

Über die Einschlebung von Phenylisocyanat in eine Silicium—Schwefelbindung

Von

Günther Beer und Anton Meller

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen,
Bundesrepublik Deutschland

und

Maria Wojnowska

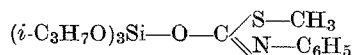
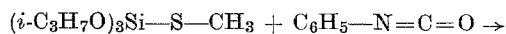
Katedra Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdansk, Polen

(Eingegangen am 17. Januar 1975)

Insertion of Phenyl Isocyanate in a Silicon—Sulphur Bond

S-Methyl-N-phenyl-iminothiocarbonic acid—tri-O.O'.O''-isopropylsilicic acid anhydride, **1** is obtained from the reaction of phenyl isocyanate and methylthiotriiso-propoxysilan. **1** readily hydrolyses forming S-methylthiocarbanilide. Substances are characterized by their mass and ¹H-NMR spectra.

Bei der Reaktion von Isocyanaten und Isothiocyanaten mit Silicium—Schwefelverbindungen entstehen vielfach Reaktionsgemische, aus denen keine definierten Einschlebungserzeugnisse in die Silicium—Schwefelbindung isoliert werden können¹. In anderen Fällen kommt es eher zu Reaktionen bzw. Zersetzung der Ausgangserzeugnisse, als zur gewünschten gegenseitigen Umsetzung. So entsteht etwa bei der Umsetzung von Bis(triphenylsilyl)dithian mit Phenylisothiocyanat N,N'-Diphenylthioharnstoff (der auch durch Erhitzen von Phenylisothiocyanat und Wasser im Bombenrohr erhalten wurde)². Bei der Umsetzung von Phenylisocyanat mit Methylthio-triisopropoxysilan konnte jedoch S-Methyl-N-phenyl-iminothiohohlensäure-tri-O,O',O''-isopropylkieselensäure-anhydrid, **1**, als Einschlebungserzeugnis der C=O-Gruppe in die Si—S-Bindung isoliert werden.



Unter Einfluß der atmosphärischen Feuchtigkeit bildet **1** sehr rasch Thiocarbanilsäure-S-methylester $C_6H_5NH-C(O)SCH_3$.

Das Massenspektrum von **1** (25° , 70 eV) zeigt folgende leicht identifizierbare Hauptspitzen [m/e , Fragment⁺ (relat. Intensität)]: 371, *M* (9); 324, *M*— SCH_3 (85); 312, *M*— C_3H_7O (42); 205, $(C_3H_7O)_3Si$ (100); 167, *Ph*— $NHCOSCH_3$ (25) sowie kleinere Fragmente.

Das 1H -NMR-Spektrum von **1** (10proz. Lösung in CH_2Cl_2 , *TMS* interner Standard) zeigt das Multiplett der Phenylgruppe, zentriert bei $-7,28$ ppm, ein Septett des CH -Atoms der Isopropylgruppe bei $-4,3$ ppm, ein Singulett bei $-2,16$ ppm ($S-CH_3$) und ein Dublett bei $-1,1$ ppm, das von den CH_3 -Resten der Isopropoxygruppen herrührt. Vergleichsweise findet man die Signale für die Methylgruppen von Dimethylsulfid bei $-2,0$ ppm und von Dimethyläther bei $-3,2$ ppm³. Im kapillaren Flüssigkeitsspektrum von **1** liegt die $\nu(C=N)$ -Bande bei 1658 cm^{-1} .

Thiocarbanilsäure-S-methylester⁴ wurde durch das Massenspektrum [charakteristische Spitzen bei: m/e , Fragment⁺: (relat. Intensität)] 167, *M* (90); 120, *M*— SCH_3 (72); 119, C_6H_5NCO (100), sowie das 1H -NMR-Spektrum (5% in CH_2Cl_2 , *TMS* interner Standard) identifiziert. Im Protonenresonanzspektrum findet sich neben dem Multiplett des Phenylrestes (bei $-7,37$ ppm) das Singulett der $(S)-CH_3$ -Gruppe bei $-2,42$ ppm. Das NH -Signal ist durch das CH_2Cl_2 verdeckt.

Auch Diphenylthioharnstoff konnte durch das Massenspektrum, in welchem das Molekülion den stärksten Peak liefert (250° , 70 eV) und das Protonenresonanz-Spektrum: breites Singulett bei $-8,06$ ppm (NH) und Multiplett bei $-7,36$ ppm (C_6H_5) leicht identifiziert werden.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Experimenteller Teil

S-Methyl-N-phenyl-iminothiokohlensäure—tri-O,O',O''-isopropylkieselsäure-anhydrid, **1**. 2,1 g (0,018 Mol) Phenylisocyanat und 4,5 g (0,018 Mol) Methylthio-triisopropoxysilan* wurden 12 Stdn. unter trockenem N_2 auf 170° erhitzt. Nach Abdestillieren von unveränderter Ausgangssubstanz bei 11 Torr wurde **1** bei 101° 0,01 Torr als farblose Flüssigkeit erhalten, Ausb. etwa 10%.

$C_{17}H_{29}NO_4SSi$ (371). Ber. C 55,00, H 7,87, N 3,78, S 8,64.
Gef. C 54,97, H 7,86, N 3,35, S 8,63.

M_r : massenspektrometrisch.

* *W. Wojnowski* und *M. Wojnowska*, wird später veröffentlicht. Sdp.₁₁₀ $140-142^\circ$, Reinheit *GC* 99%, *MS*: M^+ 252 m/e und charakteristische Fragmente.

Literatur

- ¹ *A. Meller* und *G. Beer*, unveröffentlicht.
- ² Vergleiche: *Beilstein*, Handbuch der Org. Chem., 4. Aufl., **12**, S. 394 (1929).
- ³ Vergleiche: *J. W. Emsley*, *J. Feeney* und *L. H. Sutcliffe*, High Resolution NMR-spectroscopy, Vol. **2**, S. 1124, 1121. Oxford: Pergamon Press. 1966.
- ⁴ Vergleiche: *Beilstein*, Handbuch der Org. Chem., 4. Aufl., **12**, S. 386 (1929).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. A. Meller
Anorganisch-Chemisches Institut
Universität Göttingen
Postfach 725
D-3400 Göttingen
Bundesrepublik Deutschland