

Leonhard Birkofer und Heinz Dickopp<sup>1)</sup>

## *N*-Halogen-imidsäure-silylester<sup>2)</sup>

Aus den Instituten für Organische Chemie der Universitäten Düsseldorf und Köln<sup>3)</sup>

(Eingegangen am 16. Februar 1968)

■

*N*-Halogen-succinimide reagieren mit *N*-Trimethylsilyl-imidsäure-trimethylsilylestern unter Austausch von Halogen gegen die Trimethylsilyl-Gruppe zu *N*-Trimethylsilyl-succinimid und *N*-Halogen-imidsäure-trimethylsilylestern. Letztere können auch durch Silylierung von *N*-Halogen-amiden mit trimethylsilylierten Amiden gewonnen werden. Sie zeigen die Erscheinung der *syn-anti*-Isomerie. Die Thermolyse der *N*-Halogen-imidsäure-ester verläuft je nach Ausgangsverbindung verschieden. Während *N*-Brom-acetimidsäure- und *N*-Brom-isobutyrimidsäure-trimethylsilylester überwiegend *N*-Trimethylsilyl- $\alpha$ -brom-carbonsäureamide liefern, erleidet *N*-Chlor-benzimidäure-trimethylsilylester eine Spaltung in Phenylisocyanat und Trimethylchlorsilan.

■

In einer vorläufigen Mitteilung<sup>4)</sup> haben wir über die erstmalige Darstellung der *N*-Halogen-imidsäure-trimethylsilylester berichtet. Im folgenden wird näher auf die Methoden ihrer Synthese sowie ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften eingegangen.

### 1. Darstellung der *N*-Halogen-imidsäure-silylester

Beim Erwärmen einer äquimolaren Mischung von *N*-Trimethylsilyl<sup>5)</sup>-acetimidsäure-trimethylsilylester<sup>6)</sup> (3) mit *N*-Chlor-succinimid<sup>7)</sup> (1) bilden sich unter wahrscheinlich kationischem Austausch der Trimethylsilyl-Gruppe gegen Halogen das *N*-Silyl-succinimid<sup>8)</sup> 4 und der *N*-Chlor-acetimidsäure-silylester 5.

<sup>1)</sup> Aus der Dissertat. H. Dickopp, Univ. Köln 1966.

<sup>2)</sup> XXXVII. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; XXXVI. Mitteil.: L. Birkofer und D. Brokmeier, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1325.

<sup>3)</sup> Derzeitige Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Köln, 5 Köln/Rhein, Zülpicher Str. 47.

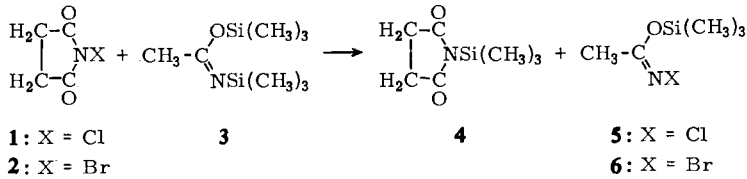
<sup>4)</sup> L. Birkofer und H. Dickopp, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 4007.

<sup>5)</sup> Da alle in dieser Arbeit vorkommenden siliciumorganischen Verbindungen Silicium nur in Form der Trimethylsilyl-Gruppe enthalten, werden im folgenden dafür die Abkürzungen Silyl- oder TMS- verwendet.

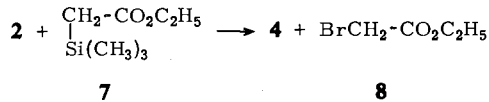
<sup>6)</sup> L. Birkofer, A. Ritter und W. Gießler, Angew. Chem. **75**, 93 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 96 (1963).

<sup>7)</sup> E. L. Hirst und A. K. Macbeth, J. chem. Soc. [London] **121**, 2169 (1922).

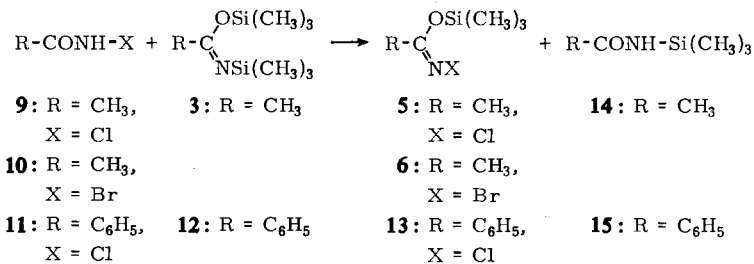
<sup>8)</sup> E. Frainnet, R. Calas und C. Esclamadon, Bull. Soc. chim. France **1961**, 886.



Ein ähnlicher Halogen-Silyl-Austausch wurde bereits früher in unserem Arbeitskreis von *Vernaleken*<sup>9)</sup> bei der Umsetzung von *N*-Brom-succinimid (**2**) mit Trimethylsilyl-essigsäure-äthylester (**7**) in Gegenwart katalytischer Mengen Aluminiumchlorid beobachtet, wobei **4** und Bromessigsäure-äthylester (**8**) auftraten.



**5** läßt sich ebenfalls durch Silylierung von *N*-Chlor-acetamid<sup>10)</sup> (**9**) mit dem *N*-Silyl-acetimidessigsäure-silylester **3** oder dem *N*-Silyl-succinimid **4** bei Raumtemperatur — neben *N*-TMS-Acetamid<sup>11)</sup> (**14**) bzw. Succinimid — in guter Ausbeute gewinnen.



Bei der Umsetzung von *N*-Brom-acetamid (**10**) mit **3**, die — ebenfalls bei Raumtemperatur — zum *N*-Brom-acetimidessigsäure-silylester **6** verläuft, tritt, im Gegensatz zur Reaktion von **9** mit **3**, wahrscheinlich die *N*-H-Silylierung vor dem Halogen-Silyl-Austausch zurück; denn entsprechende Versuche mit *N*-Brom-isobutyramid<sup>10,12)</sup> (**16**) und **3** führten überwiegend zu **6**. *N*-Brom-succinimid (**2**) reagiert im Gegensatz zu *N*-Chlor-succinimid (**1**) schon bei Raumtemperatur mit **3** zu **6** und **4**.

Erwärmt man *N*-Chlor-benzamid<sup>13)</sup> (**11**) mit *N*-Trimethylsilyl-benzimidessigsäure-silylester<sup>14,15)</sup> **12**, *N*-TMS-Succinimid (**4**) oder *N*-TMS-Phthalimid<sup>8)</sup> bzw. *N*-Brom-

9) H. Vernaleken, Dissertat., Univ. Köln 1963.

10) C. Mauguin, Ann. Chimie [8] **22**, 297 (1911).

11) L. Birkofer, A. Ritter und H. Dickopp, Chem. Ber. **96**, 1473 (1963).

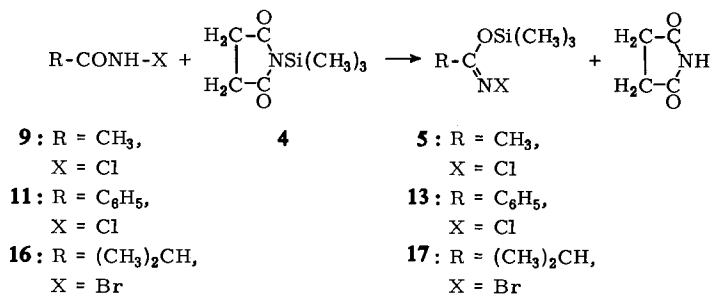
12) A. W. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 752 (1882).

13) R. L. Datta und T. Ghosh, J. Amer. chem. Soc. **35**, 1044 (1913).

14) C. Krüger, E. G. Rochow und U. Wannagat, Chem. Ber. **96**, 2138 (1963).

15) J. Pump und E. G. Rochow, Chem. Ber. **97**, 627 (1964).

isobutyramid (**16**) mit **4**, so erhält man *N*-Chlor-benzimidssäure- (**13**) bzw. *N*-Brom-isobutyrimidsäure-trimethylsilylester (**17**) sowie *N*-TMS-Benzamid<sup>16,17</sup> (**15**), Succinimid und Phthalimid.



Alle dargestellten *N*-Halogen-imidsäure-silylester sind i. Vak. destillierbare, farblose bis schwach gefärbte, unangenehm riechende, sehr feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten geringer thermischer Stabilität; der *N*-Brom-acetimidssäure-silylester **6** lagerte sich bisweilen sogar bei Raumtemperatur spontan unter Wärmeentwicklung um. Über die Thermolyse der Verbindungen wird weiter unten berichtet.

Die Struktur der *N*-Halogen-imidsäure-silylester wurde durch jodometrische *N*-Halogen-Bestimmung, IR- und NMR-spektroskopischen Vergleich mit *N*-Chloracetimidssäure-äthylester<sup>18)</sup> [CH<sub>3</sub>-C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)=NCl] sowie ihre Entsilylierung zu den entsprechenden *N*-Halogen-amiden, die in guter Ausbeute und großer Reinheit anfielen, bewiesen. Vom *N*-Brom-isobutyrimidsäure-silylester **17** abgesehen, der nur in 92proz. Reinheit erhalten wurde, bewegen sich die jodometrisch ermittelten Reinheitsgrade zwischen 96.3 und 98.5%.

Tab. 1. Physikalische Daten der *N*-Halogen-imidsäure-ester

	Sdp./Torr	$n_D^{20}$	$\tilde{\nu} \text{C}=\text{N}$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>a)</sup>
CH <sub>3</sub> -C(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )=NCl	27°/12 <sup>18)</sup> 47°/35 48°/36 <sup>18)</sup>	1.4408	1616
CH <sub>3</sub> -C(O-TMS)=NCl ( <b>5</b> )	38-39°/10.5	1.4375	1609
CH <sub>3</sub> -C(O-TMS)=NBr ( <b>6</b> )	54-55°/10.5 57-58°/12	1.4642	1608
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C(O-TMS)=NBr ( <b>17</b> )	70-72°/10	(1.4592)	1600
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C(O-TMS)=NCl ( <b>13</b> )	70-72°/0.15	1.5261	1600

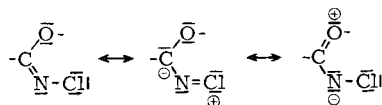
<sup>a)</sup> Eine evtl. Feinstruktur der C=N-Banden blieb unberücksichtigt; wo eine solche vorhanden, entsprechen die Wellenzahlen der Lage des Banden-Schwerpunktes.

<sup>16)</sup> Röhm & Haas Co. (Erf. P. L. de Benneville und M. J. Hurwitz), Amer. Pat. a) 2876209 und b) 2876234; C. A. **53**, 12321 und 12238 (1959).

<sup>17)</sup> H. Dickopp, Diplomarb., Univ. Köln 1962.

<sup>18)</sup> J. Houben und E. Schmidt, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 3616 (1913).

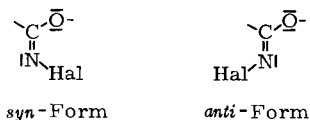
Die auffallend langwellige Absorption der  $\text{>C=N}$ -Gruppierung der *N*-Halogen-imidsäure-ester läßt eine Beteiligung folgender mesomerer Grenzstrukturen am Grundzustand der Molekeln erwarten:



Es sei erwähnt, daß die *N*-Halogenierung von Carbonsäureamiden eine kurzweilige Verschiebung der  $\text{C=O}$ -Valenzschwingungsfrequenz bewirkt<sup>19)</sup>. Infolgedessen stellen die  $\text{C=N}$ -Valenzschwingungsfrequenzen der *N*-Halogen-imidsäure-ester den wichtigsten Beweis ihrer Struktur dar. Doch sprechen unseres Erachtens auch „chemische Gründe“ für das Vorliegen der silylierten *N*-Halogen-carbonsäureamide in der Imidsäureester-Struktur. Eine vergleichende Betrachtung der mesomeren Grenzstrukturen der *N*-Halogen-imidsäure-silylester und der isomeren *N*-Silyl-*N*-halogenamide läßt für die Imidsäureester-Struktur eine größere Resonanzstabilisierung erwarten. Da es unseres Wissens bis heute nicht gelungen ist, die Amid-Funktion sowohl in der Amid- als auch in der Iminol-Form zu trimethylsilylieren, sondern jeweils nur eines der beiden möglichen Isomeren gefaßt werden konnte, darf eine sehr kleine Aktivierungsenergie der Isomerisierung solcher Systeme angenommen werden. Eine kinetische Steuerung der Silylierungs-Reaktion bei Amidin ist damit zugunsten einer rein thermodynamischen auszuschließen.

## 2. *syn-anti*-Isomerie der *N*-Halogen-imidsäure-ester

In Verbindungen vom Typ der *N*-Halogen-imidsäure-ester ist *syn-anti*-Isomerie zu erwarten, wobei wir als *syn*-Form jene definieren wollen, in der das Halogenatom zum Sauerstoff *syn*-ständig ist, z. B.



NMR-Spektroskopischen Untersuchungen zufolge liegen tatsächlich drei der oben beschriebenen Imidsäureester als *syn-anti*-Isomeren-Gemische vor, wie die Verdoppelung ihrer Resonanzsignale zeigt. Nur *N*-Chlor-acetimidssäure-äthylester und *N*-Chlor-benzimidssäure-trimethylsilylester (**13**) stellen einheitliche Individuen dar (s. Tab. 2 und 3). Die Frage nach der Zuordnung zur *syn*- und *anti*-Form haben wir nur auf Grund sterischer Erwägungen gelöst. Mit zunehmender Größe des Halogenatoms am Stickstoff- bzw. der Alkyl- oder Aryl-Gruppe am Kohlenstoffatom der  $\text{C=N}$ -Doppelbindung beobachtet man eine Verschiebung des Isomeren-Verhältnisses; es ist nur sinnvoll, eine Verschiebung zugunsten der *syn*-Form anzunehmen. Zudem zeigen Studien am Kalotten-Modell des *N*-Chlor-benzimidssäure-trimethylsilylesters (**13**),

<sup>19)</sup> L. J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, S. 211, Methuen and Co. Ltd., London 1964.

daß nur in der *syn*-Form eine koplanare Einstellung des Phenyl-Restes zur C=N-Doppelbindung möglich sein dürfte. Wie man Tab. 2 entnehmen kann, sind die Resonanzsignale zum Halogen *syn*-ständiger Gruppen erwartungsgemäß nach tieferem Feld verschoben als die *anti*-ständiger.

Tab. 2.  $\tau$ -Werte der Resonanzsignale der *syn*- und *anti*-N-Halogen-imidsäure-ester

Verbindung	H <sup>1</sup>		H <sup>2</sup>		H <sup>3</sup>	
	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>
$\text{CH}_3-\overset{\overset{\text{OCH}_2-\overset{\overset{2}{\text{C}}}{\text{H}_3}}{\text{C}}}{\underset{\text{NCl}}{\text{C}}}$ a)	—	7.85	—	5.84	—	8.71
$\text{CH}_3-\overset{\overset{\text{OSi}(\overset{\overset{2}{\text{C}}}{\text{H}_3})_3}{\text{C}}}{\underset{\text{NCl}}{\text{C}}}$ a) <b>5</b>	7.96	7.86	9.68	9.74		
$\text{CH}_3-\overset{\overset{\text{OSi}(\overset{\overset{2}{\text{C}}}{\text{H}_3})_3}{\text{C}}}{\underset{\text{NBr}}{\text{C}}}$ <b>6</b>	7.91	7.76	9.65	9.75		
$(\overset{\overset{3}{\text{C}}}{\text{H}_3})_2\overset{\overset{\text{OSi}(\overset{\overset{2}{\text{C}}}{\text{H}_3})_3}{\text{C}}}{\underset{\text{NBr}}{\text{C}}}$ <b>17</b>	7.37	6.62	9.63	9.76	8.92	8.84
$\text{C}_6\overset{\overset{1}{\text{H}}}{\text{H}}_5-\overset{\overset{\text{OSi}(\overset{\overset{2}{\text{C}}}{\text{H}_3})_3}{\text{C}}}{\underset{\text{NCl}}{\text{C}}}$ <b>13</b>	ca. 2.4 <sup>b)</sup>	—	9.70	—		

a) Lösung in CCl<sub>4</sub>. b) Breites Multiplett bei ca. 2.1–2.9  $\tau$ .

Aus den Bandenintensitäten der NMR-Spektren ergeben sich die in Tab. 3 wiedergegebenen Isomeren-Verhältnisse.

Tab. 3. *syn-anti*-Isomeren-Verhältnisse der N-Halogen-imidsäure-ester bei  $t^\circ\text{C}$

	$t$	Mol.-% = Gew.-% <i>syn</i> -Form	<i>anti</i> -Form
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)=\text{NCl}$ a)	37°	—	100.0
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O}-\text{TMS})=\text{NCl}$ ( <b>5</b> ) a)	37°	8.0	92.0
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O}-\text{TMS})=\text{NBr}$ ( <b>6</b> )	37°	35.6	64.4
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(\text{O}-\text{TMS})=\text{NBr}$ ( <b>17</b> )	100°	59.7	40.3
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O}-\text{TMS})=\text{NCl}$ ( <b>13</b> )	37°	100.0	—

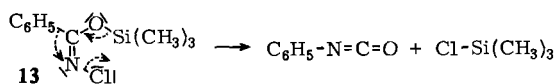
a) Lösung in CCl<sub>4</sub>.

### 3. Thermolyse der *N*-Halogen-imidsäure-silylester

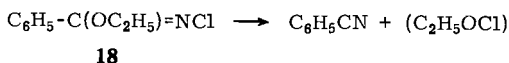
#### a) *N*-Chlor-benzimid Säure-trimethylsilylester (13)

*N*-Chlor-benzimid Säure-trimethylsilylester (13) wurde bei Normaldruck auf 200° erhitzt, wobei als Zersetzungsprodukte Phenylisocyanat und Trimethylchlorsilan auftraten.

Vermutlich verläuft die Thermolyse von 13 nach einem der Beckmann-Umlagerung analogen Mechanismus. Da, wie oben näher ausgeführt wurde, 13 ausschließlich in der *syn*-Form vorliegt, sind die sterischen Voraussetzungen hierfür gegeben. Danach leitet die mögliche Beanspruchung der Silicium-3d-Orbitale durch ein freies Elektronenpaar des Chlors die Reaktion ein, worauf der zum Chlor *anti*-ständige Phenyl-Rest anionotrop vom Kohlenstoff zum Stickstoff gleitet.



In dem angenommenen Mechanismus kommt den 3d-Orbitalen des Siliciums eine Schlüsselstellung zu. Bei Ersatz der Silyl-Gruppe durch eine Alkyl-Gruppe sollte folglich eine analoge Reaktion unterbleiben. In der Tat liefert nach *Stieglitz*<sup>20)</sup> die Thermolyse des *N*-Chlor-benzimid Säure-äthylesters (18) überwiegend Benzonitril und Äthylhypochlorit als Primärprodukt.



Nach der Zersetzung von 13 konnte gaschromatographisch kein Benzonitril nachgewiesen werden.

#### b) *N*-Brom-acetimid Säure- (6) und *N*-Brom-isobutyrimid Säure-trimethylsilylester (17)

Ganz anders als die Thermolyse von *N*-Chlor-benzimid Säure-trimethylsilylester (13) verläuft die von *N*-Brom-acetimid Säure- (6) und *N*-Brom-isobutyrimid Säure-trimethylsilylester (17). Die destillative Aufarbeitung der Thermolysate erbrachte ca. 60% der Ausgangsmenge eines Gemisches aus *N*-TMS-Acetamid, - $\alpha$ -Brom-acetamid und - $\alpha$ , $\alpha$ -Dibrom-acetamid bzw. ca. 49% der Ausgangsmenge eines Gemisches aus

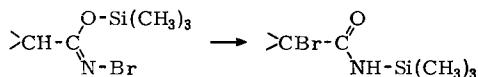
Tab. 4. NMR-Spektroskopisch ermittelte Zusammensetzung der Thermolysate

	Mol-%	Gew.-%
„Acetamid“-Gemisch:		
CH <sub>3</sub> -CONH-TMS	30.9	20.8
CH <sub>2</sub> Br-CONH-TMS	58.8	63.4
CHBr <sub>2</sub> -CONH-TMS	10.3	15.8
„Isobutyramid“-Gemisch:		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CONH-TMS	36.7	28.0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CB <sub>r</sub> -CONH-TMS	63.3	72.0

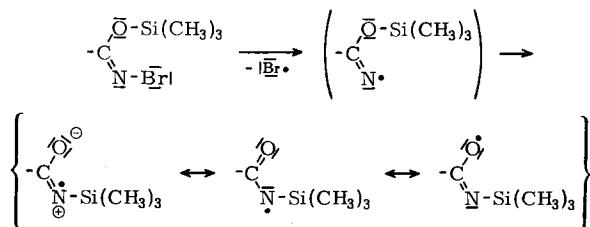
<sup>20)</sup> J. Stieglitz, Amer. chem. J. 18, 755 (1896).

*N*-TMS-Isobutyramid und  $\alpha$ -Brom-isobutyramid, wie eine NMR-spektroskopische Untersuchung der *N*-TMS-Amid-Mischungen sowie eine dünnschichtchromatographische Analyse der entsilylierten Amid-Mischungen zeigte.

Das Ergebnis der Thermolyse der *N*-Brom-imidsäure-silylester sei in der folgenden formalen Gleichung zusammengefaßt:



Da die Zersetzung von **6** durch Zusatz des Radikal-Bildners Azo-isobutyronitril katalytisch beschleunigt wird, liegt es nahe, einen radikalischen Mechanismus anzunehmen. Zuerst dürfte eine homolytische Spaltung der N—Br-Bindung eintreten und anschließend eine radikalische Kettenreaktion „nach Art einer Allyl-Bromierung“ zu den  $\alpha$ -bromierten *N*-silylierten Carbonsäureamiden führen. Wahrscheinlich lagert sich bereits das Radikal von der *O*- in die *N*-Silyl-Form um, da bei letzterer die größere Resonanzstabilisierung zu erwarten ist. Ihre vermutlich wichtigsten mesomeren Grenzstrukturen sind im folgenden Formelschema mitaufgeführt:



## Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen mit Trimethylsilyl-Verbindungen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß und unter Rühren (Magnetrührer) durchgeführt. Die unten angegebenen Ausbeuten der Imidsäureester stellen Rohausbeuten nach einmaliger Destillation dar. Für die IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen standen ein Perkin-Elmer-Gitterspektrograph Modell 125 und ein Varian A-60 Protonenresonanz-Spektrometer zur Verfügung<sup>21)</sup>.

### *N*-Brom-acetimidsäure-trimethylsilylester (**6**)

a) Umsetzung von *N*-Trimethylsilyl-acetimidsäure-trimethylsilylester (**3**) mit *N*-Brom-succinimid (**2**): Eine Mischung aus je 0.1 Mol **2** und **3** bildete unter Selbsterwärmung eine gelbrote Lösung. Nach Eintritt der Reaktion kühlte man vorübergehend mit Wasser. Die fraktionierte Destillation lieferte 86.3% **6** (Sdp.<sub>10.5</sub> 54–55° bzw. Sdp.<sub>12</sub> 57–58°;  $n_D^{20} = 1.4642$ ) und 89.6% *N*-Trimethylsilyl-succinimid (**4**) (Sdp.<sub>10.5</sub> 108–109°;  $n_D^{20} = 1.4742$ ). **4** war im IR-Spektrum mit einer authent. Probe identisch und ließ sich mit *n*-Hexan/Methanol (15:1) in 95.4proz. Ausb. zu Succinimid vom Schmp. 123° entsilylieren. Die Entsilylierung von **6** mit absol. Chloroform/*n*-Hexan/Methanol (10:30:1) führte in 78.3proz. Ausb. zu *N*-Brom-acetamid vom Schmp. 105°. Die Misch-Schmpp. der beiden entsilylierten Verbindungen mit authent. Materialien waren nicht erniedrigt.

**6**: C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>BrNOSi (210.2) Ber. Br 38.03 Gef. Br 37.49 Reinheitsgrad: 98.5%

<sup>21)</sup> Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Günther, Institut für Organische Chemie der Universität Köln, danken wir sehr herzlich für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren.

b) *Umsetzung von N-Trimethylsilyl-acetimid-säure-trimethylsilylester (3) mit N-Brom-acetamid (10) bzw. N-Brom-isobutyramid (16)*: Durch Vereinigung äquimolarer Mengen **3** und **10** und anschließende Destillation der unter Wärmeentwicklung entstandenen Reaktionsprodukte konnte **6** in 81.2proz. Ausb. neben 79.6% *N-Trimethylsilyl-acetamid (14)* vom Sdp.<sub>11</sub> 83–84° erhalten werden. Entsilylierung des letzteren lieferte Acetamid vom Schmp. 76°, ohne Depression mit authent. Substanz.

Die analoge Umsetzung von **16** mit **3** ergab 71.5% unreines **6**.

*N-Brom-isobutyrimid-säure-trimethylsilylester (17)*: Eine Mischung aus je 0.15 Mol *N-Trimethylsilyl-succinimid (4)* und *N-Brom-isobutyramid (16)* wurde 20 Min. auf 80° erwärmt. Zunächst bildete sich eine klare Lösung, aus der nach kurzer Zeit *Succinimid* auskristallisierte. Durch wiederholte Destillation über eine 15-cm-Vigreux-Kolonnen wurde **17** laut jodometrischer Titration in nur 92.3proz. Reinheit<sup>22)</sup> erhalten (Ausb. 77.1%); Sdp.<sub>10</sub> 70–72°,  $n_D^{20} = 1.4592$ . Seine Methanolyse in Chloroform/n-Hexan (1:5) lieferte 71.0% reines **16** vom Schmp. 90–91°; der Misch-Schmp. mit authent. Material zeigte keine Depression.

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>BrNOSi (238.2) Ber. Br 33.55 Gef. Br 31.01

*N-Chlor-acetimid-säure-trimethylsilylester (5)*

a) *Silylierung von N-Chlor-acetamid (9) mit N-Trimethylsilyl-acetimid-säure-trimethylsilylester (3) bzw. N-Trimethylsilyl-succinimid (4)*: 0.2 Mol **3** und 0.2 Mol **9** reagierten unter Wärmeentwicklung miteinander; es wurde vorübergehend mit Wasser gekühlt. Die destillative Aufarbeitung erbrachte 91.2% **5** (Sdp.<sub>10.5</sub> 38–39°;  $n_D^{20} = 1.4375$ ) und 85.6% *N-Trimethylsilyl-acetamid (14)* (Sdp.<sub>10</sub> 81–83°). Die Methanolyse von **5** in Chloroform/n-Hexan (1:3) lieferte 78.2% reines **9** vom Schmp. 110–111°; der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe wies keine Depression auf.

**5**: C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>ClNOSi (165.7) Ber. Cl 21.40 Gef. Cl 20.88 Reinheitsgrad: 97.6%

Die Silylierung von **9** mit **4** ergab **5** in 75.6proz. Ausbeute.

b) *Reaktion von N-Trimethylsilyl-acetimid-säure-trimethylsilylester (3) mit N-Chlor-succinimid (1)*: Eine Mischung aus je 0.15 Mol **1** und **3** wurde unter Rühren in einem Ölbad erhitzt. Bei etwa 140° trat eine heftige Reaktion ein, worauf das Heizbad sofort entfernt wurde. Bei der fraktionierten Destillation der Reaktionsmischung erhielt man 52.6% **5** und 57.2% *N-Trimethylsilyl-succinimid (4)*. **5** erwies sich IR- und NMR-spektroskopisch als identisch mit dem auf dem Wege a) erhaltenen Produkt.

*N-Chlor-benzimid-säure-trimethylsilylester (13)*: Eine Mischung aus je 0.1 Mol *N-Chlor-benzamid (11)* und *N-Trimethylsilyl-benzimid-säure-trimethylsilylester (12)* wurde unter Rühren 15 Min. auf 100° erwärmt. Es bildete sich eine klare Lösung, aus der beim Abkühlen *N-Trimethylsilyl-benzamid (15)* auskristallisierte. Durch fraktionierte Destillation ließen sich neben 53.8% **15** (Sdp.<sub>0.25</sub> 134–137°<sup>23)</sup>) 46.3% **13** (Sdp.<sub>0.15</sub> 70–72°;  $n_D^{20} = 1.5261$ ) erhalten. Aus **13** kristallisierten nach der Destillation noch farblose Nadelchen von **15** aus, die abfiltriert wurden. Durch Methanolyse von **13** in Chloroform/n-Hexan (1:3) wurde die Ausgangsverbindung **11** in 92.2proz. Ausb. zurückerhalten; Schmp. 113°. Die Entsilylierung von **15** lieferte Benzamid vom Schmp. 121–122°. Die Misch-Schmp. der beiden entsilylierten Verbindungen mit authent. Substanzen zeigten keine Depression.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ClNOSi (227.8) Ber. Cl 15.57 Gef. Cl 15.02 Reinheitsgrad: 96.3%

<sup>22)</sup> Die Hauptverunreinigung, *N-Trimethylsilyl-isobutyramid*, kristallisierte in der Kälte teilweise aus; sie ließ sich jedoch weder durch Destillation noch durch Filtration vollständig beseitigen. Bessere Ergebnisse sind mit extrem reinem **16** als Ausgangsverbindung zu erwarten.

<sup>23)</sup> l. c.<sup>16)</sup>: Sdp.<sub>0.54</sub> 142–143°.



**13** konnte auch durch 20 Min. dauerndes Erwärmen von **11** mit *N*-Trimethylsilyl-succinimid (**4**) bzw. *N*-Trimethylsilyl-phthalimid auf 120° in 66.5- bzw. 75.2proz. Ausb. erhalten werden. Bei Verwendung von *N*-Trimethylsilyl-phthalimid als Silylierungsmittel wurde das Reaktionsgemisch nach beendeter Reaktion mit absol. Petroläther (Sdp. 40–60°) verrührt, zur Entfernung des gebildeten Phthalimids filtriert und das Filtrat destilliert.

*Thermolyse des N-Chlor-benzimid säure-trimethylsilylestere (13)*: 11.97 g (52.5 mMol) **13** wurden in einem Kölbchen, das über eine kurze Kolonne und eine kleine wassergekühlte Brücke mit einer auf –80° gekühlten Vorlage verbunden war, auf 200° erhitzt, worauf unter Schäumen Zersetzung eintrat und die Zersetzungsprodukte abdestillierten. Die letzten Anteile gingen bei 220° Badtemperatur und 10.5 Torr über. Das Thermolysat (8.83 g = 73.8% der Ausgangsmenge) enthielt zufolge der gaschromatographischen Untersuchung<sup>24</sup>) und destillativen Aufarbeitung, die zwei Fraktionen vom Sdp.<sub>760</sub> 55–61° und vom Sdp.<sub>10.5</sub> ca. 53° ergab, ca. 90% Trimethylchlorosilan und ca. 40% Phenylisocyanat. Der nicht destillierte Thermolyse-Rückstand (3.14 g) entsprach in etwa dem Fehlbetrag an Phenylisocyanat. Die Destillationsprodukte wurden auch IR-spektroskopisch mit Hilfe von Vergleichssubstanzen identifiziert. Zudem lieferte das erhaltene Phenylisocyanat mit Anilin 95.5% Diphenylharnstoff vom Schmp. 243°, ohne Depression mit authent. Material.

*Thermolyse von N-Brom-acetimid säure- (6) und N-Brom-isobutyrimid säure-trimethylsilylester (17)*: 16.57 g (78.7 mMol) **6** wurden in Stickstoff-Atmosphäre unter Rühren in einem Ölbad von 180° 10 Min. lang – bis zum Eintritt der Reaktion – zum Sieden erhitzt. In Gegenwart einer Spatelspitze Azo-isobutyronitril war die Reaktion bereits nach 2–3 Min. bei 120–130° beendet. Die Destillation über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne lieferte im Siedebereich ca. 85–150°/10 Torr 10.64 g (60.7% der Ausgangsmenge) eines Gemisches aus *N*-Trimethylsilyl-acetamid, -*α*-brom-acetamid und -*α,α*-dibrom-acetamid, wie die NMR-spektroskopische Untersuchung der in absol. Tetrachlorkohlenstoff gelösten *N*-Trimethylsilyl-amid-Mischung und die dünnschichtchromatographische Analyse (siehe unten) des mit Methanol/Chloroform/*n*-Hexan (1 : 2 : 20) entsilylierten Gemisches unter Verwendung von Vergleichssubstanzen übereinstimmend ergaben. Das IR-Spektrum des Thermolysates (in CCl<sub>4</sub>) wies die für *N*-trimethylsilylierte primäre Carbonsäureamide charakteristischen Absorptionen<sup>25</sup>) bei ca. 3250 (νN–H), 1656 (νC=O), 1250 (δ<sub>s</sub>H<sub>3</sub>C–Si) und 850/cm (ρ<sub>as</sub>H<sub>3</sub>C–Si) auf. Die sich aus dem NMR-Spektrum ergebende prozentuale Zusammensetzung des Thermolysates ist in Tab. 4 angegeben.

NMR (in CCl<sub>4</sub>): CH<sub>3</sub> (τ 7.96), CH<sub>2</sub>Br (6.12) und CHBr<sub>2</sub> (3.78).

Als man 13.13 g (55.2 mMol) **17** 20 Min. unter Stickstoff auf ca. 200° erhitzte, erstarrte beim Abkühlen das Reaktionsgut zu einer weißlichen Kristallmasse. Nach der oben ausgeführten Aufarbeitungs- und Untersuchungsmethodik wurden 6.41 g (48.8% der Ausgangsmenge) eines Gemisches aus *N*-Trimethylsilyl-isobutyramid (28.0%) und *N*-Trimethylsilyl-*α*-brom-isobutyramid (72.0%) erhalten. IR (in CCl<sub>4</sub>): 3380 (νN–H), 1662 (νC=O), 1255 (δ<sub>s</sub>H<sub>3</sub>C–Si) und 850/cm (ρ<sub>as</sub>H<sub>3</sub>C–Si).

NMR (in CCl<sub>4</sub>): (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (τ 8.91 d; *J* = 6.8 Hz), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBr (8.10) und CH (ca. 7.5–8.0 m; *J* = 6.8 Hz).

<sup>24</sup>) Die Untersuchung wurde mit Hilfe des F. & M. Scientific Research Chromatograph 810 unter Verwendung der Trennsäule „SE 30“ (Silicongummi/Chromosorb, 20 : 100; Länge 6 Fuß) vorgenommen. Säulentemp.: 80°; Temp. des Einspritzblocks und des Detektors: 300°; Substanzmenge: 2 µl.

<sup>25</sup>) Vgl. *W. Gießler*, Dissertat., Univ. Köln 1963.

*Dünnschichtchromatographische Untersuchung der entsilylierten Thermolysate von N-Bromacetimidsäure- (6) und N-Brom-isobutyrimidsäure-trimethylsilylester (17):* Als Plattenbelag wurde Kieselgel G nach Stahl der Fa. E. Merck verwandt. Folgende Laufmittel (L) erwiesen sich als geeignet:

L<sub>I</sub>: Benzol/Äthanol (9 : 1), Laufzeit: ca. 30 Min.

L<sub>II</sub>: Chloroform/n-Hexan/Äthanol (1 : 1 : 1); Laufzeit: ca. 40 Min.

Tab. 5.  $R_F$ -Werte

Amid	$R_F$ (L <sub>I</sub> )	$R_F$ (L <sub>II</sub> )
Acetamid	0.03	0.35
$\alpha$ -Brom-acetamid	0.11	0.52
$\alpha,\alpha$ -Dibrom-acetamid	0.19	0.68
Isobutyramid	0.14	0.52
$\alpha$ -Brom-isobutyramid	0.29	0.69

Die Amid-Gemische und ihre Vergleichssubstanzen wurden als methanolische Lösungen aufgetragen. Die Entwicklung der Chromatogramme geschah durch Besprühen mit einer 0.05proz. Morin-Lösung in Methanol, 10 Min. dauerndes Erhitzen auf 110° im Trockenschrank und Bestrahlung mit UV-Licht (254 m $\mu$ ). In Tab. 5 sind die  $R_F$ -Werte der Amide als Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen zusammengestellt.

*Jodometrische Titration der N-Halogen-imidsäure-trimethylsilylester:* 150–500 mg N-Halogen-imidsäure-trimethylsilylester wurden in 200 ccm ausgekochtem dest. Wasser gelöst — zur Lösung des N-Chlor-benzimidäure-trimethylsilylestere fügte man noch 10 ccm reines Chloroform hinzu — und nach Zugabe von 1 bis 1.5 g Kaliumjodid p. a. sowie 10–15 ccm 10proz. Schwefelsäure in Stickstoff-Atmosphäre unter magnetischem Rühren mit 0.1 *n* Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titriert. Kurz vor Ende der Titration fügte man 2 ccm Stärkelösung als Indikator hinzu.

[66/68]