

^{29}Si - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen zur Struktur persilylierter Urazole

Kurze Mitteilung

Gottfried Faleschini und Edgar Nachbaur*

Institut für Anorganische Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz,
A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 3. August 1987. Angenommen 1. September 1987)

The Molecular Structure of Persilylated Urazoles as Derived by ^{29}Si -, ^{13}C -NMR and IR Measurements (Short Communication)

The molecular structures of persilylated urazoles: tris-trimethylsilyl-urazole, bis-trimethylsilyl-4-methyl-urazole, bis-trimethylsilyl-4-methyl-dithio-urazole, and tris-trimethylsilyl-cyanurate have been determined by ^{29}Si -, ^{13}C -NMR and IR measurements.

(*Keywords: Molecular structure; ^{29}Si -NMR; ^{13}C -NMR; Tris-trimethylsilyl-urazole; Bis-trimethylsilyl-4-methyl-urazole; Bis-trimethylsilyl-4-methyl-dithio-urazole; Tris-trimethylsilyl-cyanurate*)

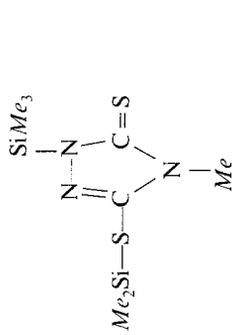
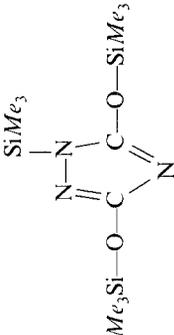
Witkowski und Robins [1] berichten erstmals über die Darstellung von „Trimethylsilylderivaten“ des Urazols und 4-Methylurazols, die sie zur Synthese von 1,2,4-Triazolnucleosiden einsetzten. Über die Zusammensetzung (Silylierungsgrad), die Molekülstruktur und weitere Eigenschaften dieser Verbindungen wurden jedoch keine Aussagen getroffen.

Urazole, wie auch die Cyanursäure, gehören zur Gruppe der cyclischen Carbonsäureimide, die bei der Silylierung kein einheitliches Reaktionsverhalten zeigen, da offensichtlich die jeweilige elektronische Situation im Molekül (mögliche Resonanzstabilisierungen) über das Auftreten von N- bzw. O-Silylderivaten entscheidet.

Im Falle der Silylphthalimide und Silylsuccinimide [2, 3] wird, wie aus spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht, ausschließlich die Bildung der N-Silylverbindungen beobachtet. Bei der Silylierung heterocyclischer Verbindungen mit mehreren —NH—C(O)-Gruppierungen im Ringgerüst, wie etwa Verbindungen des Uracils und Thymins [4, 5] oder

Tabelle 1. ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (20 °C, CDCl_3)

Verb.	Struktur	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)			$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)		
		N—SiMe ₃	O—SiMe ₃ (S—SiMe ₃)	C (Ring)	C (N—Me)	C (SiMe ₃)	
I		—	24.43	172.00	—	0.28	
II		13.41	28.54	157.70 150.42	25.77	-0.23 -1.08	

III		20.31	23.89	173.01 147.46	30.88	0.71 - 1.04
IV		13.16	22.41 26.36	163.48 160.43	—	- 0.23 - 0.57 - 1.01

der Cyanursäure [6, 7], konnte andererseits die Bildung von O-Silylderivaten nachgewiesen werden.

Im Lichte dieser Ergebnisse war es daher von Interesse, sowohl die Zusammensetzung (Silylierungsgrad) der durch Reaktion von Hexamethyldisilazan mit Urazol, 4-Methylurazol und 4-Methyldithiourazol erhältlichen Trimethylsilyl-derivate wie auch deren Strukturen zu ermitteln. Die elementaranalytischen Untersuchungen (s. Exp. Teil) zeigen, daß in allen Fällen persilylierte Verbindungen erhalten werden. Die aus den ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-Messungen erhaltenen Daten beweisen eindeutig das Vorliegen der in Tabelle 1 angeführten Molekülstrukturen, wobei die beobachteten ^{29}Si -Verschiebungen für die O— SiMe_3 - bzw. N— SiMe_3 -Gruppierungen sehr gut mit bekannten Daten vergleichbarer Verbindungen (N-Trimethylsilylsuccinimid $\delta^{29}\text{Si} = 13.36$ ppm [8] bzw. Tris-trimethylsilyl-cyanurat $\delta^{29}\text{Si} = 24.43$ ppm, eigene Messung, siehe Tabelle 1) übereinstimmen. Lediglich bei Verbindung **III** (Bis-trimethylsilyl-4-methyldithiourazol) konnte aufgrund der sehr nahe beieinanderliegenden ^{29}Si -Signale und des Fehlens von Vergleichsdaten nur eine vorläufige Zuordnung getroffen werden.

Experimenteller Teil

4-Methyldithiourazol wurde nach *Altland* und *Graham* [9] hergestellt, alle anderen Ausgangsmaterialien sind Handelsware. Die Silylierung der Urazole erfolgte nach der Methode von *Wittenburg* [4]. Die Urazole wurden in überschüssigem Hexamethyldisilazan (*HMDS*) unter Ausschluß von Feuchtigkeit so lange am Rückfluß erhitzt, bis eine klare Lösung entstand. Anschließend wurde das überschüssige *HMDS* im Vakuum entfernt und die entstandenen Trimethylsilylurazole durch fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt. Die Ausbeuten lagen bei über 95% d. Th.

Die Darstellung von Tris-trimethylsilyl-cyanurat (**I**) erfolgte nach *Nachbaur* et al. [7].

Bis-trimethylsilyl-4-methylurazol (**II**)

Farblose, feuchtigkeitsempfindliche Festsubstanz, Fp.: 53 °C.

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}_2$ (259.46). Ber. C 41.6 H 8.15.
Gef. C 41.9 H 7.8.

IR (CCl_4): 2960 w, 2910 vw, 1710 s, 1608 s, 1505 s, 1323 m, 1255 s, 1235 w, 928 m, 850 vs.

Bis-trimethylsilyl-4-methyldithiourazol (**III**)

Farblose, feuchtigkeitsempfindliche Festsubstanz (in der Kälte unter Lichtausschluß mehrere Monate haltbar), Fp.: 64.1 °C.

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}_2\text{Si}_2$ (291.58). Ber. C 37.04 H 7.26.
Gef. C 38.5 H 6.2.

IR (CCl_4): 2960 m, 2900 w, 1500 m, 1430 vw, 1380 s, 1337 s, 1294 m, 1252 s, 1207 m, 1128 m, 1045 m, 940 w, 850 vs.

Tris-trimethylsilyl-urazol (IV)

Farblose, feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit. Dichte $d^{20} = 0.957$; $Kp_{.735}$: 251 °C.

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}_3$ (317.6). Ber. C 41.56 H 8.56.
Gef. C 41.2 H 8.1.

IR (CCl_4): 2960 m, 2905 w, 1700 vw, 1590 w, 1557 s, 1530 s, 1435 s, 1330 s, 1255 s, 1182 m, 1110 w, 1050 w, 915 s, 877 s, 850 vs.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-580B-Spektrometer aufgenommen. Die ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-WH-90-FT-Spektrometer aufgenommen. Die Meßfrequenzen betragen bei einem Feld von 2.11 Tesla für ^{29}Si 17.88 MHz und für ^{13}C 22.63 MHz. Locksubstanz: C_6D_6 . Als Standardsubstanz wurde *TMS* (extern) und als Relaxationsreagens $\text{Cr}(\text{aac})_3$ verwendet. Die Substanzen wurden als Lösungen in CDCl_3 in 10 mm-Röhrchen gemessen, wobei die Meßfehler als $< \pm 0.05$ ppm geschätzt werden. Die ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-Signale sind bei der Meßtemperatur (20 °C) nicht aufgespalten. Ein negatives Vorzeichen entspricht einer Verschiebung feldaufwärts.

Dank

Die Autoren danken Herrn Dipl.-Ing. *F. Schrank*, Institut für Anorganische Chemie, TU Graz, für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Literatur

- [1] *Witkowski JT, Robins RK* (1970) *J Org Chem* 35: 2635
- [2] *Janzen AF, Kramer EA* (1971) *Can J Chem* 49: 1011
- [3] *Janzen AF, Kramer EA* (1971) *Can J Chem* 49: 3456
- [4] *Wittenburg E* (1964) *Z Chem* 4: 303
- [5] *Wittenburg E* (1966) *Chem Ber* 99: 2380
- [6] *Dergunov YuI, Vostokov IA, Gordetsov AS, Gal'perin VA* (1976) *Zh Obshch Khim* 46: 1573
- [7] *Nachbaur E, Kosmus W, Krannich HJ, Sundermeyer W* (1978) *Monatsh Chem* 109: 1211
- [8] *Heinz B, Marsmann HC, Niemann U* (1977) *Z Naturforsch* 32b: 163
- [9] *Altland HW, Graham PA* (1978) *J Heterocyclic Chem* 15: 377