständiger Reaktion mit angesäuerter KJ-Lösung, mit Thiosulfat titriert.

Die IR-Spektren wurden von Nujolsuspensionen auf AgCl-Scheiben (4000—400 cm⁻¹) und Polyäthylenscheiben (400—250 cm⁻¹) aufgenommen.

Darstellung von *N*-Dibromacetamid

0,59 g Acetamid (0,01 Mol) und 3,0 g *DBI* (0,0104 Mol) wurden in 30 ml CH₂Cl₂ 12 Std. bei Zimmertemp. gerührt; filtriert und das intensiv rot-orange gefärbte Filtrat im Vak. eingedampft (Badtemp. 20 °C).

Der Rückstand (2,05 g gelbe Kristalle, 94,5% d. Th.) wurde zur Reinigung aus CCl₄ umkristallisiert; Schmp. 100 °C (Lit. 100 °C).



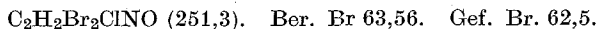
Massenspektrum (*m/e*): 215, 217, 219 (*M*⁺).

IR-Spektrum (cm⁻¹): 1780, 1600 (νCO), 1461, 1377, 1365, 1278, 1001, 722, 571, 401, 325.

Elektronenspektrum (λ_{max}, CCl₄): 390 nm.

Darstellung von *N*-Dibrom-monochloracetamid

Es wurde wie beim *N*-Dibromacetamid vorgegangen, jedoch 0,935 g Monochloracetamid (0,01 Mol) eingesetzt. Das Rohprodukt (2,23 g orange-gelbe Kristalle, 88,6% d. Th.) wurde durch Sublimation gereinigt (0,1 Torr, Badtemp. 30—40 °C); Schmp. 57—58 °C.



Massenspektrum (*m/e*): 249, 251, 253, 255 (*M*⁺).

IR-Spektrum (cm^{-1}): 1793, 1660 (νCO), 1305, 1170, 949, 915, 841, 628, 531, 395.

Elektronenspektrum (λ_{max} , CCl_4): 391 nm.

Darstellung von N-Dibrom-dichloracetamid

Es wurde wie beim N-Dibromacetamid vorgegangen, jedoch 1,28 g Dichloracetamid (0,01 Mol) eingesetzt. Das Rohrprodukt (2,6 g orange-rotes Öl, 91% d. Th.) wurde durch Anreiben und Stehenlassen bei 0 °C zur Kristallisation gebracht und durch Vakuumsublimation (30–40 °C) von Lösungsmittelresten befreit. Durch eine weitere, äußerst langsame Vakuumsublimation (0,1 Torr, Badtemp. 13,4 °C, Kühlfinger 7,8 °C) konnte weitgehend, jedoch nicht vollständig, von dem etwas schwerer flüchtigen, sonst nicht abzutrennenden Monobromderivat getrennt werden; Schmp. 65–66 °C.

$\text{C}_2\text{HBr}_2\text{Cl}_2\text{NO}$ (286). Ber. Br 55,9. Gef. Br 53,6.

Massenspektrum (m/e) 283, 285, 287, 289, 291 (M^+).

IR-Spektrum (cm^{-1}): 1665, 1621 (νCO), 1322, 1217, 1194, 962, 860, 785, 759, 643, 632, 400, 321, 283.

Elektronenspektrum (λ_{max} , CCl_4): 391 nm.

Darstellung von N-Dibromformamid

Es wurde wie beim N-Dibromacetamid vorgegangen, jedoch 0,45 g Formamid (0,01 Mol) eingesetzt. Das Rohprodukt (1,92 g gelbe Kristalle, 94,6% d. Th.) wurde zur Reinigung aus CCl_4 umkristallisiert; Schmp. 96–98 °C.

CHBr_2NO (202,9). Ber. Br 78,8. Gef. Br 78,1.

Massenspektrum (m/e): 201, 203, 205 (M^+).

IR-Spektrum (cm^{-1}): 1943, 1760, 1615 (νCO), 1359, 1220, 972, 881, 737, 618, 580, 392, 314.

Elektronenspektrum (λ_{max} , CCl_4): 393 nm.

Anmerkung:

1. Wegen heftiger Reaktion (Zers.) darf Formamid nicht ohne Lösungsmittel mit *DBI* umgesetzt werden.
2. N-Dibromformamid muß bei 0 °C aufbewahrt werden.

Darstellung von N-Dibrombenzamid

Es wurde wie beim N-Dibromacetamid vorgegangen, jedoch 1,21 g Benzamid (0,01 Mol) eingesetzt. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt (2,64 g orange-gelbe Kristalle, 94,6 d. Th.) in 20 ml CCl_4 gelöst und nach 12 Std. bei 0 °C die ausgefallenen Kristalle (N-Mono- und N-Dibrombenzamid) abfiltriert, das Filtrat eingedampft und aus wenig CCl_4 umkristallisiert (orange gefärbte Plättchen); Schmp. 74–75 °C.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_2\text{NO}$ (278,9). Ber. Br 57,3. Gef. Br 56,2.

Massenspektrum (m/e): 277, 279, 281 (M^+).

IR-Spektrum (cm^{-1}): 1710, 1646 (νCO), 1444, 1243, 1085, 1067, 1018, 924, 788, 741, 712, 694, 627, 400, 352, 280.

Elektronenspektrum (λ_{max} , CCl_4): 388 nm.

Darstellung von N-Tetrabrombernsteinsäurediamid

0,29 g Bernsteinsäurediamid (0,0025 Mol) und 2,0 g DBI (0,007 Mol) wurden in 20 ml CH_2Cl_2 24 Stdn. gerührt, abfiltriert, der unlösliche Rückstand dreimal mit 25 ml sied., absol. Benzol extrahiert und auskristallisieren gelassen; 0,51 g orange gefärbte Kristalle (48% d. Th.); Schmp. (Zers.) 120—125 °C.

$\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (431,7). Ber. Br 74,0. Gef. Br 72,6.

Gibt mit wäbr. NH_3 Bernsteinsäurediamid.

Massenspektrum (*m/e*): 270, 272, 274 ($M^+ - \text{Br}_2$); 256, 258, 260 ($M^+ - \text{NBr}_2$); 177, 179 ($M^+ - \text{NBr}_3$); der Molpeak wurde nicht gefunden. IR-Spektrum (cm^{-1}): 1628 (νCO), 1458, 1410, 1378, 1312, 1165, 945, 794, 620, 547, 452.

Elektronenspektrum (λ_{max} , Benzol): 391 nm.

Literatur

- ¹ H. Galal-Gorchev und J. C. Morris, Inorg. Chem. **4**, 899 (1965).
- ² A. W. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 558 (1883).
- ³ Th. Selivanow, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 423 (1893).
- ⁴ L. Birckenbach und M. Linhard, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2261 (1929).
- ⁵ W. Gottardi, Mh. Chem. **103**, 1150 (1972).
- ⁶ O. Diels und F. Ochs, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 4572 (1907).
- ⁷ A. W. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 413 (1882).
- ⁸ Th. R. Beebe und J. W. Wolfe, J. Org. Chem. **35**, 2056 (1970).
- ⁹ W. Gottardi, Mh. Chem. **99**, 815 (1968).
- ¹⁰ W. Gottardi, Mh. Chem. **100**, 42 (1969).
- ¹¹ E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie. Verlag Chemie. 1964.
- ¹² W. Lwowsky, Nitrenes. New York: Wiley. 1970.
- ¹³ A. Wohl, Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 58 (1919).
- ¹⁴ R. Behrend und H. Schreiber, Ann. Chem. **318**, 373 (1901).
- ¹⁵ S. Wolfe und D. V. C. Awang, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5287 (1967).
- ¹⁶ W. Gottardi, Mh. Chem. **103**, 878 (1972).
- ¹⁷ Eigene Untersuchungen.
- ¹⁸ J. Jander und Chr. Lafrenz, Z. Anorg. Allgem. Chem. **349**, 58 (1967).
- ¹⁹ K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York-London: Wiley. 1963.
- ²⁰ P. Kovacic, M. K. Lowery und K. W. Field, Chem. Rev. **70**, 640 (1970).
- ²¹ A. Albert und E. P. Serjeant, The Determination of Ionisation Constants. London: Chapman and Hall. 1971.
- ²² L. Horner und E. H. Winckelmann, Angew. Chem. **71**, 349 (1959).