

SILYLCARBODIIMIDE DURCH SILYLIERUNG VON ORGANILCYANAMIDEN

I. RUPPERT

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn, BRD

(Received in Germany 27 March 1977; received in UK for publication 25 April 1977)

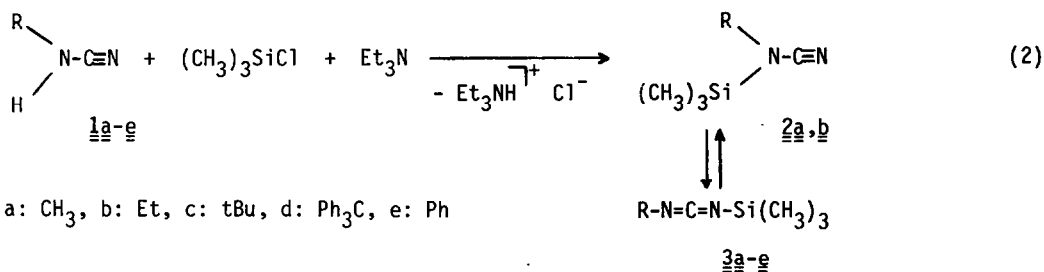
Während di-organylierte Cyanamide bzw. ihre korrespondierenden Carbodiimide in einer durch das jeweilige Syntheseverfahren festgelegten Strukturform vorliegen, kann für die mono-substituierten Vertreter ein Gleichgewicht zwischen beiden Konstitutionsisomeren diskutiert werden.



Mit einer derartigen, der eigentlichen Alkylierung vorgelagerten Tautomerie, wird z.B. auch der präparative Befund erklärt, daß Monotriethylcyanamid (Id) mit Triethylchlorid nicht zum erwarteten Cyanamid sondern zum umgelagerten Carbodiimid kondensiert¹⁾.

Die ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung der Ausgangsverbindungen Ia-e läßt jedoch nur das für die Cyanamid-Form struktursignifikante Spektrum erkennen (s.Tab.). Insbesondere muß das charakteristische Signal im Bereich von -113 bis -119 ppm dem Aminocyanid-Kohlenstoff zugeordnet werden²⁾.

Während das ¹³C-Experiment demnach einen Carbodiimid-Anteil in Lösung ausschließt³⁾, favorisiert die zusätzliche Einführung einer Silylgruppe nach Gl.(2) gerade die Bildung dieses Isomeren.



Hierzu werden die in einer Tieftemperatursynthese frisch dargestellten Rohprodukte an 1a bzw. b⁴⁾ mit einem Moläquivalent Triethylamin in Ether gelöst und die stöchiometrische Menge Trimethylchlorosilan bei einer Reaktionstemperatur unterhalb -20°C zugetropft. Die thermisch beständigeren Cyanamide 1c-e⁶⁾ werden analog bei Raumtemp. umgesetzt. Nach Abtrennung des Hydrochlorids lassen sich 3a-c sowie e durch Vakuumdestillation (Sdpp.: 3a: $36^{\circ}\text{C}/14$ Torr, 3b: $47^{\circ}\text{C}/14$ Torr, 3c: $53^{\circ}\text{C}/14$ Torr, 3e: $55^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr), 3d durch Umkristallisation aus wenig kaltem n-Pentan (Schmp. 56°C) analysenrein isolieren.

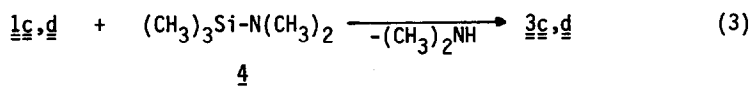
Anall.: 2a/3a: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Si}$ (128.3) C 46.83 H 9.43 N 21.84; Gef. C 46.82 H 9.48 N 21.72 (Mol.-Masse 112, kryoskopisch in Bz.), Ausb. 55%;

2b/3b: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Si}$ (142.3) C 50.65 H 9.92 N 19.69; Gef. C 50.67 H 10.02 N 19.78 (Mol.-Masse 146, Bz.), Ausb. 68%;

3d: Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}$ (356.5) C 77.48 H 6.78 N 7.86; Gef. C 77.46 H 6.95 N 7.84 (Mol.-Masse 349, Bz.), Ausb. 92%;

3c:⁷⁾ (Ausb. 76%) und 3e⁸⁾ (Ausb. 31%) wurden durch Vergleich mit authentischen Substanzproben identifiziert.

Mit Trimethylsilyldimethylamin (4) als alternativem Silylierungsreagenz werden nur für 1c (Ausb. 59%) und d (Ausb. 95%) brauchbare Ergebnisse erzielt.



Die Einwirkung auf 1a bzw. b liefert Substanzmischungen, in denen neben der Trimerenbildung⁴⁾ vor allem Additionsprodukte aus Substrat und Silylamin nachgewiesen wurden.

3c-e und frisch destillierte Proben von 3a bzw. b zeigen nur die für Silylcarbodiimide spezifischen und weitgehend lagekonstanten NMR-Resonanzen, beispielsweise eine chem. Verschiebung um -130 ppm für das mittlere ^{13}C -Atom⁹⁾.

Für 3a und b beobachtet man jedoch bei Lagerung in Substanz, weitaus schneller in CDCl_3 -Verdünnung, eine Verdopplung sämtlicher ^{13}C -Signale mit einem neuen Singulett im für Cyanamide charakteristischen Verschiebungsbereich (s. Tab.). Erneute Destillation ergibt wiederum die reinen Carbodiimide 3a und b.

Diese spektroskopischen Befunde beweisen erstmals eine silatrophe Umlagerung zu den korrespondierenden Organylsilylcyanamiden 2a und b unter Ausbildung eines Carbodiimid/Cyanamid-Gleichgewichtes nach Gl. (2). Daß sowohl für das tert. Butyl-(3c) und Trityl-(3d) als auch für das

Phenylderivat (3e) nur das Carbodiimid-Isomer zu beachten ist, läßt sich mit einer ungünstigen Anhäufung sperriger Substituenten am Cyanamid-Stickstoff im hypothetischen 2c-e erklären.

Neben der Chlorcyanolyse primärer Silylamine¹⁰⁾ ermöglicht die beschriebene Synthesemethode einen leichten Zugang zur Substanzklasse der monosilylierten und damit kondensationsfähigen Carbodiimide.

Herrn Prof.Dr.R.Appel danke ich für die freundliche Förderung dieser Arbeit.

Tab. ¹³C-NMR-spektroskopischer Vergleich der Organylcyanamide mit den dargestellten Silylcarbodiimiden/Cyanamiden ^[a]

	<u>1a</u> ^[b]	<u>1b</u> ^[b]	<u>1c</u>	<u>1d</u>	<u>1e</u>	<u>2a</u> ^[c]	<u>2b</u> ^[c]	<u>3a</u>	<u>3b</u>	<u>3c</u>	<u>3d</u>	<u>3e</u>
Si- <u>CH</u> ₃						+1.9	+1.4	-0.9	-0.8	-0.8	-0.6	-0.8
C- <u>CH</u> ₃		-15.0	-29.1				-15.1		-17.3	-31.8		
N- <u>CR</u> ₃	-32.1	-40.5	-53.0	-71.9		-34.4	-42.2	-31.1	-40.2	-54.3	-73.0	
N- <u>C≡N</u>	-118.9	-117.8	-115.9	-115.2	-112.5	-118.1	-117.0					
N= <u>C=N</u> ^[d]								-130.3	-131.3	-130.7	-130.4	-128.3
Ph- <u>C</u> ¹				-143.4	-137.6						-146.6	-141.1
<u>C</u> ² ^[e]				-128.4	-115.6						-126.9	-123.1
<u>C</u> ³ ^[e]				-128.6	-129.7						-127.8	-129.3
<u>C</u> ⁴				-128.0	-123.5						-128.3	-123.2

^[a] Die ¹³C {¹H}-PFT-Spektren wurden in ca. 50%-iger CDCl₃-Lösung gegen TMS int. aufgenommen; bezogen auf diesen Standard gelten für Tieffeld-Verschiebungen (Entschirmung) allgemein negative Vorzeichen.

^[b] Tieftemperaturaufnahme bei ca. -20°C

^[c] Verschiebungsdaten können nur im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Silylcarbodiimid ermittelt werden.

^[d] Im Gegensatz zum ¹³C-Signal des entsprechenden Cyanamids jeweils stark verbreitert.

^[e] Die C²- und C³-Kohlenstoffatome des Phenylrestes wurden nur versuchsweise zugeordnet.

Literatur und Anmerkungen:

- 1) H.Bredereck und E.Reif, Chem.Ber. 81, 426 (1948).
- 2) Vergleichsweise zeigt der Cyanamid-Kohlenstoff analoger, authentischer Vertreter dieser Substanzklasse folgende Verschiebungswerte: $\text{H}_2\text{N-CN}$: -116.7 ppm ($\text{Et}_2\text{O-d}_{10}$); $\text{Et}_2\text{N-CN}$: -117.3 ppm, $\text{Ph}_2\text{N-CN}$: -112.4 ppm (beide in CDCl_3 gegen TMS int.).
- 3) Folglich sollten NH-funktionelle Carbodiimide nicht existent sein, sondern - wie der unsubstituierte Grundkörper - nur als Cyanamid-Tautomere vorliegen. Die von den Autoren¹⁾ für 1d vorgeschlagene Struktur eines monotriallylierten Carbodiimids trifft nach unseren $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopischen Befunden nicht zu.
- 4) Die aus primärem Amin und Bromcyan synthetisierten Cyanamide 1a und 1b sind in Substanz nur bei tiefen Temp. monomer haltbar, bei Raumtemp. trimerisieren sie schon nach kurzer Zeit zu den entsprechenden Trialkylisomelaminen⁵⁾; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $[\text{N}(\text{CH}_3)\text{-C}(\text{NH})]_3$: -31.4 (CH_3), -148.5 ppm (C=N); $[\text{N}(\text{Et})\text{-C}(\text{NH})]_3$: -11.9 (CH_3), -39.2 (CH_2), -146.6 ppm (C=N).
- 5) R.Kitawaki und K.Sugino, J.Org.Chem. 25, 1043 (1960).
- 6) Darstellung von 1c nach Rohm und Haas Co (Erf. N.M.Bortnick), Amer.Pat. 2606923 (12.Aug. 1952), C.A. 47, 5432 (1953), von 1d nach Lit.1) und von 1e nach R.Stolle und F.Henke-Stark, J.Prakt.Chem. 124, 261 (1930).
- 7) a) I.Matsuda, K.Itoh und Y.Ishii, J.Organomet.Chem. 69, 353 (1974); b) I.Ruppert, V.Bastian und R.Appel, Chem.Ber. 108, 2329 (1975).
- 8) K.Itoh, M.Okamura und Y.Ishii, J.Organomet.Chem. 65, 327 (1974).
- 9) Aufgrund gesondert durchgeführter $^{13}\text{C-NMR}$ -Messungen an authentischen Substanzproben kommen dem Carbodiimid-Kohlenstoff folgende Verschiebungen zu: $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCN-Si}(\text{CH}_3)_3$: -124.5, tBu-NCN-Ph : -136.1, Ph-NCN-Ph : 135.1 ppm (CDCl_3).
- 10) I.Ruppert, Angew.Chem. im Druck.