

N.N-Disubstituierte Carbamoyl- und Thiocarbamoylchloride über Silyl-Derivate<sup>1)</sup>

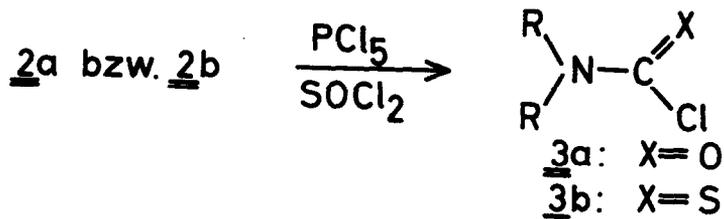
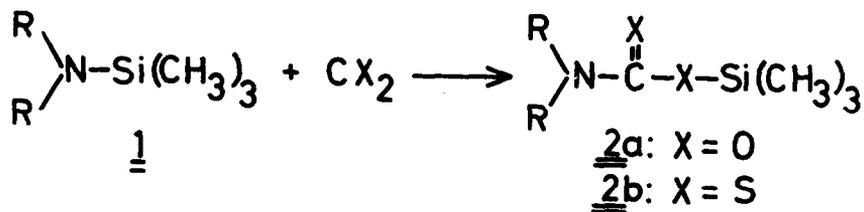
L. Birkofer und K. Krebs

Institute für Organische Chemie der Universitäten Düsseldorf und Köln<sup>2)</sup>

(Received in Germany 9 November 1967)

Die als wichtige Zwischenprodukte Verwendung findenden N.N-disubstituierten Carbamoyl-(2a) und Thiocarbamoylchloride (3b) sind entweder durch Phosgen- bzw. Thiophosgen-Einwirkung<sup>(3, 4, 5, 6)</sup> auf sekundäre Amine und deren Hydrochloride, oder auch, im Falle der Thiocarbamoylchloride durch Chlorierung von Thiuramdisulfiden<sup>7)</sup> zugänglich. Während die Verbindungen 2a in guter Ausbeute gewonnen werden, entstehen die Thiocarbamoylchloride (3b) durch Thiophosgenierung<sup>8)</sup> nur in Ausbeuten von 50 %.

Die nach H. Breederveld<sup>9)</sup> aus Trimethylsilylaminen<sup>10)</sup> (1) und Kohlendioxid bzw. Schwefelkohlenstoff in absol. Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform leicht zugänglichen TMS-carbamate (2a) bzw. TMS-dithiocarbamate lassen sich nach



unseren Befunden ohne vorherige Isolierung durch Einwirkung äquimolarer Mengen Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid in guten Ausbeuten in Carbamoyl- (3a) bzw. Thiocarbamoylchloride (3b) überführen.

Im Gegensatz zur Synthese von Carbamoylchloriden (3a), die durch Chlorierung von 2a mit Phosphorpentachlorid in guten Ausbeuten entstanden, erwies sich bei der Umsetzung von TMS-dithiocarbamaten (2b) zu Thiocarbamoylchloriden (3b) Thionylchlorid als Mittel der Wahl.

Bei Chlorierung mit Phosphorpentachlorid läßt man in dessen eisgekühlte Chloroformlösung (0.55 Mol) langsam die TMS-carbamat-lösung (0.5 Mol) eintropfen und rührt danach das Reaktionsgemisch kräftig etwa 1 Stde. bei Raumtemperatur. Die entstandenen Nebenprodukte, Trimethylchlorsilan und Phosphoroxichlorid, sowie das Lösungsmittel können leicht destillativ abgetrennt werden. Das schon recht rein zurückbleibende Carbamoylchlorid wird durch Fraktionierung i.Vak. isoliert. (s. Tabelle 1)

Nach Umsetzung des silylierten Amins (0.5 Mol) mit Schwefelkohlenstoff (0.55 Mol) zum entsprechenden TMS-dithiocarbamat wird Thionylchlorid (0.55 Mol) bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Die zunächst entstehende feste Additionsverbindung von TMS-dithiocarbamat und Thionylchlorid zerfällt in der Siedehitze des Lösungsmittels in Thiocarbamoylchlorid (3b), Trimethylchlorsilan, Schwefeldioxid und Schwefel. Nach etwa 1 Stde. ist die Umsetzung quantitativ. Der bei der Reaktion abgeschiedene Schwefel wird abfiltriert und die Lösung i.Vak. eingeeengt. Die zurückbleibenden festen Thiocarbamoylchloride (3b) werden aus Petroläther umkristallisiert, die flüssigen i.Vak. destilliert. (s. Tabelle 1)

Vorteilhaft ist auch die Möglichkeit, das zur Silylierung des Amins eingesetzte Trimethylchlorsilan fast quantitativ zurückzugewinnen.

Tabelle 1

	Schmp.	Sdp./Torr	$n_D^{20}$	Ausb. %	Bruttoformel (oben ber./unten gef.) (Mol. Gew.)	C	H	N
N-Chlorcarbonyl-								
-dimethylamin	-	64°/20 (Lit: 11) 46-48°/5	1.4530	91	$C_2H_6ClNO$ (107.5)	33.45	5.58	13.01
-diäthylamin	-	72°/13 (Lit: 11) 81-85°/20	1.4511	94	$C_5H_{10}ClNO$ (135.5)	44.30	7.36	10.34
-pyrrolidin	-	103°/15 (Lit: 12) 124-125/20	1.4927	90.5	$C_5H_8ClNO$ (133.5)	45.00	6.00	10.50
-piperidin	-	108°/14 (Lit: 11) 96-98°/7	1.4950	93	$C_6H_{10}ClNO$ (147.5)	48.80	6.78	9.50
-morpholin	-	111°/13 (Lit: 11) 108-111°/9	1.4985	91	$C_5H_8ClNO_2$ (149.5)	40.20	5.35	9.36
N-Chlorthiocarbonyl-								
-dimethylamin	42° (Lit: 7) 42.5-43°	88-90°/0.1	-	80.5	$C_2H_6ClNS$ (123.5)	29.15	4.86	11.36
-diäthylamin	49° (Lit: 7) 47-50°	63-65°/0.1	-	87	$C_5H_{10}ClNS$ (151.5)	28.39	4.85	11.76
-pyrrolidin	96° (Lit: 13) 96°	-	-	85	$C_5H_8ClNS$ (149.5)	39.60	6.60	9.23
-piperidin		82-83°/0.1	1.5960	86	$C_6H_{10}ClNS$ (163.5)	40.20	5.35	9.35
-morpholin	66.5°	-	-	86	$C_5H_8ClNS_2$ (165.5)	40.42	5.58	9.53
						44.02	6.12	8.56
						43.95	6.16	8.66
						36.25	4.83	8.46
						36.47	4.99	8.70

L i t e r a t u r h i n w e i s e

- 1) 35. Mitteilung Über siliciumorganische Verbindungen;  
34. Mitteilung: L.Birkofer und P.Wegner, Chem.Ber. 100 (1967) im Druck.
- 2) Derzeitige Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität  
5 Köln, Zülpicher Str. 47
- 3) S.Petersen in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)  
4. Aufl., Bd. VIII S. 115 Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.
- 4) M.Bögemann, S.Petersen, C.-E. Schultz und H.Söll in Methoden der organischen  
Chemie (Houben-Weyl) 4. Aufl. Bd. IX S. 830, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1955
- 5) O.Billeter, Ber.dtsch.chem.Ges. 20, 1629 (1887);  
ebenda 26, 1681 (1893); ebenda 37, 4317 (1904).
- 6) J.N.Tilley und A.A.R.Sayigh, J.org.Chemistry 28, 2076 (1963).
- 7) Amer.Pat., 2 466 276 Erf. E.J.Ritter, Sharples Chem. Inc. (1949)  
ref.: C.A.: 43 5038c  
Organic Syntheses, Vol 35, S. 55 Verlag John Wiley and Sons, Inc.New York 1955.
- 8) E.Lieber und J.P.Trivedi, J.org.Chemistry 25, 650 (1960).
- 9) H.Breederveld, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 81, 276 (1962).
- 10) Die Trimethylsilylgruppe wird im Folgenden mit TMS abgekürzt.
- 11) A.Sekera, I.Jakubec, J.Král und C.Vrba, Chem.Listy 46, 762 (1952)  
ref. C.A.: 47, 12302e
- 12) Engl.Pat., 971000 Monsanto Co. (1964) ref.: C.A.: 62, 1633d.
- 13) W.Ried, H.Hillenbrand und G.Oertel, Liebigs Ann.Chem. 590, 123 (1954).