

# Zum dynamischen Strukturverhalten des Dimethylamin–Kohlendioxid-Komplexes (Dimcarb)

On the Dynamic Structure Behaviour of the  
Dimethylamine–Carbondioxide Complex (Dimcarb)

Reiner Radeglia\*

Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR,  
Rudower Chaussee 5, Berlin, DDR-1199

Jörg Andersch und Werner Schroth\*

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
Weinbergweg 16, Halle (Saale), DDR-4050

*Herrn Prof. Dr. Hans Groß zum 60. Geburtstag gewidmet*

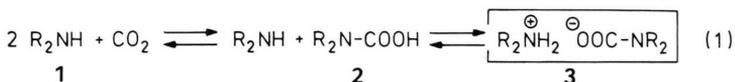
Z. Naturforsch. **44b**, 181–186 (1989); eingegangen am 30. September 1988

NMR Spectra, Dimethylamine, Carbondioxide, Dimethylammonium Dimethylcarbamate,  
Dimethylcarbamic Acid

Dimcarb, a liquid distillable 1.8:1-dimethylamine–carbondioxide complex which can be used as a preparatively profitable dimethylamine source, displays unusual properties in view of a salt (“dimethylammonium dimethylcarbamate”). The dynamic structure behaviour has been investigated by  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{15}\text{N}$  NMR spectroscopy: At ambient temperature dimcarb underlies a rapid dimethylamine change between ammonium and carbamate functionality ( $\Delta G^\ddagger$  about 58 kJ/mol). On further temperature decreasing prototropic interactions between dimethylammonium and dimethylamine as well as dimethylcarbamate and dimethylcarbamic acid species are additionally revealed. Timely averaged, ionic structures predominate, obviously dimethylammonium dimethylcarbamate combinations as intimate ion pairs. Involved dimethylcarbamic acid can be trapped as methylester in high yield by reaction of dimcarb with diazomethane. Moreover, the dimethylcarbamic acid trimethylsilylester, obtained from dimcarb with the aid of trimethylchlorosilane, affords a crystalline product by methanolysis at  $-78^\circ\text{C}$ , probably dimethylcarbamic acid, which decomposes above  $-50^\circ\text{C}$  under carbondioxide elimination and regeneration of dimcarb.

## Einleitung

Soweit bekannt [1–3], liegen die aus sekundären Aminen **1** und Kohlendioxid entstehenden Produkte weitgehend als Dialkylammonium-dialkylcarbamate **3** vor; als Zwischenstufe ihrer Bildung werden Dialkylcarbamidsäuren **2** angenommen:



Aus Dimethylamin und Kohlendioxid erhält man nun eine bei  $60\text{--}61^\circ\text{C}$  einheitlich destillierbare Flüssigkeit, die zwar formal Dimethylammonium-dimethylcarbamate (**3**,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ) darstellen sollte, aber nur sehr begrenzt üblichen Salzcharakter aufweist (vgl. auch Angaben in [1, 4, 5]). Zudem fanden wir,

daß diese Flüssigkeit mit einer in Ref. [6] als „Dimethylcarbamidsäurebetain“ beschriebenen Verbindung identisch ist [7].

Das Produkt, von uns kurz **Dimcarb** (gemäß **dimethylamine-carbondioxide complex**) genannt, ist sowohl in Wasser (unter  $\text{CO}_2$ -Freisetzung) als auch

in den meisten organischen Solventien (außer aliphatischen Kohlenwasserstoffen) gut löslich. Unter speziellen Bedingungen, so bei Tiefkühlung bzw. Animpfen, erfolgt partielle Kristallisation, darauf zwischen  $15$  und  $35^\circ\text{C}$  kontinuierliches Durchschmelzen. Ferner reagiert Dimcarb leicht mit elektrophilen Reagentien unter Dimethylamin-Übertragung, es eignet sich als vorteilhaft handhabbarer Dimethylamin-Spender; Kohlendioxid spielt dabei lediglich eine Träger- und Vermittlerrolle (vgl. auch Ref. [1, 5, 8]).

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Radeglia oder Prof. Dr. W. Schroth.

Die hier aufgeführten Eigenschaften stehen im Gegensatz zu den Erfahrungen in der Thio- und Dithiocarbamat-Reihe [9–13] und lassen ein ausgeprägtes dynamisches Strukturverhalten erwarten (vgl. dazu auch Angaben in Ref. [2, 14]).

### Ergebnisse und Diskussion

Nähere Auskunft über die molekularen Besonderheiten von Dimcarb geben die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Untersuchungen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen I und II sowie in Abb. 1 zusammengestellt und sollen im folgenden kommentiert und interpretiert werden.

Im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Dimcarb (in reiner Form wie auch in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung) wird bei Raumtemperatur lediglich ein Signal für die Methylgruppen angezeigt (2,62 bzw. 35,6 ppm). Entspre-

chend beobachtet man im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum ein einziges (relativ breites) Stickstoff-Signal ( $-335$  ppm bezogen auf  $\text{MeNO}_2$ ). Eine mutmaßliche Gleichgewichtslage zugunsten der Ausgangskomponenten, gemäß Gl. (1), wird durch die  $^{13}\text{C}$ -Indikation des quartären Carbonylkohlenstoffs bei 162,4 ppm ausgeschlossen (vgl. Angaben in Tab. I). Auch das  $\text{NH}$ -Protonensignal (10,16 ppm) liegt im Erwartungsbereich von  $\text{R}_2\text{NH}_2^+$ -Spezies. Die Lage der  $\text{NH}$ -Signale ist von der Natur des Lösungsmittels bzw. von dessen Fähigkeit zur H-Brückenbindung abhängig; in dipolar-aprotischen Solventien (Nitromethan, Aceton) verbreitern sich die  $\text{NH}$ -Signale bis zur Unkenntlichkeit.

Nach diesen Befunden muß auf einen bei Raumtemperatur schnellen Wechsel zwischen Ammonium- und Carbamat-Funktion gemäß Gl. (2) geschlossen werden; ihm sollte zwangsläufig eine teil-

Tab. I.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen von Vergleichsverbindungen (in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur) in ppm/TMS.

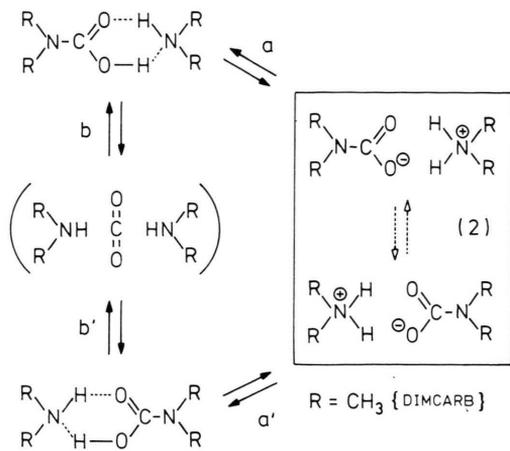
	$^1\text{H-NMR}$ $\text{NH}^+$	$\text{H}_3\text{C-N}$	$\text{H}_3\text{C-N}^+$	$^{13}\text{C-NMR}$ $\text{H}_3\text{C-N}$	$\text{H}_3\text{C-N}^+$	$\text{C=X (X: O, S)}$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ (\text{CH}_3)_2\text{N-COS}^-$	9,95	3,14	2,67	41,2 <sup>b</sup> 36,3 <sup>b</sup>	34,6	185,7
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ (\text{CH}_3)_2\text{N-CSS}^-$	9,31	3,58	2,79	44,5	35,2	210,3
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ \text{Cl}^-^a$	9,12 <sup>b</sup>		2,69		35,3	
$(\text{CH}_3)_2\text{N-COOSi}(\text{CH}_3)_3$				35,0 35,6		154,4

<sup>a</sup> Lösungsmittel:  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ; <sup>b</sup> Signal sehr breit.

$^1\text{H-NMR}$	300 K	2,62 [ $\text{CH}_3$ ] 10,16 [ $\text{NH}$ ]
	233 K	2,47 [ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ / (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ] 2,76 [ $(\text{CH}_3)_2\text{N-COO}^- / (\text{CH}_3)_2\text{N-COOH}$ ] 10,79 [ $\text{NH}$ ]
	173 K	12,8 [ $\text{OH}$ ] (zusätzlich)
$^{13}\text{C-NMR}$	303 K	35,6 [ $\text{CH}_3$ ] 162,4 [ $\text{CO}$ ]
	198 K	34,15 [ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ / (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ] 36,18 [ $(\text{CH}_3)_2\text{N-COO}^- / (\text{CH}_3)_2\text{N-COOH}$ ] 163,0 [ $\text{CO}$ ]
$^{15}\text{N-NMR}^a$	300 K	$-335$ (breit)
	243 K	$-358,2$ [ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ / (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ] $-314,7$ [ $(\text{CH}_3)_2\text{N-COO}^- / (\text{CH}_3)_2\text{N-COOH}$ ]

<sup>a</sup> Standard:  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ .

Tab. II.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR-chemische Verschiebungen von Dimcarb (10-proz.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung) in ppm/TMS.



weise Reversibilität der in Gl. (1) formulierten Carbamat-Bildung zugrunde liegen. Die Aktivierungsbarriere dieses Funktionswechsels läßt sich zu  $\Delta G^\ddagger = 58 \text{ kJ/mol}$  abschätzen. Man beachte dann, daß die analogen Dimethylammonium-dimethylthiocarbamate und -dimethyldithiocarbamate keinem derartigen Funktionswechsel unterliegen; hier geben sich die Ammonium- und die Carbamat-Spezies bereits

bei Raumtemperatur durch getrennte Signale zu erkennen (vgl. Tab. I).

Der Aminfunktionswechsel ist sterisch bedingten Einschränkungen unterworfen, wie aus dem Vergleich mit Diethylammonium-diethylcarbamate hervorgeht; die  $\text{CH}_2$ -Protonensignale sind bei Raumtemperatur weitaus stärker verbreitert, die freie Aktivierungsenthalpie des Funktionswechsels erhöht sich auf *ca.* 64 kJ/mol.

Bei Temperaturabsenkungen kommt es in allen NMR-Spektren von Dimcarb zu charakteristischen Signalaufspaltungen entsprechend einer zunehmenden Verlangsamung reversibler Austauschprozesse. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum unterhalb 262 K (80 MHz; vgl. Abb. 1) geben sich die Methylgruppen der Ammonium- und der Carbamat-Funktion nunmehr als getrennte Signale zu erkennen. Die Zuordnung der  $\text{CH}_3$ -Protonensignale bei 2,49 und 2,77 ppm läßt sich mit Hilfe von Dimethylamin und Dimethylammonium-trifluoracetat treffen: Beide Agentien bewirken eine Vergrößerung des bei höherem Feld liegenden Signals, während eine Zunahme des Kohlendioxid-Anteils (im Falle der „Dimethylcarbamidsäure“, s. unten) folgerichtig zu einer Intensitätserhöhung des Tieffeldsignals führt. Danach indiziert

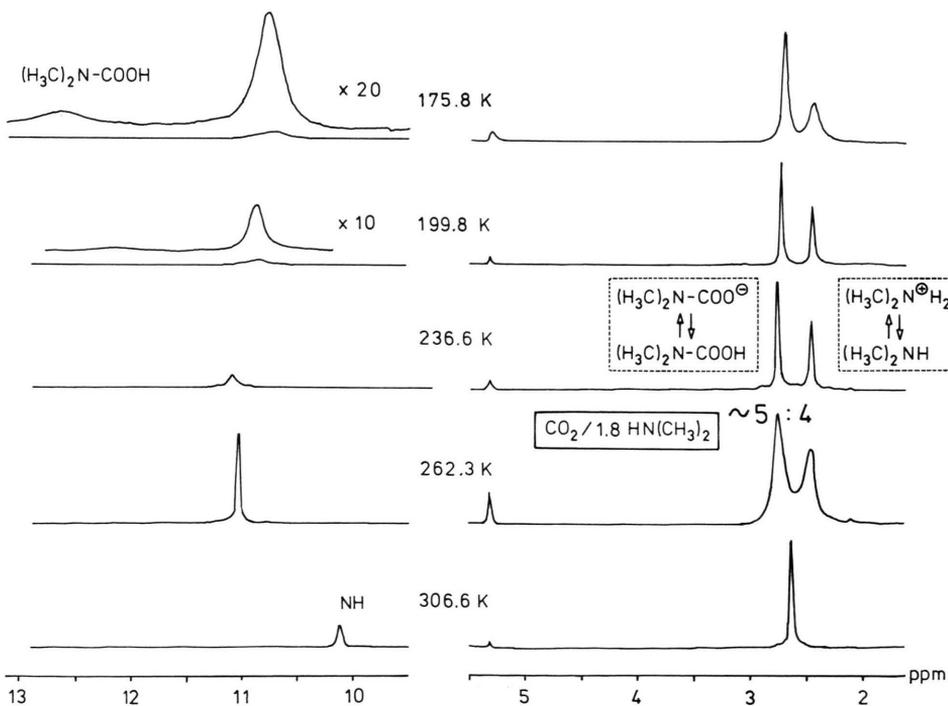


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Dimcarb bei verschiedenen Temperaturen (80 MHz; ppm bezogen auf TMS).

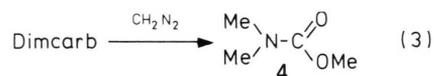
das Protonensignal bei 2,49 ppm die Ammonium-, das bei 2,77 ppm die Carbamat-Funktion.

Ersichtlich wird außerdem, daß die CH<sub>3</sub>-Protonensignale der destillativ gewonnenen Dimcarb-Probe nicht die einem Ammoniumcarbammat entsprechende gleiche integrale Intensität besitzen. Das Signal der Carbamat-Funktion erscheint um 20% verstärkt, wonach ein Dimethylamin–Kohlendioxid-Verhältnis von ca. 1,8:1 vorliegt. Dagegen weist das aus Dimcarb kristallin ausgefrorene Produkt ein Dimethylamin–Kohlendioxid-Verhältnis von 2:1 (Integralverhältnis von Ammonium- zu Carbamat-Funktion = 1:1), dessen Filtrat jedoch einen größeren Kohlendioxid-Anteil als ursprünglich auf. Eigens durchgeführte Versuche zeigten, daß Dimethylamin und Kohlendioxid im Verhältnis von 3:1 bis etwa 1,6:1 gebunden werden können [5], wobei die im Überschuß vorhandene Komponente durch vielfältige Prototropiebeziehungen integriert ist (s. unten). Bei der Destillation stellt sich indes immer ein Dimethylamin–Kohlendioxid-Verhältnis von 1,8:1 ein (Azeotrop?). Der durch Ausfrieren abgeschiedene 2:1-Komplex („Dimethylammonium-dimethylcarbammat“) zeigt ein bei höherer Temperatur liegendes Schmelzintervall (30–45 °C), aber sonst ein mit Dimcarb vergleichbares NMR-spektroskopisches Verhalten.

Der Umstand, daß sowohl Dimethylamin als auch Dimethylammoniumtrifluoracetat unterhalb 262 K (80 MHz) zu einer Intensitätserhöhung des Ammonium-Protonensignals beitragen (2,49 ppm, s. oben), ist Ausdruck eines schnellen Protonentransfers zwischen Ammoniumkation und Amin sowie zwangsläufig zwischen Carbamatanion und Carbamidsäure gemäß Beziehung a und a' in Gl. (2). Desgleichen zeigen sich im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei 198 K drei Signale, die den Methylgruppen der Ammonium/Amin- und Carbamat/Carbamidsäure-Spezies (34,15 bzw. 36,18 ppm) sowie der Carbonylgruppe (163,0 ppm) zuzuordnen sind. Die Amin–Kohlendioxid-Bindung manifestiert sich in der <sup>13</sup>C–<sup>15</sup>N-Dublett-Kopplung des Carbonylsignals von 28,3 Hz (ferner Kopplung von 11,3 Hz des CH<sub>3</sub>-Tiefeldsignals; <sup>15</sup>N-angereicherte Probe). Im <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum bei 243 K sind ebenso zwei, die Ammonium/Amin- und Carbamat/Carbamidsäure-Spezies charakterisierende Signale (–358,2 bzw. –314,7 ppm), jedoch keine <sup>1</sup>H–<sup>15</sup>N-Kopplungen anzutreffen, was wiederum für schnelle Protonenaustauschprozesse spricht. Aus dem Vergleich der <sup>15</sup>N-Verschiebung der

Ammonium/Amin-Spezies (–358,2 ppm) mit den Werten von Dimethylammoniumchlorid und Dimethylamin (–356,6 bzw. –369,5 ppm) [15] muß jedoch auf einen erheblichen ionischen Anteil, wahrscheinlich in Form von engen Ionenpaaren, geschlossen werden (s. unten). Einen Überblick bietet Tab. II.

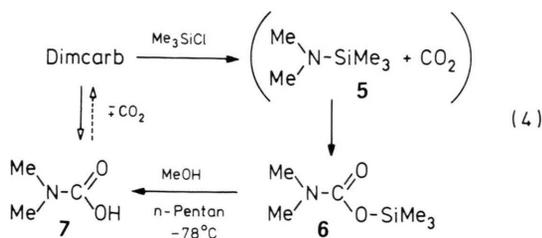
In Übereinstimmung mit der Annahme, daß Dimethylcarbamidsäure in eine (schnell ablaufende) Prototropiebeziehung involviert ist, läßt sich Dimcarb mit Diazomethan (Ether, –20 °C) zum Dimethylcarbamidsäuremethylester (**4**) in über 80-proz. Ausbeute methylieren (während andere Alkylantien wie Dimethylsulfat, Methyljodid und Triethyloxonium-fluoroborat vorherrschend unter N-Alkylierung reagieren [5]):



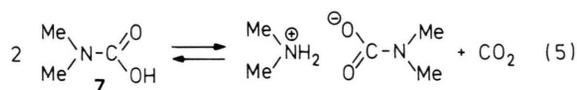
Bei weiterem Abkühlen der Dimcarb-Probe (unterhalb 233 K [Koaleszenztemperatur; 200 MHz]) tritt neben dem NH-Protonensignal (um 11,0 ppm) zu 10% noch ein bei tieferem Feld liegendes Signal (12,8 ppm) in Erscheinung, das offenkundig als Indikation der OH-Gruppe „eingefrorener“ (überschüssiger) Dimethylcarbamidsäure zu werten ist. Dementsprechend läßt der stöchiometrische 2:1-Dimethylamin–Kohlendioxid-Komplex („Dimethylammoniumdimethylcarbammat“, s. oben) eine solche Indikation vermissen. Schließlich verbreitern sich auch die CH<sub>3</sub>-Protonensignale von Dimcarb (176 K, 80 MHz), möglicherweise infolge eines nunmehr verzögerten Protonenaustauschs zwischen Ammonium/Amin- und Carbamat/Carbamidsäure-Spezies gemäß Beziehung a und a' in Gl. (2).

Angesichts dessen erscheint die Kenntnis der „freien“ Dimethylcarbamidsäure (1:1-Dimethylamin–Kohlendioxid-Komplex) von besonderem Interesse. Für ihren Zugang bot sich, gemäß Gl. (4), der Dimethylcarbamidsäure-trimethylsilylester (**6**) als Vorstufe an, der durch Umsetzung von Dimcarb mit Trimethylchlorsilan leicht zu gewinnen ist (wahrscheinlich *via* N-Silylierung zum Dimethylamino-trimethylsilan **5** und dessen Kohlendioxid-Insertion [16]). Vorsichtige Methanolyse von **6** in *n*-Pentan bei –78 °C ergab in der Tat ein sich kristallin abscheidendes, in Ether unlösliches Material, das als Dimethylcarbamidsäure (**7**) anzusprechen sein sollte [17]. Das gleiche Produkt kristallisiert auch nach

Einleiten von Kohlendioxid in eine etherische Lösung von Dimcarb bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus.

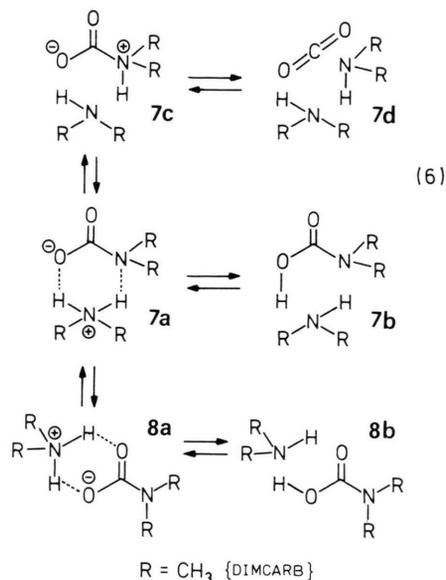


Die Verbindung setzt bereits oberhalb  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  Kohlendioxid frei und hinterläßt bei Raumtemperatur Dimcarb. Ihr  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 193 K in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  stimmt jedoch weitgehend mit dem von Dimcarb überein, ausgenommen freilich, daß das Tieffeldsignal der  $\text{CH}_3$ -Gruppen (um 2,80 ppm) wesentlich vergrößert erscheint, das OH-Signal (um 12,3 ppm) stärker ausgebildet ist und in etwa die gleiche integrale Intensität wie das NH-Signal besitzt und daß im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ein zweites, gleichwohl schwaches Carbonylsignal noch unsicherer Identität (160,2 ppm) auftritt. Diskutabel bleibt, inwieweit eine Gleichgewichtsbeziehung mit Dimcarb und Kohlendioxid gemäß Gl. (5) zur Auswirkung gelangt [18].



Abschließend ist festzustellen, daß für das dynamische Strukturverhalten von Dimcarb letztlich differenzierte Prototropiebeziehungen, begünstigt durch optimale sterische Voraussetzungen (Methylgruppen), verantwortlich zu machen sind. Diese Prozesse sollten im wesentlichen durch zwei unterschiedliche Koordinationen des Carbamatanions mit dem Ammoniumkation vorgeprägt sein, gemäß **7a** über O,N-, gemäß **8a** über O,O-Wasserstoffbrücken ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ). Von **7a** ausgehend vollzieht sich *via* N-Protonierung (**7c**) die Entbindung von Kohlendioxid (**7d**), über dessen analoge Rekombination mit anderen Aminmolekülen schließlich der Aminfunktionswechsel kanalisiert wird (Gl. (6), vgl. auch Gl. (2)). In den Beziehungen **7a/7b** und **8a/8b** verdeutlichen sich Übergänge zwischen Dimethylammonium-dimethylcarbamate und Dimethylcarbamidsäure, mithin Protonenaustauschprozesse zwischen den Ammonium/

Amin- und Carbamat/Carbamidsäure-Spezies. Beachtung verdient der Typ **8a** auch insofern, als hier das polare Zentrum bestmöglich hydrophob umhüllt ist.



## Experimentelles

Die NMR-Spektren wurden mit einem AC-80-Gerät ( $^1\text{H}$ ) sowie mit einem WP-200-Gerät ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) der Fa. Bruker aufgenommen.

Herstellung von *Dimcarb* (1,8:1-Dimethylamin–Kohlendioxid-Komplex) gemäß Vorschrift in Ref. [8]; vgl. auch Variante in Ref. [1], dort S. 143; destillative Aufarbeitung.

### Dimethylammonium-dimethylcarbamate (2:1-Dimethylamin–Kohlendioxid-Komplex) (**3**, $\text{R} = \text{CH}_3$ )

Gewinnung aus Dimcarb durch Animpfen mit Kristallen, die nach längerem Stehen bei  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  resultieren können, bei R.T. Man saugt alsbald scharf von der Mutterlauge unter trockenem Inertgasschutz ab.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 243 K):  $\delta = 2,49$  (6H); 2,77 (6H) ppm. Schmelzbereich:  $30\text{--}45\text{ }^{\circ}\text{C}$  (kristallisiert bei Raumtemperatur erneut und spontan aus).

### Dimethylcarbamidsäuremethylester (**4**) aus *Dimcarb* und Diazomethan

Man versetzt eine Lösung von 10,7 g (80 mmol) Dimcarb in 100 ml Dichlormethan bei  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit

einer aus 13,5 g (130 mmol) N-Nitrosomethylharnstoff bereiteten etherischen Diazomethanlösung. Nach *ca.* 10 h zerlegt man überschüssiges Diazomethan mit etwas Eisessig. Der Verdampfungsrückstand wird destilliert. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 131 °C; Ausb.: 7,2 g (88% d. Th.); nach <sup>1</sup>H-NMR- und GC-Vergleich identisch mit einer authentischen Probe.

*Dimethylcarbaminsäure-trimethylsilylester (6)*  
in Anlehnung an Angaben in Ref. [19]

Zur Lösung von 108,5 g (1,0 mol) Trimethylchlorosilan in 400 ml absolutem Ether tropft man unter Rühren die Lösung von 134 g (1,0 mol) destillativ gewonnenes Dimcarb in 200 ml absolutem Ether, wobei die exotherme Reaktion durch Wasserkühlung gemäßigt wird. Nach 2 h saugt man ausgeschiedenes Dimethylaminhydrochlorid unter Feuchtigkeitsausschluß ab; man wäscht mit Ether nach und destilliert den Verdampfungsrückstand. Farblose Flüssigkeit; Sdp.<sub>12</sub> 56–57 °C; Ausb.: 148,1 g (92% d. Th.).

*Dimethylcarbaminsäure*  
(1:1-Dimethylamin–Kohlendioxid-Komplex) (7)

a) Zu einer Lösung von 0,81 g (5 mmol) Dimethylcarbaminsäuretrimethylsilylester (6) in 10 ml absolutem *n*-Pentan (Schlenkgefäß, Inertgasschutz) gibt man bei –78 °C (Aceton/Trockeneis) unter häufigem Schütteln langsam 0,32 g (10 mmol) absolutes Methanol. Nach *ca.* 3 h saugt man das kristallin abgeschiedene Produkt ab, wäscht es auf der Fritte mit 5 ml auf –78 °C gekühltem absolutem Ether und trocknet es bei –78 °C während 6 h bei 0,1 Torr (Ölpumpe). Farblose Kristalle; Ausbeute nahezu quantitativ. Analytische N-Bestimmung in Form von Dimethylamin-hydrobromid nach dessen Abscheiden durch Einleiten von Bromwasserstoff in die Dichlormethan-Lösung von 6 (annähernd berechneter Wert).

Das Produkt zersetzt sich oberhalb –50 °C unter Kohlendioxid-Entbindung und Rückbildung von Dimcarb.

b) In eine *ca.* 5-proz. Lösung von Dimcarb in absolutem Ether leitet man bei –78 °C (Außenkühlung) Kohlendioxid ein. Das sich abscheidende Kristallisat wird, wie unter a) beschrieben, aufgearbeitet.

- [1] U. Petersen in Houben-Weyl, 4. Aufl., Bd. E4, S. 142 (Herausgeber: H. Hagemann), Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1983).
- [2] U. B. Mioč und S. V. Ribnikar, Bull. Soc. Chim. Beograd **43**, 603 [a], 725 [b] (1978); **44**, 189 [c] (1979); C. A. **90**, 136930 [a], 136931 [b] (1979); **91**, 97539 [c] (1979).
- [3] R. Zahradnik, Chem. Techn. **11**, 546 (1959).
- [4] Technische Version der Herstellung: H. A. Lindahl und H. Hennig, US-Pat. 2927128 (1960), The Pure Oil Co.; C. A. **54**, 12000 (1960).
- [5] W. Schroth, J. Andersch und H.-D. Schädler, Z. Chem., in Vorbereitung.
- [6] P. F. Pascoe, Liebigs Ann. Chem. **708**, 72 (1967); vgl. dazu auch kritische Diskussion in Ref. [12], dort S. 961.
- [7] Nach Ref. [6] wird ein aus Aminoethanol und Kohlendioxid gewonnenes Additionsprodukt mit Dimethylformamid und Natriumhydroxid umgesetzt. Tatsächlich aber unterliegt Dimethylformamid durch Einwirkung von Natriumhydroxid einer Spaltung zu Natriumformiat und Dimethylamin, worauf letzteres mit Kohlendioxid Dimcarb bildet, das destillativ abgefangen wird.
- [8] Zur Verwendung von Dimcarb für die Willgerodt-Kindler-Synthese von N,N-Dimethylthioamiden: W. Schroth und J. Andersch, Synthesis, eingereicht.
- [9] Vgl. Ref. [1], dort S. 294.
- [10] U. Kraatz, in Houben-Weyl, 4. Aufl., Bd. E4, S. 459 (Herausgeber: H. Hagemann), Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1983).
- [11] G. Gattow und W. Behrendt, in A. Senning (Herausgeber): Carbon Sulphides and their Inorganic and Analytical Chemistry, Topics in Sulfur Chemistry, Bd. II, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1977).
- [12] M. Dräger und G. Gattow, Angew. Chem. **80**, 954 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 868 (1968).
- [13] G. D. Thorn und R. A. Ludwig, The Dithiocarbamates and Related Compounds, Elsevier, Amsterdam, New York (1962).
- [14] V. P. Savin, V. P. Talzi und N. O. Bek, Zh. Org. Khim. **20**, 1842 (1984).
- [15] G. J. Martin, M. L. Martin und J.-P. Gousnard, <sup>15</sup>N NMR Spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981).
- [16] Zur Silazan/CO<sub>2</sub>-Insertion vgl. G. Oertel, H. Malz und H. Holtschmidt, Chem. Ber. **97**, 891 (1964).
- [17] Vgl. dazu den Modellfall der Methanolyse von 1H-Azepin-N-carbonsäure-trimethylsilylester zur 1H-Azepin-N-carbonsäure: E. Vogel, H.-J. Altenbach, J.-M. Drossard, H. Schmickler und H. Stegelmeier, Angew. Chem. **92**, 1053 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 1016 (1980).
- [18] Anders hingegen erweisen sich Carbaminsäuren mit einem in ein aromatisches  $\pi$ -Elektronensystem einbezogenen N-Atom als bemerkenswert stabil: Vgl. Zusammenstellung bei A. R. Katritzky, M. Faid-Allah und C. M. Marson, Heterocycles **26**, 1333 (1987).
- [19] D. Knausz, A. Meszticzky, L. Szakacs, K. Ujszaszy und B. Csakvari, J. Organomet. Chem. **256**, 11 (1983).