

Dieter Martin, Klaus Witke\*, Peter Reich\* und Karin Nadolski

Cyansäureester, XVI<sup>1)</sup>

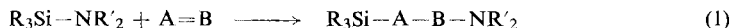
## Spaltung der Si–N-Bindung durch Cyansäureester. Synthese von *N*-Trimethylsilyl- und *N*-Cyan-isoharnstoffen

Aus dem Institut für Organische Chemie und dem Arbeitsbereich Physikalische Methoden der Analytischen Chemie\* am Institut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 18. März 1968)

Cyansäureester spalten die Si–N-Bindung von Trimethylsilylaminen. Mit *N*-Trimethylsilyl-dialkylaminen entstehen in quantitativer Ausb. *N*-Trimethylsilyl-*N*'-dialkyl-isoharnstoffe (2), deren Folgereaktionen beschrieben werden. *N*-Trimethylsilyl-*N*'-alkyl-isoharnstoffe (9) sind nicht isolierbar, sondern werden im Verlaufe der Reaktion durch überschüssiges Arylcyanat in *N*-Alkyl-*N*'-cyan-isoharnstoffe (12) und Trimethylsilylaryläther gespalten. Analog verlaufen die Cyanat-Insertionen in die Si–N-Bindungen der bifunktionellen Hexa- und Heptamethyl-disilazane (15, 20), wobei auch hier durch Arylcyanat die Trimethylsilylreste gegen Cyangruppen ausgetauscht werden können. Wenn die Möglichkeit zu Konkurrenzreaktionen wie bei sek. Silylaminen besteht, wird stets die Si–N- und nicht die N–H-Bindung gespalten.

*N*-Trimethylsilyl-alkylamine reagieren mit elektrophilen Doppelbindungssystemen unter Lösung der Si–N-Bindung gemäß Gl. (1). Das Elektrophil A=B repräsentiert die gut untersuchten Beispiele der Umsetzung mit Kohlendioxid<sup>2)</sup>, Schwefelkohlenstoff<sup>3,4)</sup>, Carbodiimiden<sup>5)</sup>, Isocyanaten<sup>5–8)</sup>, Isothiocyanaten<sup>4–6,9)</sup> und Ketenen<sup>10)</sup>.



Der gleichen Insertion begegnet man auch bei der Umsetzung mit Acetylendicarbonsäureestern<sup>11)</sup>. Die elektronenarmen Nitrilverbindungen vom Typ der Halogen-

1) XV. Mitteil.: D. Martin, A. Weise, H.-J. Niclas und S. Rackow, Chem. Ber. 100, 3756 (1967).

2) H. Breederveld, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 276 (1962).

3) H. Breederveld, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 79, 1126 (1960).

4) K. Itoh, I. K. Lee, I. Matsuda, S. Sakai und Y. Ishii, Tetrahedron Letters [London] 1967, 2667.

5) K. Itoh, S. Sakai und Y. Ishii, J. org. Chemistry 31, 3948 (1966), dort l. c.<sup>3)</sup>.

6) J. F. Klebe, J. B. Bush jr. und J. E. Lyons, J. Amer. chem. Soc. 86, 4400 (1964).

7) W. Fink, Chem. Ber. 97, 1424, 1433 (1964).

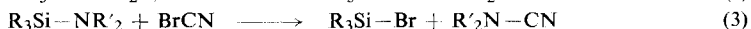
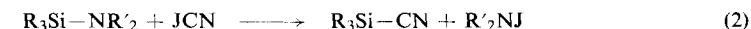
8) D. Y. Zhinkin, M. M. Morgunova, K. K. Popkov und K. A. Andrianov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 158, 641 (1964); C. A. 62, 583 g (1965).

9) K. A. Jensen, A. Holm, B. Kägi und C. Th. Pedersen, Acta chem. scand. 19, 772 (1965).

10) W. W. Limburg und H. W. Post, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 430 (1962).

11) G. Chandra, T. A. George und M. F. Lappert, Chem. Commun. 1967, 116.

cyanen spalten dagegen die *N*-Trimethylsilyl-dialkylamine je nach elektrophiler Potenz unter Bildung von Trialkyl-cyan-silan und Joddialkylamin (Gl. (2)) bzw. Brom-tri-alkyl-silan und Dialkylcyanamid (Gl. (3))<sup>12)</sup>.



Die Formulierung nach (3) entspricht der *v. Braun*-Spaltung<sup>13)</sup> tert.-Amine durch Bromcyan in Alkylbromid und Dialkylcyanamid. Arylcyanate weisen demgegenüber eine deutlich geringere Nitrilaktivität bei der *v. Braun*-Reaktion auf. Sie spalten nur solche tert. Amine glatt, die mindestens einen Alkylrest tragen, der eine gute Abgangstendenz aufweist, also als Kation resonanzstabilisiert ist<sup>14)</sup>. Dieser graduelle Reaktivitätsunterschied zu Bromcyan sollte es daher ermöglichen, bei der Umsetzung von *N*-Trimethylsilyl-alkylaminen mit Cyansäureestern Zwischenstufen analog der Insertionsreaktion nach Gl. (1) zu isolieren.

### A. *N*-Trimethylsilyl-dialkylamine

Cyansäureester vereinigten sich, auch unter Lösungsmittelverdünnung, exotherm mit *N*-Trimethylsilyl-dialkylaminen (1). Die Reaktion ist unmittelbar nach Vereinigung der Komponenten beendet, erkennbar am sofortigen Verschwinden des Cyanatgeruches. Die gaschromatographische Untersuchung der Reaktionsgemische zeigt zwei Bestandteile im Molverhältnis 1:1 an: Dialkylcyanamide (4) und Trimethylsilyläther (5). Überraschenderweise stimmen aber die IR-Spektren der Reaktionsgemische nicht mit authentischen 1:1-Gemischen aus 4 und 5 überein, insbesondere fehlt die Nitrilabsorption, wie sie für 4 bei 2210–2250/cm<sup>15)</sup> auftreten sollte. Daraus ist zu schließen, daß sich zunächst relativ stabile Zwischenverbindungen gebildet haben, die unter den Bedingungen der gaschromatographischen Analyse in ein Gemisch aus 4 und 5 zerfallen, also einer Reaktion unterliegen, die der *v. Braun*-Spaltung gemäß (3) vergleichbar ist. Die Zwischenverbindungen sind so stabil, daß sie bei ca. 10<sup>-3</sup> Torr unzersetzt destilliert werden können. Hinweise auf ihre Struktur können den Molekülspektren<sup>16)</sup> entnommen werden. Sie zeigen übereinstimmend starke IR-Absorptionen zwischen 1745–1755 und 1685–1698/cm und mittelstarke Raman-Linien zwischen 1746–1760 und 1684–1702/cm. Diese Banden können der Valenzschwingung einer silylierten CN-Doppelbindung zugeordnet werden. Die extrem hohe Wellenzahl dieser Schwingungen findet ihre Erklärung im Vergleich unsubstituierter mit den entsprechenden silylierten C=N-Bindungen (s. Tab. 1). Daraus geht hervor, daß die Silylierung eine Verschiebung der  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Schwingung nach höheren Wellenzahlen verursacht.

Abgesehen vom Verschwinden der  $\nu_{-(\text{O})-\text{C}=\text{N}}$ -Schwingung und dem Neuaufreten einer  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Schwingung erfährt nur noch die im Raman-Spektrum als polarisierte Linie zu beobachtende  $\nu_{\text{Si}-\text{N}}$ -Schwingung eine geringfügige Verschiebung nach höheren Wellenzahlen, z. B. von 594/cm in *N*-Trimethylsilyl-diäthylamin auf 613/cm in 2a.

<sup>12)</sup> J. Hundek, Angew. Chem. 77, 729 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 704 (1965).


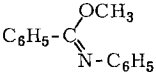
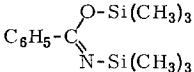

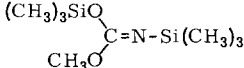

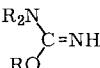
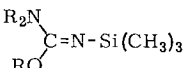
<sup>13)</sup> H. A. Hagemann, Org. Reactions 7, 198 (1953).

<sup>14)</sup> D. Martin und A. Weise, Chem. Ber. 99, 3367 (1966).

<sup>15)</sup> K. Nakanishi „Infrared Absorption Spectroscopy“, S. 28, Holden-Day, INC. San Francisco and Nankodo Comp. Tokyo 1962.

<sup>16)</sup> Von allen neuen Verbindungstypen sind für die einfachsten Vertreter die vollständigen IR- und Raman-Bandentabellen im Versuchsteil angegeben.

Tab. 1. IR-Absorptionsbanden [ $\text{cm}^{-1}$ ] in Verbindungen mit C=N- und C=N-SiR<sub>3</sub>-Gruppierungen

Gerüst	C-Verbindung		Si-Verbindung	
-N=C=N-	R-N=C=N-R	2140 <sup>17)</sup>	R <sub>3</sub> Si-N=C=N-SiR <sub>3</sub>	2190 <sup>17)</sup>
-N=C=O	R-N=C=O	2250 <sup>15)</sup> -2275	R <sub>3</sub> Si-N=C=O	2282 <sup>17)</sup>
		1666 <sup>18)</sup>		1695 <sup>20)</sup>
	(RO) <sub>2</sub> C=NH	1645 <sup>21)</sup> -1690		1697 <sup>19)</sup>
		1626 <sup>1)</sup> -1668		1745-1755 <sup>22)</sup> 1684-1702 <sup>22)</sup>

Aus diesen Befunden ist zu folgern, daß Cyansäureester die Si-N-Bindung in *N*-Trimethylsilyl-dialkylaminen unter Bildung von *N*-Trimethylsilyl-*N,N'*-dialkyl-isoharnstoffen (**2**) aufsprengen.

Damit ordnet sich diese Reaktion in das Insertionsschema gemäß Gl. (1) ein. Die endgültige strukturelle Sicherung von **2** ergibt sich aus der unabhängigen Synthese durch Silylierung von *N,N*-Dialkyl-isoharnstoffen (**3**) mit Trimethylchlorosilan.

Die Silylisoharnstoffe **2** werden am zweckmäßigsten durch langsames Zutropfen von 1 Mol Cyansäureester zu 1 Mol **1** erhalten, wobei man durch Eiswasserkühlung auf eine Temperatur von 20° einstellt. Sie sind farblose, dickflüssige Öle, die in quantitativer Ausb. und analytischer Reinheit anfallen. Beim Übergießen mit Alkoholen oder bei längerem Stehenlassen an der Luft findet Desilylierung zu *N,N*-Dialkyl-isoharnstoffen (**3**) statt. Auch acylierende Spaltungen sind möglich. Die Zugabe von wei-

17) J. Pump und U. Wannagat, Liebigs Ann. Chem. **652**, 21 (1962).

18) J. Fabian, M. Legrand und P. Poirier, Bull. Soc. chim. France **23**, 1499 (1956).

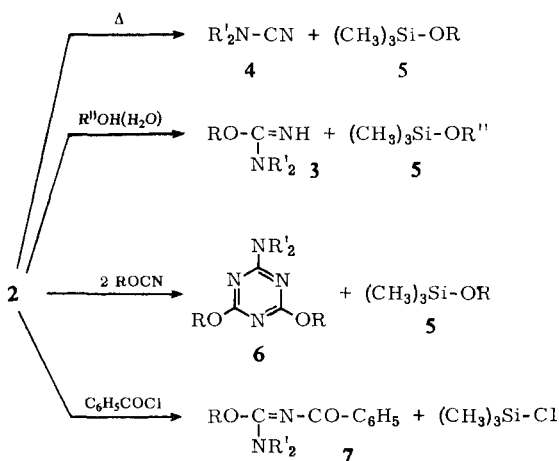
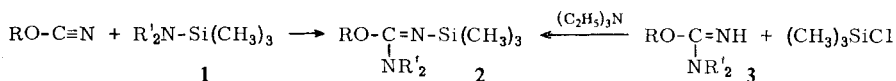
19) C. Krüger, E. G. Rochow und U. Wannagat, Chem. Ber. **96**, 2138 (1963).






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

21) N. B. Colthup, L. H. Daly und S. E. Wiberley, „Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy“, S. 282, Academic Press, New York—London 1964.

22) Diese Arbeit, s. Versuchsteil, Tab. 4. — Das Auftreten von jeweils zwei Absorptionen für die  $\nu_{\text{C=N}}$ -Valenzschwingung kann als Zeichen für das Vorliegen von *syn-anti*-Isomerenpaaren gewertet werden, deren Existenz bei Kohlensäureester-imiden kürzlich NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde: F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. **708**, 51 (1967). Die Isomerisierung scheint aber außerordentlich rasch zu verlaufen, da im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2a** ( $\tau_{\text{CH}_3(\text{Si})}$  10.20, s;  $\tau_{\text{CH}_3}$  8.85, t;  $\tau_{\text{CH}_2}$  6.69, qu;  $\tau_{\text{H-AR}}$  2.9, m) selbst bis -97° (in CS<sub>2</sub>) keine Aufspaltung des CH<sub>3</sub>(Si)-Singulets erfolgt. Dagegen ist eine leichte Aufspaltung des Methylprotonen-Quadrupletts (ab -70°) und eine Verbreiterung des Methylprotonen-Tripletts (ab -80°) zu beobachten, was auf eine Rotationsbehinderung um die C-N-Einfachbindung schließen läßt.

terem Cyansäureester führt zur Bildung von 2-Dialkylamino-4.6-diaryloxy-*s*-triazinen (**6**, R=Ar) und Trimethylsilylaryläther (**5**, R=Ar). Als Silyläther wird immer der in **2** vorhandene Aryloxyrest abgespalten: Aus **2c** und *p*-Tolylcyanat entsteht z. B.



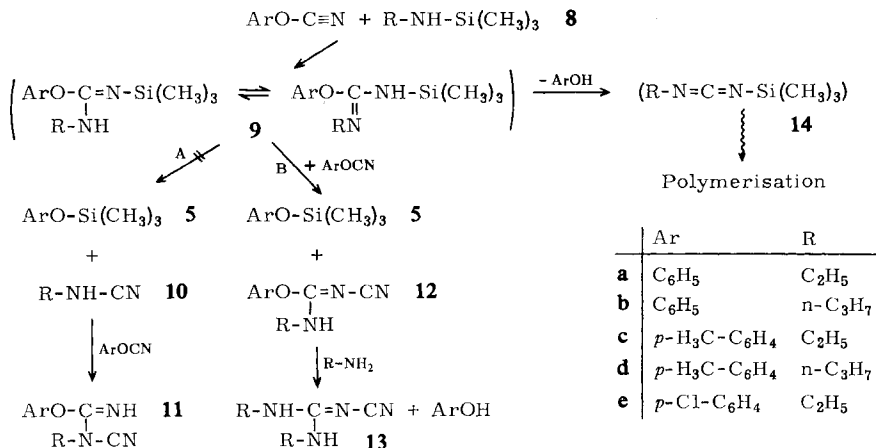
	R	NR' <sub>2</sub>
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
d	<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
e	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
f	<i>o</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
g	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
h	<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	

**6h.** **6** entsteht auch bei Verwendung von 1 Mol Arylcyanat. 1:2-Addukte durch erneute Insertion von Arylcyanat zwischen die Si—N-Bindung von **2** waren daher nicht zu isolieren. Durch Benzoylchlorid wird der Trimethylsilylrest als Trimethylchlorosilan unter Bildung von *N,N*-Dialkyl-*N'*-benzoyl-isoharnstoffen (**7**) abgelöst.

## B. *N*-Trimethylsilyl-monoalkylamine

Auch *N*-Trimethylsilyl-monoalkylamine (**8**) reagieren exotherm mit Arylcyanaten, verbrauchen aber zur vollständigen Umsetzung fast zwei Mol Arylcyanat. Nach Beendigung der rasch verlaufenden Reaktion haben sich kristalline Verbindungen abgeschieden (Ausb. 15–35%, bez. auf Summe der eingesetzten Ausgangsprodukte), deren analytische Zusammensetzungen auf 1:1-Addukte aus Arylcyanat und Alkylcyanamid schließen lassen. Die flüssigen Anteile können in destillierbare Fraktionen (Ausb. 42–51%) und in polymere, nicht destillierbare Rückstände (Ausb. 10–25%) getrennt werden. Die gaschromatographische Analyse des flüssigen Anteils bei der Umsetzung von Phenylcyanat und *N*-Trimethylsilyl-äthylamin (Molverh. 2:1) ergab folgende Produktbilanz: ca. 3% Äthylcyanamid, 9% unumgesetztes Phenylcyanat, 38% Phenol und 50% Trimethylsilylphenyläther (**5a**). Die braunroten, stickstoff- und siliciumhaltigen Destillationsrückstände zeigen im IR-Spektrum (KBr-Preßling) konturenlose Absorptionsberge zwischen 900 und 1800/cm. Bei 2200/cm tritt jedoch eine Bande mittlerer Intensität auf, die von der  $\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{N}}$ -Schwingung einer Carbodiimidstruktur<sup>15)</sup> herrühren könnte.

Wenn man unterstellt, daß die Reaktion vergleichbar zu der mit *N*-Trimethylsilyldialkylaminen (**2**) abläuft, so ist mit der Produktanalyse sowohl ein Zerfall (Weg A) des nicht isolierbaren Primäradduktes **9** in **5** und Alkylcyanamid (**10**) als auch die Spaltung (Weg B) von **9** durch ein weiteres Mol Arylcyanat vereinbar. Das nach A mit einem zweiten Mol Arylcyanat gebildete 1:1-Addukt **11** unterscheidet sich von dem nach B entstandenen **12** durch die Stellung der Nitrilgruppe. Die Konstitutionsermittlung von **11** bzw. **12** gibt damit zugleich die Klärung des Reaktionsablaufes.



Die folgenden Befunde entscheiden zugunsten der Struktur **12**:

1. Die IR-Spektren (s. Tab. 2) zeigen in ihren bei relativ niedriger Wellenzahl auftretenden  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ - und  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Absorptionen gute Übereinstimmung mit dem kürzlich beschriebenen *N*-Methyl-*O*-äthyl-*N'*-cyan-isoharnstoff<sup>23)</sup> und eine deutliche Abweichung zu dem aus Phenylcyanat und Äthylcyanamid dargestellten flüssigen *N*-Äthyl-*O*-phenyl-*N*-cyan-isoharnstoff (**11a**)<sup>24)</sup>.

Tab. 2. Charakteristische IR-Absorptionen [cm<sup>-1</sup>] von *N*-Cyan-isoharnstoffen (s. Versuchsteil Tab. 7)

Verbindung	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$
$\text{ArO}-\text{C}=\text{N}-\text{CN} \quad \mathbf{12}$ $ $ $\text{R}-\text{NH}$	3220—3260 m	2185—2223 st	1618—1660 sst
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}=\text{N}-\text{CN}$ $ $ $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}$	3235 m	2190 st	1632 sst in Hostafilon <sup>23)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{C}=\text{NH} \quad \mathbf{11a}$ $ $ $\text{C}_2\text{H}_5-\text{N}-\text{CN}$	3370 m	2275 sst	1700 sst in CCl <sub>4</sub>

2. Die Aminolyse mit Äthylamin führt unter Phenol-Eliminierung zu *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>2</sup>-Diäthyl-*N*<sup>3</sup>-cyan-guanidin<sup>25)</sup> (**13a**), dessen Bildung nur aus **12** zu erklären ist.

<sup>23)</sup> E. Allenstein und R. Fuchs, Chem. Ber. **100**, 2604 (1967).

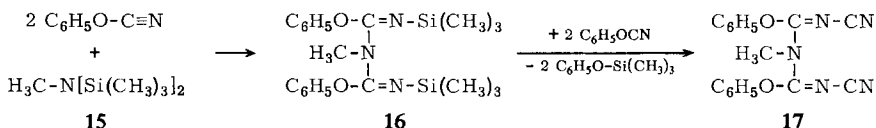
<sup>24)</sup> Vgl. E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. **98**, 2619 (1965).

<sup>25)</sup> American Cyanamid Co. (Erf. H. Z. Lecher, R. P. Parker und R. S. Long), Amer. Pat. 2479498 (1949), C. A. **44**, 4027f (1950).

Damit ergibt sich für die Reaktionen von *N*-Trimethylsilyl-alkylaminen (**8**) mit Arylcyanaten folgendes Bild: Die primär entstandenen *N*-Trimethylsilyl-*N'*-alkyl-*O*-aryl-isoharnstoffe (**9**), die auch bei Umsetzungen im Molverh. 1:1 nicht isolierbar sind, werden durch Arylcyanat in Trimethylsilylaryläther (**5**) und die bisher unbekanntenen *N*-Alkyl-*O*-aryl-*N'*-cyan-isoharnstoffe (**12**) (Ausb. ca. 53%, bez. auf Silylamin) gespalten. Teilweise findet aber auch Phenol-Eliminierung statt, wobei das vermutlich gebildete *N*-Trimethylsilyl-*N'*-alkyl-carbodiimid (**14**) in Folgeschritten teils unter Polymerisation umgesetzt wird.

### C. *N,N*-Bis-trimethylsilyl-alkylamine

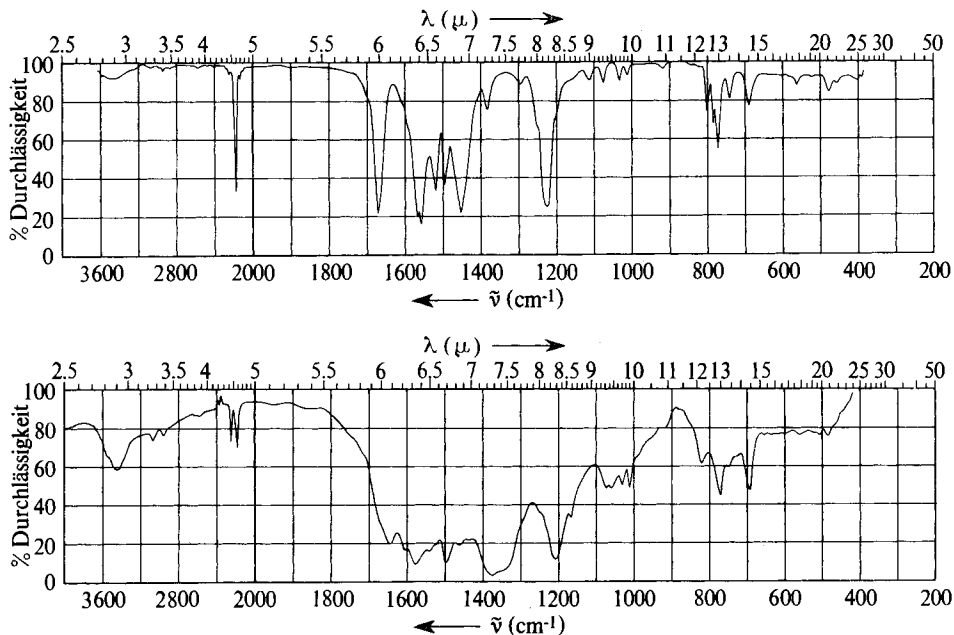
Vereinigt man bei Raumtemperatur *N,N*-Bis-trimethylsilyl-methylamin (**15**) mit Phenylcyanat im Molverhältnis 1:1 oder 1:2, so ist durch das IR-Spektrum eine doppelte Insertion von Phenylcyanat in die Si—N-Bindungen unter Bildung von *N*<sup>1</sup>.*N*<sup>3</sup>-Bis-trimethylsilyl-*N*<sup>2</sup>-methyl-imino-bis-[carbimidsäure-phenylester] (**16**) zu erkennen. Anstelle der verschwundenen Cyanatbanden (2227–2274/cm) sind neue Absorptionen im Doppelbindungsbereich (1700/cm Sch., 1719 m, 1775 Sch.) aufgetreten, die für eine silylierte C=N-Bindung charakteristisch sind (vgl. Tab. 1, S. 3187). Arbeitet man mit überschüssigem Phenylcyanat (Molverhältnis bis 1:6), so werden erwartungsgemäß die Trimethylsilyl-Reste unter Abspaltung von Trimethylsilylphenyläther gegen Cyangruppen ausgetauscht. Beweisend für die Struktur des gebildeten *N*<sup>1</sup>.*N*<sup>3</sup>-Dicyan-*N*<sup>2</sup>-methyl-imino-bis-[carbimidsäure-phenylesters] (**17**) sind neben der Elementaranalyse das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (in CH<sub>3</sub>CN: τ<sub>H-Ar</sub> 2.60, τ<sub>CH<sub>3</sub></sub> 6.25, Intensitätsverhältnis 10:3) und die IR- und Raman-Spektren (Abbild. 1a). Die IR-Absorptionen bei 2172/cm (RE 2170/cm) und 1672/cm (RE 1661/cm) sind mit der konjugierten CN-Dreifach- und Doppelbindungsstruktur im Einklang. Damit verlaufen die Si—N-Spaltungen der tert.-Silylamine vom Typ **1** und **15** vergleichbar.



Die Bildung von **17** erfolgt weitgehend unabhängig vom Molverhältnis Cyanat: Silazan. Man erhält jedoch unterschiedliche Produkte bei verschiedener Reaktionsführung. Erhitzen während der Reaktion, besonders wenn ohne Lösungsmittel gearbeitet wird, sowie Erwärmen nach der Isolierung auf >250° führt zu Produkten ohne klaren Schmelzpunkt, oft mit einem Schmelzbereich >100°. Die IR-Spektren dieser Proben sind gegenüber denen von **17** charakteristisch verändert (Abbild. 1b).

Das Gebiet zwischen 1200 und 1700/cm wird zu einem breiten Berg mit einzelnen kleinen Maxima. Die Bande bei 2172/cm wird kleiner, und bei den nach der Isolierung erhitzten Proben wird dafür die vorher schwache Bande bei 2240/cm größer. Die Absorptionsbanden im Gebiet der C—N-Valenzschwingungen aromatischer Amine (ca. 1160–1380/cm) werden relativ intensiver.

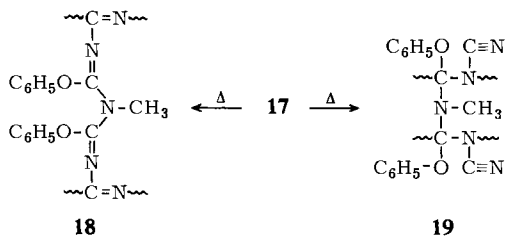
Diese Veränderungen weisen auf eine Polymerisation von **17** hin, bei der unter Aufbrechen der C≡N-Dreifachbindungen ein Gerüst von C—N-Einfach- und C=N-Doppelbindungen (gemäß **18**) entsteht. Nebenher muß auch eine Vernetzung an der



Abbild. 1. IR-Spektrum (KBr) von *N*<sup>1</sup>.*N*<sup>3</sup>-Dicyan-*N*<sup>2</sup>-methyl-imino-bis-[carbimidsäurephenylester]

a) analytische Probe (**17**) (oben), b) nach der Isolierung getemperte Probe (**18**, **19**) (unten)

C=N-Doppelbindung unter Ausbildung isolierter Nitrilgruppen (gemäß **19**) vor sich gehen. Beide Polymerisationen erfolgen wahrscheinlich nebeneinander und nicht vollständig.



#### D. Hexamethyl-disilazan

Analog zur Reaktion von *N*-Trimethylsilyl-monoalkylaminen (**8**) (s. Abschn. B) lassen sich bei der Umsetzung von Hexamethyl-disilazan (**20**) mit Arylcyanaten die primär entstehenden *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-*O*-aryl-isoharnstoffe (**21**) auch bei Verwendung eines Molverhältnisses von 1:1 nicht isolieren. Die ersten faßbaren Zwischenstufen sind die durch Einwirkung eines zweiten Mols Arylcyanat gebildeten *N*-Trimethylsilyl-*O*-aryl-*N'*-cyan-isoharnstoffe (**22**). Bei höherer Temperatur entsteht zusätzlich silyliertes Cyanguanidin, das sich bei der Hydrolyse als Cyanguanidin zu erkennen gibt.





Einen zweifelsfreien Strukturbeweis für **22** erbringt die leicht verlaufende Alkoholyse zu *O*-Aryl-*N*-cyan-isoharnstoffen **23**, deren Struktur durch unabhängige Synthese aus Cyanamid und Arylcyanaten gesichert wurde<sup>24)</sup>. In den IR-Spektren stimmt **23** sehr gut mit den analogen *O*-Alkyl-*N*-cyan-isoharnstoffen<sup>27)</sup> überein. Die Aufspaltung der charakteristischen  $\nu_{\text{NH}^-}$ ,  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}^-}$  und  $\nu_{\text{C}=\text{N}^-}$ -Banden (s. Tab. 9, Versuchsteil) deutet wiederum auf die Existenz von Tautomeren (analog **22**) hin.

Herrn Prof. Dr. A. Rieche und Herrn Prof. Dr. H. Kriegsmann danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren sind wir den Herren Dr. E. Gründemann und Dipl.-Chem. H. Jancke zu Dank verpflichtet. Die gaschromatographischen Untersuchungen verdanken wir Herrn Dr. D. Habisch.

## Beschreibung der Versuche

1. *N*-Trimethylsilyl-*N'*-*N'*-dialkyl-isoharnstoffe (**2**): 0.1 Mol der *N*-Trimethylsilyl-dialkyl-amine **1**<sup>28)</sup> werden in ca. 40 ccm eines inerten, absol. Lösungsmittels wie Äther, Benzol oder  $\text{CCl}_4$  gelöst und unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit 0.1 Mol *Cyansäureester*, verdünnt mit ca. 10 ccm Lösungsmittel, versetzt. Die Lösung kommt zum Sieden. Man rührt noch 2 Std. bei Raumtemperatur nach und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand (Ausb. 100%) ist für weitere Umsetzungen rein genug. Die Umsetzung kann ebensogut ohne Lösungsmittelverdünnung durchgeführt werden, wenn durch Kühlung mit Eiswasser dafür gesorgt wird, daß die Temperatur etwa 50° nicht übersteigt. Zur Analyse wird i. Ölpumpenvak. bei  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  Torr destilliert: farblose, stark lichtbrechende Öle, Ausb. 81–85%, s. Tab. 4.

### Molekülspektren von **2a**

IR (in Substanz): 493 s, 532 ss, 588 ss, 620 s, 652 Sch., 688 m, 758 m, 776 Sch., 815 Sch., 839 st, 863 m, 885 Sch., 920 s, 935 s, 980 m, 1039 m, 1075 s, 1098 ss, 1130 st, 1168 s, 1211 sst, 1249 st, 1257 Sch., 1269 s, 1290 s, 1319 s, 1353 ss, 1366 m, 1380 m, 1411 m, 1442 ss, 1465 Sch., 1473 m, 1496 m, 1599 m, 1665 m, 1698 sst, 1748 st, 2875 s, 2897 s, 2935 s, 2965 m, 3044 s, 3066 ss, 3092/cm ss.

RE (in Substanz): 196 (2), 219 Sch., 280 (0.5), 492 (0.5), 525 (1) p, 613 Sch., p, 622 (6) p, 685 (2), 756 (1), 780 (0.5) p, 822 Sch., p, 831 (2), 883 (0.5), 933 (1), 982 Sch., 1007 (10) p, 1027 (4) p, 1082 (2) p, 1129 (1), 1157 Sch., 1165 (2) p, 1209 (3) p, 1248 (1), 1266 (3) p, 1287 (0), 1315 (0.5), 1348 (0.5), 1365 (0), 1378 (0.5), 1409 (2), 1443 Sch., 1455 (5), 1470 Sch., 1597 (5), 1691 (3) p, 1748 (1) p, 2899 (10) p, 2937 (2) p, 2968 (10), 3068 (8) p, 3185/cm (0.5).

Die gaschromatographische Analyse von *N*-Trimethylsilyl-*N'*-*N'*-diäthyl-*O*-phenyl-isoharnstoff (**2a**) ergibt 50.1% *Diäthylcyanamid* (**4a**) und 49.9% *Trimethylsilylphenyläther* (**5a**), die von *N*-Trimethylsilyl-*N'*-*N'*-pentamethylen-*O*-*p*-tolyl-isoharnstoff (**2d**) 47.0% *N*-Cyanpiperidin (**4d**) und 53.0% *Trimethylsilyl-p-tolyl-äther* (**5d**). Gaschromatograph Giede GCHF 18, 1 m 15% Reoplex auf Kieselgur, 150°, 110 ccm  $\text{H}_2/\text{Min.}$ , Vergleich mit authent. Testgemisch.





2. *N*-Trimethylsilyl-*N'*-*N'*-diäthyl-*O*-phenyl-isoharnstoff (**2a**): Zu einer Lösung von 19.2 g (0.1 Mol) *N,N*-Diäthyl-*O*-phenyl-isoharnstoff (**3a**)<sup>29)</sup> und 10.9 g (0.1 Mol) *Triäthylamin* in

27) I. c.<sup>21)</sup>, S. 390.

28) Dargestellt durch Zutropfen von 1 Mol Trimethylchlorsilan zu einer absol. äther. Lösung von 2 Mol sek. Amin, Absaugen des Dialkylamin-hydrochlorids und fraktioniertes Destillieren, Ausb. durchschnittl. 70%. Vgl. dazu auch I. c.<sup>5)</sup>.

29) E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. **97**, 3027 (1964).

Tab. 4. *N*-Trimethylsilyl-*N'*-*N'*-dialkyl-isoarnstoffe (2)





R	RO-C=N-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NR' <sub>2</sub>	NR' <sub>2</sub>	Sdp./Toirr <i>n</i> <sub>D</sub>	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen			ν <sub>C=N</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	
					C	H	N	IR	RE (in Substanz)
<b>2a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	135-136°/14a) <i>n</i> <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5010	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si (264.5)	Ber. 63.59 Gef. 63.36	9.15 9.01	10.59 10.85	1748 st 1698 sst	1748 (1) 1691 (3)
<b>2b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		97-99°/0.006 <i>n</i> <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5232	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si (276.5)	Ber. 65.15 Gef. 64.99	8.75 8.64	10.13 10.44	1745 st 1695 sst 1685 sst	1746 (1) 1691 (4)
<b>2c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		101-103°/0.003 <i>n</i> <sub>D</sub> <sup>23</sup> 1.5240	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si (278.4)	Ber. 60.40 Gef. 60.22	7.97 7.75	10.06 10.30	1755 st 1692 sst	1760 (1) 1702 (3)
<b>2d</b>	<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		104-105°/0.005 <i>n</i> <sub>D</sub> <sup>23</sup> 1.5219	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si (290.5)	Ber. 66.14 Gef. 66.31	9.02 9.15	9.64 10.48	1748 st 1685 sst	1758 (2) 1684 (5)
<b>2e</b>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		108-110°/0.002 <i>n</i> <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5041	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si (312.9)	Ber. 53.74 Gef. 53.27	6.76 6.75	8.95 9.15		
<b>2f</b>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	82-84°/0.002 <i>n</i> <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5032	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si (294.5)	Ber. 61.18 Gef. 61.67	8.89 8.64	9.15 9.05	1755 sst 1725 Sch 1695 st	1748 (3) 1694 (2)
<b>2g</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	76-77°/14 <i>n</i> <sub>D</sub> <sup>23</sup> 1.4402	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si (216.4)	Ber. 55.50 Gef. 55.70	11.18 10.73	12.95 13.00		

a) Identisch mit dem nach 2. hergestellten Produkt.

100 ccm absol. Äther werden unter Rühren bei  $-5^{\circ}$  bis  $0^{\circ}$  10.9 g (0.1 Mol) *Trimethylchlor-silan* getropft. Man läßt langsam auf Raumtemperatur kommen, rührt 1 Stde. bei  $40-50^{\circ}$  nach, filtriert vom Triäthylamin-hydrochlorid ab und fraktioniert i. Vak.: 18.0 g (68 %) farbloses Öl vom Sdp.<sub>12</sub>  $134-135^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1.5014.

3. *N,N-Dialkyl-O-aryl-isoharnstoffe* (3): 0.02 Mol **2** werden mit 10 ccm *Methanol* (oder *Äthanol*) übergossen. Unter Erwärmung tritt der charakteristische Trimethylsilylalkyläther-Geruch auf (gaschromatographischer Nachweis: 10 % Reoplex 400 auf Porolith,  $40^{\circ}$ , 90 ccm  $H_2/Min.$ ). Nach Entfernen des Alkohol/Silyläther-Gemisches i. Vak. hinterbleiben die *Isoharnstoffe* **3** in quantitativer Ausb., nach Umkristallisieren aus Petroläther farblose, derbe Kristalle (s. Tab. 5).

Tab. 5. *N,N-Dialkyl-O-aryl-isoharnstoffe* (3)

R	NR' <sub>2</sub>	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	RO-C=NH   NR' <sub>2</sub>			
				C	H	N	
3b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		55–56°	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O (204.3)	Ber. 70.54 Gef. 70.84	7.90 8.31	13.72 13.62
3c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		67–68° <sup>a)</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (206.2)	Ber. 64.07 Gef. 64.37	6.84 6.82	13.59 13.46
3d	<i>p</i> -H <sub>3</sub> C–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		37–38°	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O (218.3)	Ber. 71.52 Gef. 71.39	8.31 8.44	12.83 12.92
3e	<i>p</i> -Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		99–100° <sup>b)</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (240.7)	Ber. 54.89 Gef. 55.02	5.45 5.25	11.63 11.96
3f	<i>o</i> -CH <sub>3</sub> O–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	187–188° <sup>c)</sup> (3f · HCl)	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl (258.8)	Ber. 55.68 Gef. 55.39	7.40 7.50	10.83 10.67

<sup>a)</sup> l. c.<sup>29)</sup>. — <sup>b)</sup> Aus Benzin ( $60-70^{\circ}$ ). — <sup>c)</sup> Nach Entfernen des Methanols mit absol. Äther versetzt, durch Einleiten von HCl als Hydrochlorid gefällt und aus Chloroform/CCl<sub>4</sub> oder Äthanol/Äther umkristallisiert.

#### 4. 2-Dialkylamino-4,6-diaryloxy-1,3,5-triazine (6)

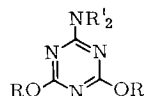
a) 0.02 Mol **2** werden mit 0.04 Mol *Arylcyanat* vereinigt. Die Reaktionsmischung erwärmt sich auf etwa  $50^{\circ}$ . Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur wird der Trimethylsilylaryläther **5** i. Wasserstrahlvak. von den ausgeschiedenen Kristallen abdestilliert und der Rückstand (Ausb. 100 %) aus Äthanol umkristallisiert (s. Tab. 6). Die Charakterisierung von **5** erfolgte durch gaschromatographischen Vergleich mit authent. Material<sup>30)</sup>: 13 % Carbowachs 4000 auf Kieselgur,  $150^{\circ}$ , 80 ccm  $H_2/Min.$  oder 15 % Reoplex 400 auf Kieselgur,  $120-150^{\circ}$ , 120 ccm  $H_2/Min.$

b) 0.02 Mol *N-Trimethylsilyl-isoharnstoff* **2** werden mit 0.02 Mol *Arylcyanat* vereinigt, 15 Min. gerührt, danach mit 0.04 Mol *Arylcyanat* versetzt und bei Raumtemperatur stehen gelassen oder im Wasserbad bei  $50^{\circ}$  behandelt, bis der Cyanat-Geruch verschwunden ist. Tags darauf wird die gesamte Mischung in siedendem Äthanol in Lösung gebracht. Beim Abkühlen scheiden sich die *Triazine* **6** in farblosen derben Kristallen ab (Ausb. 81–87 %), s. Tab. 6.

5. *N,N-Pentamethylen-O-phenyl-N'-benzoyl-isoharnstoff* (7b): Zu 0.05 Mol **2b** werden unter Rühren und Eiskühlung 7.03 g (0.05 Mol) *Benzoylchlorid* getropft. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt das Trimethylchlor-silan i. Vak. von dem gebildeten

<sup>30)</sup> V. Bažant, V. Chvalovský und J. Rathouský, „Organosilicon Compounds“, Publishing House of the Czechoslov. Academy of Sciences, Prague 1965.

Tab. 6. 2-Dialkylamino-4.6-diaryloxy-1.3.5-triazine (6)



	R	NR' <sub>2</sub>	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
					C	H	N
6a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	92–93°	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (336.4)	Ber. 67.83 Gef. 67.78	5.99 6.09	16.66 16.76
6b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		133–134° <sup>a)</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (348.4)	Ber. 68.94 Gef. 68.48	5.79 6.00	16.08 16.04
6f	<i>o</i> -CH <sub>3</sub> O–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	146–147°	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (378.4)	Ber. 66.65 Gef. 66.73	5.86 6.00	14.03 14.48
6h	<i>p</i> -H <sub>3</sub> C–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		154–155°	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (396.5)	Ber. 63.61 Gef. 63.87	6.10 5.80	14.13 14.17

<sup>a)</sup> Keine Schmp.-Depression mit authent. Material, l. c.<sup>14)</sup>, dort auch IR-Spektren.

dicken Kristallbrei. Der Rückstand wird aus Äther umkristallisiert. Ausb. 10.8 g (70%) farblose Nadeln vom Schmp. 87–88°. Identisch mit einem durch Benzoylierung von **3b** gewonnenen Produkt.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (308.4) Ber. C 74.03 H 6.54 N 9.09 Gef. C 73.99 H 6.45 N 9.85

6. *N,N*-Diäthyl-*O*-phenyl-*N'*-benzoyl-isoharnstoff (**7a**): 7.27 g (0.05 Mol) *N*-Trimethylsilyl-diäthylamin und 5.95 g (0.05 Mol) Phenylcyanat werden vereinigt und, wie unter 5. beschrieben, mit 7.03 g (0.05 Mol) Benzoylchlorid versetzt und aufgearbeitet. Ausb. 7.7 g (52%). Aus Äther farblose derbe Kristalle vom Schmp. 81–82°.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (296.4) Ber. C 72.94 H 6.80 N 9.45 Gef. C 73.02 H 6.62 N 9.78

7. *N*-Alkyl-*O*-aryl-*N'*-cyan-isoharnstoffe (**12**): Zu 0.05 Mol des *N*-Trimethylsilyl-alkylamins **8**, verdünnt mit ca. 5–10 ccm absol. Äther, werden unter Rühren 0.1 Mol Arylcyanat in einer solchen Geschwindigkeit zugetropf, daß der Äther lebhaft siedet. Man beläßt noch etwa 2 Stdn. bei Raumtemperatur und saugt den ausgefallenen Isoharnstoff ab. Einzelheiten s. Tab. 7. Gaschromatographische Analyse der Mutterlauge s. S. 3188: 15% Reoplex 400 auf Kieselgur, 150°, 110 ccm H<sub>2</sub>/Min.

#### Molekülspektren von **12a**

IR (KBr): 466 s, 479 s, 486 s, 527 ss, 553 ss, 646 ss, 668 s, 688 st, 718 m, 760 st, 789 s, 812 s, 850 ss, 904 s, 916 ss, 949 st, 1006 s, 1030 ss, 1070 m, 1098 m, 1110 st, 1132 s, 1169 m, 1188 Sch., 1215 sst, 1245 ss, 1294 st, 1351 st, 1383 m, 1430 sst, 1467 st, 1482 st, 1500 st, 1604 st, 1640 sst, 2135 Sch., 2185 sst, 2220 Sch., 2250 Sch., 2855 ss, 2878 ss, 2942 s, 2980 m, 2995 m, 3065 s, 3080 ss, 3100 ss, 3220 Sch., 3263/cm st.

RE (als Feststoff): 103 Sch., 258 (2), 309 (0), 353 (0), 393 (1), 413 (0), 461 (1), 480 (0.5), 525 (1), 560 (0), 615 (1), 648 (0.5), 674 (2), 715 (0), 758 (2), 810 (3), 841 (0), 868 (0), 905 (1), 950 (2), 1006 (10), 1028 (1), 1069 (1), 1094 (0.5), 1166 (2), 1184 (0.5), 1224 (5), 1294 (1), 1335 (0), 1350 (1), 1383 (0.5), 1410 (0.5), 1442 (3), 1468 (1), 1479 (0.5), 1497 (0.5), 1543 (2), 1595 (6), 2183 (7), 2879 (1), 2937 (1), 2971 (2), 3064 Sch., 3075 (3), 3242/cm (0) b.

8. *N*-Äthyl-*O*-phenyl-*N*-cyan-isoharnstoff (**11a**): 11.72 g (0.26 Mol) über KOH destilliertes Äthylamin, verdünnt mit 100 ccm absol. Äther, werden unter Rühren und Eis/Salz-Kühlung bei –10 bis –5° tropfenweise mit einer Lösung von 13.8 g (0.13 Mol) Bromcyan in 50 ccm

Tab. 7. *N*-Alkyl-*O*-aryl-*N'*-cyan-isoharnstoffe (12)

	Ar		R	% Ausb.	Schmp. (Umkrist. aus)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		$\nu_{\text{NH}}^{\text{b}}$	IR [cm <sup>-1</sup> ]		gemessen in	
	$\text{Ar}-\text{C}=\text{N}-\text{CN}$	$\text{R}-\text{NH}$					C	H		$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}^{\text{c}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}^{\text{d}}$		
12a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	54	121–122 <sup>a)</sup> (Äthanol)	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O (189.2)	Ber. 63,47 Gef. 63,25	5,86 5,73	22,21 22,56	3220 3263 3220 Sch.	2220 2185	1660 1640	CCl <sub>4</sub> KBr
12b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	52	108–109° (Benzin 60–70°, oder Äthanol/Wasser)	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O (203.2)	Ber. 65,02 Gef. 65,01	6,45 6,19	20,68 20,89	3230	2225	1665	CCl <sub>4</sub>
12c	<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50	130–131° (Äthanol)	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O (203.2)	Ber. 65,02 Gef. 65,32	6,45 6,38	20,68 21,04	3220	2220	1655	KBr
12d	<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	48	123–124° <sup>e)</sup> (Cyclohexan)	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O (217.3)	Ber. 66,32 Gef. 66,04	6,96 6,87	19,34 19,72	3218	2190	1648	KBr
12e	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	58	157–158° (Äthanol)	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O (223.7)	Ber. 53,69 Gef. 54,00	4,51 4,77	18,78 19,22	3240	2205	1618	KBr

a) <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Aceton-D<sub>2</sub>): CH<sub>3</sub>: τ 8,75 (t), CH<sub>2</sub>: τ 6,55 (qu), H<sub>AR</sub>: τ 2,7 (m), Intensitätsverhältnis 3 : 2 : 5. — b) Intensität: st. — c) Intensität: st. — d) Intensität: st. —

e) <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>: τ 6,68 (m), 8,4 (m), 9,02 (t), Intensitätsverhältnis 2 : 2 : 3, H<sub>AR</sub>: τ 3,00 (AB), CH<sub>3</sub>: τ 7,66 (s), Intensitätsverhältnis 4 : 3.

absol. Äther versetzt. Nach einstdg. Nachrühren im Eisbad läßt man langsam auf Raumtemperatur kommen, saugt von 15.6 g (95%) Äthylamin-hydrobromid ab und entfernt den Äther, ohne zu erwärmen, am Rotationsverdampfer. Das zurückbleibende *Äthylcyanamid* wird in ca. 15 ccm absol. Aceton gelöst, mit 15.5 g (0.13 Mol) *Phenylcyanat* versetzt und 40 Min. zum Sieden erhitzt. Das nach Entfernen des Acetons i. Vak. erhaltene Öl (23.6 g = 96%) ist nach IR-Vergleich mit einer analytischen Probe schon sehr rein. Zur Analyse wird i. Ölpumpenvak. destilliert: Sdp.<sub>0.005</sub> 114–116°. (IR-Absorptionen s. Tab. 2.)

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O (189.2) Ber. C 63.47 H 5.86 N 22.21 Gef. C 63.39 H 6.07 N 22.27

9. *N<sup>1</sup>.N<sup>2</sup>-Diäthyl-N<sup>3</sup>-cyan-guanidin (13a)*: 1.89 g (10 mMol) **12a** werden in 6.61 g (44 mMol) einer 30proz. wäbr. *Äthylamin*-Lösung 3.5 Stdn. zum Sieden erhitzt, mit 0.60 g (15 mMol) *NaOH* versetzt und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. In dem Rückstand wird das Natriumphenolat durch Zugabe von wenig Wasser in Lösung gebracht und das zunächst abgeschiedene Öl nach dem Erstarren aus Wasser umkristallisiert: Schmp. 130–131°<sup>25)</sup>. IR (KBr): ν<sub>NH</sub> 3280, 3210, ν<sub>C≡N</sub> 2210, ν<sub>C=N</sub> 1615/cm.

10. *N<sup>1</sup>.N<sup>3</sup>-Bis-trimethylsilyl-N<sup>2</sup>-methyl-imino-bis-[carbimidsäure-phenylester] (16)* und *N<sup>1</sup>.N<sup>3</sup>-Dicyan-N<sup>2</sup>-methyl-imino-bis-[carbimidsäure-phenylester] (17)*: 1.75 g (10 mMol) *N.N*-Bis-trimethylsilyl-methylamin<sup>31)</sup> (**15**) und 1.19 g bzw. 2.38 g (10 bzw. 20 mMol) *Phenylcyanat* werden bei Raumtemperatur ohne Lösungsmittel zusammengegeben und 3 Tage in einem mit CaCl<sub>2</sub>-Röhrchen verschlossenen Kolben stengelassen. Von beiden Reaktionsgemischen wurden die IR-Spektren aufgenommen: Das *Phenylcyanat* war vollständig verbraucht, im 1:1-Gemisch war noch überschüssiges **15** vorhanden. Das Öl **16** wurde nicht gereinigt bzw. isoliert.

IR-Spektrum (in Substanz): 425 ss, 474 s, 492 Sch., 531 ss, 615 s, 652 ss, 686 st, 761 st, 847 sst, 921 sst, 1004 m, 1026 s, 1080 st, 1130 s, 1165 m, 1206 m, 1255 sst, 1265 Sch., 1351 s, 1374 s, 1413 ss, 1457 s, 1492 st, 1596 st, 1649 s, 1689 Sch., 1700 Sch., 1719 m, 1775 Sch., 2810 s, 2898 m, 2957 st, 3025 ss, 3040 s, 3063 s, 3085/cm Sch.

Durch Reaktion von **15** mit *Phenylcyanat*, verdünnt mit ca. 15–25 ccm inertem, absol. Lösungsmittel (z. B. Benzol) pro 10 mMol Arylcyanat, erhält man bei erhöhter Temperatur unabhängig vom Molverhältnis **17** als feinpulverigen Niederschlag. Nach etwa 2stdg. Rückflußsieden ist die Reaktion beendet. Der Niederschlag wird abgesaugt, i. Vak. getrocknet und aus Acetonitril/Benzol oder *N*-Methyl-formamid/Benzol umkristallisiert: Schmp. 262–264.5°.

Die Destillation des Filtrats liefert *Trimethylsilylphenyläther (5a)* und einen harzigen Rückstand. Ausbeuten:

Molverhältnis	Phenylcyanat: <b>15</b>	<b>17</b>
	1 : 1	39%
	2 : 1	33%
	6 : 1	54%

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (319.3) Ber. C 63.94 H 4.11 N 21.94 Gef. C 63.91 H 3.95 N 22.16

IR-Spektrum (in KBr): 407 s, 458 s, 478 s, 525 ss, 565 s, 690 m, 744 m, 772 m, 783 m, 799 m, 920 s, 1010 s, 1031 s, 1073 s, 1111 s, 1148 Sch., 1200 Sch., 1226 sst, 1255 Sch., 1293 s, 1380 m, 1433 Sch., 1451 sst, 1494 st, 1519 st, 1556 sst, 1570 sst, 1672 sst, 2125 s, 2172 st, 2240 s, 2855 s, 2922 s, 2962 s, 3060/cm s.

<sup>31)</sup> Dargestellt, wie unter l. c.<sup>28)</sup> beschrieben, durch Zutropfen von 2 Mol Trimethylchlorsilan zu einer äther. Lösung von 3 Mol wasserfreiem Methylamin bei 0 bis –5°. Vgl. dazu auch *J. Hils, V. Hagen, H. Ludwig und K. Rühlmann, Chem. Ber. 99, 776 (1966).*

Raman (als Feststoff; wegen der schweren Anregbarkeit wahrscheinlich nicht vollständig): 87 Sch., 129 Sch., 237 (1), 375 (0), 458 (1), 478 (1), 606 (1), 1008 (2), 1110 (0.5), 1159 (1), 1190 (1), 1290 (0), 1371 (2), 1445 (3), 1550 (6), 1562 (6), 1588 Sch., 1661 (2), 2123 (0.5), 2170 (10), 2230 (0.5), 2875 (0), 2968 (0.5), 3080/cm (1).

11. *N*-Trimethylsilyl-*O*-aryl-*N'*-cyan-isoharnstoffe (22)

a) 0.05 Mol *Hexamethyl-disilazan*<sup>32)</sup> (20) und 0.1 Mol *Arylcyanat* werden in 25 ccm absol. Benzol gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur bis zum Ausscheiden eines feinkristallinen Niederschlages gerührt. Da die Gefahr der Weiterreaktion mit noch nicht umgesetztem 20 besteht, wird noch vor dem Verschwinden des Cyanat-Geruches (für 22a etwa nach 3 Stdn., sonst etwa nach 24 Stdn.) der Niederschlag abgesaugt, gewaschen, i. Vak. getrocknet und aus absol. Benzol umkristallisiert: Ausbeuten 24–62% (s. Tab. 8). Die Destillation der Filtrate ergibt analog zu den vorhergehenden Versuchen die Trimethylsilylaryläther 5.

b) Werden, wie unter a) beschrieben, 0.05 Mol *Hexamethyl-disilazan* und 0.1 Mol *Phenylcyanat* in 25 ccm absol. Benzol zum Sieden erhitzt, so wird ein farbloser, kristalliner Niederschlag abgeschieden, der aus Nitromethan umkristallisiert werden kann (Ausb. 30%, Schmp. 205–206°).

c) Eine mit der unter b) beschriebenen identische Verbindung wird erhalten, wenn 0.01 Mol 20 mit 0.01 Mol 22a in 7 ccm absol. Benzol 30 Min. zum schwachen Sieden erhitzt werden. Die Hydrolyse ergibt *Cyanganidin* vom Schmp. 208–209°; identifiziert durch IR-Spektrenvergleich mit den Sadtler-Spektren 497 B und 13632.

Tab. 8. *N*-Trimethylsilyl-*O*-aryl-*N'*-cyan-isoharnstoffe (22)  
(Identifizierung durch IR-Spektren, s. Tab. 3)

	ArO—C=N—CN   HN—Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ar	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)
22a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	52	144–146°	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> OSi (233.4)
22b	<i>p</i> -H <sub>3</sub> C—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	24	148–149° *)	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> OSi (247.4)
22d	<i>o</i> -CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	62	123.5–125°	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Si (263.4)

\*) Enthält nach 2maligem Umkristallisieren aus Benzol lt. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum noch 2 Verunreinigungen (ca. 10%) mit Trimethylsilylgruppen, eine davon ist silyliertes Cyanganidin.

12. *O*-Aryl-*N*-cyan-isoharnstoffe (23): Ca. 1.0 g 22 werden mit 10 ccm *Äthanol* oder *Äthanol*/Wasser übergossen und leicht erwärmt, wobei der charakteristische Geruch des *Trimethylsilyläthyläthers* (5g) auftritt. Für 23c wurde dessen Bildung gaschromatographisch nachgewiesen: 4 m 20% Äthylenglykol-bis-propionitriläther auf Sterchamol, 116°/H<sub>2</sub>. Beim Eindunsten der Lösungen scheiden sich die *O*-Aryl-*N*-cyan-isoharnstoffe (23) in quantitat. Ausbeute als grobe Kristalle ab (s. Tab. 9). Nach Umkristallisation aus Äthanol zeigen sie keine Schmp.-Depression mit Vergleichsverbindungen, die durch ca. einstdg. Sieden äquimolarer äther. Lösungen von Arylcyanat und Cyanamid in Gegenwart von wenigen Tropfen Triäthylamin erhalten wurden<sup>24)</sup>.

32) R. O. Sauer und R. H. Hasek, J. Amer. chem. Soc. 68, 241 (1946).

Tab. 9. *O*-Aryl-*N*-cyan-isoharnstoffe (23)

Ar	ArO—C=N—CN   NH <sub>2</sub>	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen	ν <sub>C=N</sub>	IR [cm <sup>-1</sup> ]	
						ν <sub>C≡N</sub>	ν <sub>NH<sub>2</sub></sub>
23a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	156—157°	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O (161.2)	Ber. N 26.07 Gef. N 26.03	1581 sst 1595 Sch.	2155 m 2175 Sch. 2208 sst	3190 st 3330 Sch. 3375 st
23c	<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	202—205°	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> ClN <sub>3</sub> O (195.6)	Ber. N 21.48 Gef. N 21.42	1585 sst	2162 Sch. 2200 sst	3155 Sch. 3190 m 3235 s 3255 ss 3335 m 3391 st
23d	<i>o</i> -CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	161—162°	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (191.2)	Ber. N 21.98 Gef. N 22.31	1580 sst 1598 sst	2158 Sch. 2205 sst	3168 st 3227 s 3245 Sch. 3313 m 3424 sst

13. *Spektroskopische Untersuchungen*: Die *IR-Spektren* wurden mit den Geräten UR-10 (VEB Carl Zeiss, Jena) und Infracord 157 N (Perkin-Elmer) aufgenommen. Die Registrierung der *Raman-Spektren* erfolgte unter Verwendung von 7-mm-Flüssigkeits- und Doppelkegel-Festkörper-Küvetten mit dem Cary-Raman-Spektrometer Mod. 81. Die Depolarisationsgrade wurden mittels Polarisationsfolien qualitativ bestimmt.

Für die Messungen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Standard: Tetramethylsilan) standen die Geräte A 60-A (Varian) und JNM-3H-60 (JEOL) zur Verfügung.

Die Wellenzahlenangaben sind auf ±3/cm, die Chemischen Verschiebungen auf ±0.05 ppm genau.

[112/68]