

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

DARSTELLUNG OFFENKETTIGER N-ALKYL- ODER N-ARYL-N-TRIMETHYLSILYLTHIONURETHANE UND ARYL- ODER ALKYL-AZANBIS [THIONCARBONSÄURE-O-ARYLESTER]

Wolfgang Walter^a; Mustafa Akram^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, Hamburg

To cite this Article Walter, Wolfgang and Akram, Mustafa(1985) 'DARSTELLUNG OFFENKETTIGER N-ALKYL- ODER N-ARYL-N-TRIMETHYLSILYLTHIONURETHANE UND ARYL- ODER ALKYL-AZANBIS [THIONCARBONSÄURE-O-ARYLESTER]', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 21: 3, 291 — 300

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508077671

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508077671>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

DARSTELLUNG OFFENKETTIGER N-ALKYL- ODER N-ARYL-N-TRIMETHYLSILYLTHIONURETHANE UND ARYL- ODER ALKYL-AZANBIS [THIONCARBONSÄURE-O-ARYLESTER]

WOLFGANG WALTER* und MUSTAFA AKRAM

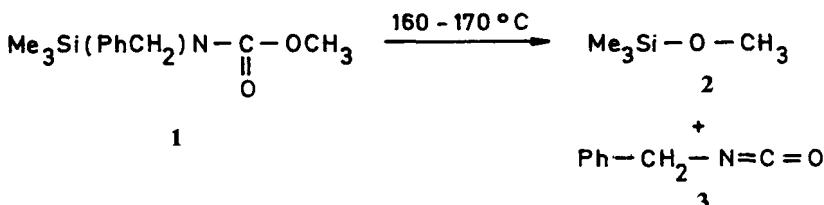
*Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D 2000 Hamburg 13*

(Received July 30, 1984)

On the reaction of thiourethane with chlorotrimethylsilane or other silylation agents a mixture of isothiocyanate and aryltrimethylsilylether is obtained. On the other hand alkyl or aryl-bis(trimethylsilyl)amines react with chlorothionoformates to give the new *N*-alkyl or *N*-aryl-*N*-trimethylsilylthionurethanes, the constitution of which is established by IR- and NMR-spectroscopic observations. The aryl- and alkyl-azanbis [thioncarbonsäure-*O*-arylester] occurring as byproducts during the synthesis of the *N*-trimethylsilylthionurethanes are converted to the main product by changing the reaction mixture.

Die Umsetzung von Thionurethan mit Chlortrimethylsilan oder anderen Silylierungsmitteln liefert ein Gemisch von Isothiocyanat und Aryltrimethylsilylether. Dagegen erhält man durch Reaktion von Alkyl- oder Aryl-bis(trimethylsilyl)aminen mit Chlorthioameisensäureestern die neuen *N*-Alkyl- oder *N*-Aryl-*N*-trimethylsilylthionurethane, deren Konstitution durch IR- und NMR-spektroskopische Beobachtungen gesichert ist. Die bei der Darstellung der *N*-Trimethylsilylthionurethane als Nebenprodukte entstehenden Aryl- und Alkyl-azanbis [thioncarbonsäure-*O*-arylester] können durch Variation des Reaktionsgemisches zum Hauptprodukt gemacht werden.

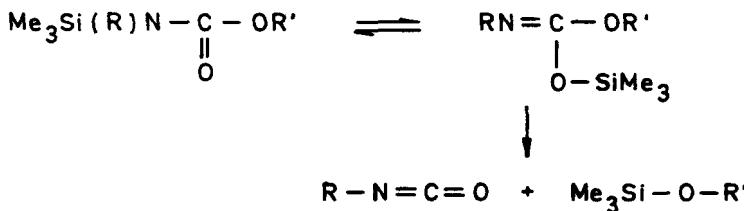
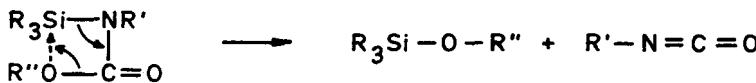
N-Trimethylsilylurethane lassen sich aus den Urethanen und Chlortrimethylsilan in Gegenwart von Triethylamin darstellen.¹⁻⁴ Siliziumorganische Verbindungen, die in der β -Stellung eine funktionelle Gruppe enthalten, unterliegen bei Einwirkung eines geeigneten Reagenzes oder beim Erhitzen einer sogenannten β -Eliminierung. Analoge Eigenschaften sind auch bei den Silylurethanen zu beobachten. So beobachteten russische Autoren⁵ die Zersetzung von *N*-Trimethylsilyl-*N*-benzyl-*O*-methylurethan **1** bei einer Temperatur von 160-170°C, wobei Benzylisocyanat und Trimethylsilylmethylether gebildet werden.



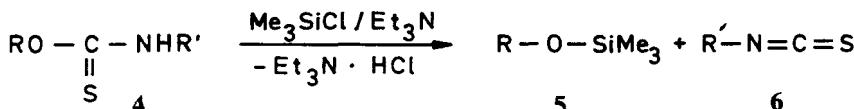
Die β -Eliminierung von Silylurethanen kann für präparative Zwecke angewandt werden.⁶ Im Gegensatz zu der Pyrolysereaktion von Urethanen, die bekanntlich Isocyanat und Alkohol liefert, ist sie nicht reversibel.

*Author to whom all correspondence should be addressed.

Der Mechanismus der β -Eliminierungsreaktion wird durch einen Vierzentren-Übergangskomplex von Silylurethan mit nachfolgendem intramolekularen Silylaustausch erklärt.⁷ Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß der Mechanismus dieser Reaktion über eine Isomerisierung der *N*-Silylurethane zu den entsprechenden *O*-Silylisomeren verläuft.

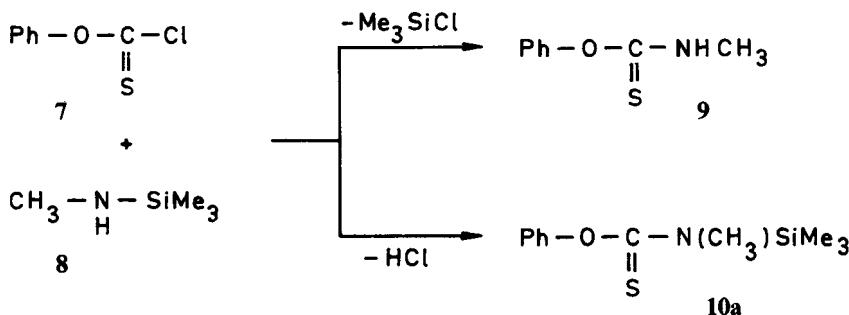


Wir haben Thionurethane mit unterschiedlichen Substituenten am Sauerstoff und Stickstoff mit Chlortrimethylsilan umgesetzt. Dabei ergab sich, daß unabhängig von den Reaktionsbedingungen und der Größe des Substituenten nicht das Silylthionurethan sondern ein Gemisch von Silylether und Isothiocyanat entstand.

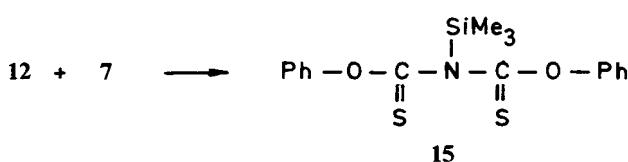
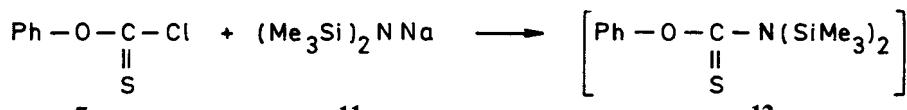


Während die *O*-Arylthionurethane beim Silylierungsversuch schon bei -30°C gespalten werden, blieben die *O*-Alkylthionurethane bei dieser Temperatur noch ungespalten. Bei Raumtemperatur traten jedoch die Zersetzungsprodukte auf. Die Umsetzung von Thionurethanen mit Chlortrimethylsilan nach vorangehender Metallierung führte zu dem gleichen Ergebnis. Als weitere Silylierungsmittel wurden Hexamethyldisilazan und Bis(trimethylsilyl)acetamid eingesetzt. Man erhält dabei ebenfalls die entsprechenden Silylether und Isothiocyanate.

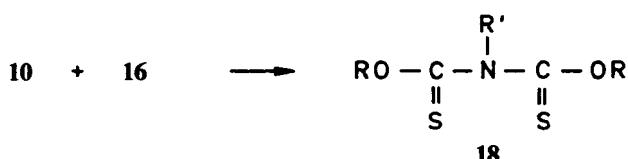
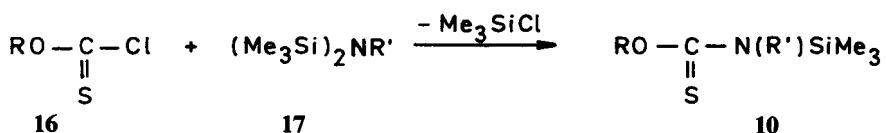
Die Reaktion von Monotrimethylsilylamin und Chlorthioameisensäureester ergibt hauptsächlich das nicht silylierte Thionurethan. Das heißt, nicht die N—H Bindung, sondern die N—Si Bindung des Silylamins ist an der Reaktion beteiligt. Aus der Umsetzung von Chlorthioameisensäurephenylester **7** und *N*-Trimethylsilylmethylamin **8** wird ein Gemisch von Thionurethan **9** und *N*-Silylthionurethan **10a** im Verhältnis von 10:1 erhalten. Eine Trennung dieses Produktengemisches erwies sich als schwierig, denn das feuchtigkeitsempfindliche *N*-Silylthionurethan erlaubt nicht jedes günstige Trennverfahren. Wichtig ist, daß bei dieser Umsetzung im IR-Spektrum keine Isothiocyanatbande auftritt. Analoge Ergebnisse erhält man auch bei der Umsetzung von *N*-Trimethylsilylarylaminen mit Chlorthioameisensäureestern.



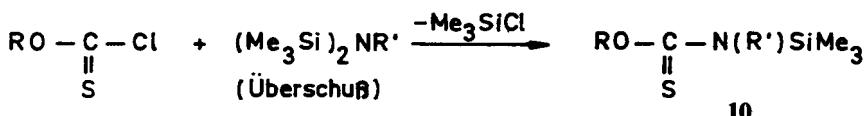
Bei der Reaktion zwischen Chlorthioameisensäurephenylester **7** und Bis(trimethylsilyl)natriumamid unter Abspaltung von NaCl ergab sich ein erster Hinweis auf die Entstehung des Silylthionurethans **12**. Im ^1H -NMR-Spektrum traten drei Silylsignale auf und das IR-Spektrum zeigte eine Isothiocyanatbande. Das Silylthionurethan spaltet sich also in den Silylether **13** und das Silylisothiocyanat **14**. Die Bildung von Trimethylsilylazanbis[thioncarbonsäure-*O*-phenylester] **15** aus der Reaktion zwischen dem Silylthionurethan **12** und überschüssigem Ester **7** ist hier jedoch nicht auszuschließen. Auf die Synthese ähnlicher Verbindungen wird zum Schluß näher eingegangen.



Äquimolare Mengen von Chlorthioameisensäureylester und Alkyl- oder Aryl-bis(trimethylsilyl)amin reagieren miteinander zu einem Gemisch von Trimethylsilylthionurethan **10** und Alkyl- oder Arylazan-bis [thioncarbonsäure-*O*-arylester] **18**. Tropft man zu einem Überschuß von Alkyl- oder Aryl-bis(trimethylsilyl)amin bei 25°C sehr langsam Chlorthioameisensäureester und läßt man nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels das Reaktionsprodukt 24 Stunden bei -5°C stehen, so erhält man weiße Kristalle, die aus Pentan umkristallisiert, sich als das entsprechende *N*-Trimethylsilylthionurethan **10** erweisen.



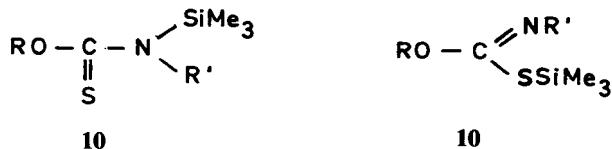
(R' vgl. Tab. 1)



Bei einigen Vertretern der neuen Substanzklasse erfolgt die Kristallisation erst nach mehreren Tagen. Es ist notwendig, von Zeit zu Zeit das gebildete Khlortrimethylsilan abzudestillieren. Eine Beschleunigung der Reaktion durch Erhitzen oder durch Säurekatalyse, wie sie bei manchen sauerstoffanalogen Verbindungen erfolgreich angewandt wurde,⁸ führt zu Zersetzungprodukten.

Strukturuntersuchungen an Trimethylsilylthionurethanen

Bei der Untersuchung der silylierten Thionurethane stellt sich zuerst die Frage nach dem Verknüpfungsort der Trimethylsilylgruppe. Theoretisch sind für die Silylthionurethane die zwei folgenden Konstitutionen denkbar:



Aus den IR-Spektren der Verbindungen war bereits zu erkennen, welche der beiden Konstitutionen vorliegt. Der C=N-Valenzschwingungsbereich für 10' liegt zwischen 1600 und 1650 cm^{-1} .⁹ Die IR-Spektren der dargestellten Silylthionurethane zeigen aber in keinem Fall eine Absorption in diesem Bereich. Daraus ergibt sich, daß die Trimethylsilylgruppe des Silylthionurethans mit dem Stickstoff und nicht mit dem Schwefel verbunden ist. Die Lage der vorwiegend auf die C=N-Valenzschwingung der $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ Gruppe zurückzuführenden "Thioamid-B-Bande" der Silylthionurethane ändert sich bei konstanten N-Substituenten mit der

TABELLE I
Ausbeuten der dargestellten Silylthionurethane $\text{RO}-\text{C}(\text{S})-\text{N}(\text{R}')\text{SiMe}_3$

Nr.	R	R'	Ausb. (% der Th.)
10a	Phenyl	Methyl	72
10b	<i>p</i> -Methylphenyl	Methyl	69
10c	<i>o</i> -Methylphenyl	Methyl	65
10d	2,6-Dimethylphenyl	Methyl	73
10e	<i>o</i> -Ethylphenyl	Methyl	64
10f	<i>o</i> -Chlorphenyl	Methyl	61
10g	Phenyl	Phenyl	59
10h	<i>p</i> -Methylphenyl	Phenyl	59
10i	Phenyl	<i>p</i> -Methoxyphenyl	24

TABELLE II
C—N Valenzschwingung der Silylthionurethane

Nr.	$\nu_{\text{C}-\text{N}}$ (cm $^{-1}$)	Nr.	$\nu_{\text{C}-\text{N}}$ (cm $^{-1}$)	Nr.	$\nu_{\text{C}-\text{N}}$ (cm $^{-1}$)
10a	1449	10d	1451	10g	1438
10b	1447	10e	1450	10h	1440
10c	1448	10f	1440	10i	1421

Änderung der Substituenten an der *O*-Seite kaum. Eine Bandenverschiebung beobachtet man erst bei Substituentenänderung an der *N*-Seite.

Die C—N Valenzschwingung tritt bei den nichtsilylierten Thionurethanen und Dithiourethanen im Bereich von 1490–1550 cm $^{-1}$ auf.^{10,11} D.h., bei den Trimethylsilylderivaten der Thionurethane tritt eine deutliche bathochrome Verschiebung der Bande auf. Diese Tatsache lässt sich durch (d π —p π)-Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff und Silicium erklären. Der partielle Doppelbindungscharakter zwischen Stickstoff und Thiocarbonylkohlenstoff wird durch diese Wechselwirkung geringer. Dies bedeutet eine Schwächung der C—N Bindung und demzufolge eine Verschiebung der Absorption zu größeren Wellenlängen.

In den $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Verbindungen 10a bis 10f, die am Stickstoff neben der Trimethylsilylgruppe eine Methylgruppe enthalten, beobachtet man das Signal der Methylprotonen der Trimethylsilylgruppe zwischen 0.40 und 0.43 ppm. Dagegen ist das Silylsignal der Verbindungen 10g–10i, bei denen der Stickstoff neben der Trimethylsilylgruppe einen Aromaten als Substituenten trägt, um etwa 0.35 ppm zum höheren Feld verschoben. Diese starke Hochfeldverschiebung der Me_3Si -Resonanzen bei den *N*-Aryl-trimethylsilyl-*O*-aryltionurethanen ist darauf zurückzuführen, daß die Trimethylsilylprotonen der Verbindungen in den Anisotropiebereich des Phenylringes gelangen und dadurch zu höherem Feld verschoben werden. Ähnliche Hochfeldverschiebungen bis zu negativen δ -Werten der Me_3Si -Resonanzen beobachtet man bei den Silylderivaten der Thiobenzamide¹² oder auch bei dem 4-Phenyl-3-trimethylsilylmethylcyclohexanon;¹³ beide Beobachtungen werden mit dem Anisotropieeffekt der Aromaten gedeutet.

TABELLE III

¹³C-NMR-spektroskopische Daten einiger Silylthionurethane: δ -Werte in ppm gegen TMS

Nr.	δ -C=S	δ -N-C	δ -N-Si-C
10a	194.29	37.56	0.52
10c	193.86	37.80	0.74
10d	193.15	38.22	1.02

In den ¹H-NMR Spektren der tertiären *N*-Trimethylsilylthioamide findet man, auch ohne Kühlung, Signalverdoppelungen oder Koaleszenzverbreiterungen von Signalen, die eindeutig auf behinderte Rotation um die partielle CN-Doppelbindung zurückzuführen sind.¹² Demgegenüber beobachtet man bei den ¹H-NMR Spektren der Trimethylsilylthionurethane keine Aufspaltung der Signale. Die Verbindung 10a zeigt z.B. bei einer Temperatur von -97°C keine Verdoppelung der Resonanzsignale. Die Rotationsbarriere liegt also sehr niedrig. Aufgrund der IR-spektroskopischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß die Trimethylsilylderivate der Thionurethane ausschließlich als *N*-Trimethylsilylverbindungen vorliegen. Durch ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen wird dies bestätigt. In den ¹³C-NMR Spektren der Trimethylsilylthionurethane tritt bei etwa 195 ppm ein Signal auf, das eindeutig der Resonanz eines Thiocarbonylkohlenstoffatoms entspricht. Dagegen beträgt die chemische Verschiebung der Imidkohlenstoffatome in den ¹³C-NMR-Spektren von *S*-Trimethylsilylthioimidsäureestern 140–160 ppm und unterscheidet sich damit eindeutig von der Lage der Thiocarbonylkohlenstoffresonanzen.¹⁴

Im Gegensatz zu den Silylamiden und -thioamiden, die im ²⁹Si-Spektrum aufgrund höherer Rotationsbarrieren bzw. N—S/O-Silyltautomerie zu ²⁹Si-Werten der verschiedenen Konformation bzw. Konfiguration führen, findet man in den ²⁹Si-Spektren von silylierten Thionurethanen immer nur ein Signal für die Trimethylsilylgruppe. Die Signalverbreiterungen in den Spektren, die auf das Quadrupolmoment des Stickstoffs zurückzuführen sind, bestätigen weiter, daß die Trimethylsilylgruppe in diesen Molekülen an den Stickstoff gebunden ist.

Alkyl- oder Aryl-azanbis[thioncarbonsäure-O-arylester]

Die Bildung von Alkyl- oder Aryl-azanbis[thioncarbonsäure-O-arylester] **18** wurde bereits als Nebenprodukt bei der Synthese der Trimethylsilylthionurethane erwähnt. Es ist jedoch möglich, durch veränderte Molverhältnisse der Ausgangsprodukte und Reaktionsbedingungen eine gezielte Synthese dieser Verbindungen zu erreichen. Die Darstellung der sauerstoffanologen Verbindungsklasse wurde von verschiedenen Autoren beschrieben.^{15–18} Dabei werden unterschiedliche Nomenklaturen verwendet.

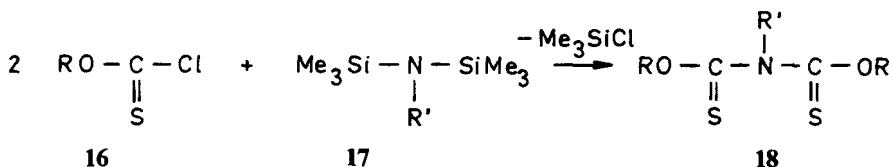
Zur Synthese der Alkyl- oder Aryl-azanbis[thioncarbonsäure-O-arylester] * wurde Alkyl- oder Aryl-bis(trimethylsilyl)amin bei Zimmertemperatur zur doppelten molaren Menge von Chlorthioameisensäureester zugetropft, nach weiterem Rühren wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Die säulenchromatographische Reinigung ergab stabile hell- bis dunkelgelbe Kristalle.

*Wir danken der Beilstein-Redaktion für den Vorschlag des hier benützten Namens.

TABELLE IV

Dargestellte Alkyl- bzw. Aryl-azanbis[thioncarbonsäure-*O*-arylester]R—O—C(S)—NR'—C(S)—O—R

Nr.	R	R'	Ausbeute (% der Th)
18a	Phenyl	Methyl	77
18b	<i>o</i> -Methylphenyl	Methyl	69
18c	2,6-Dimethylphenyl	Methyl	78
18d	<i>m</i> -Methoxyphenyl	Methyl	73
18e	<i>o</i> -Chlorphenyl	Methyl	63
18f	Phenyl	Ethyl	58
18g	<i>o</i> -Methylphenyl	Ethyl	74
18h	Phenyl	<i>p</i> -Methoxyphenyl	55



In den ¹H-NMR Spektren der Verbindungen 18a bis 18e, bei denen der Stickstoff eine Methylgruppe trägt, findet man eine deutliche Tieffeldverschiebung des Signals der Methylprotonen (zwischen 3.97 und 4.07 ppm). Vergleichsweise liegt die chemische Verschiebung der *N*-Methylprotonen im *N*-Methyl-*O*-phenylthionurethan bei 3.21 ppm, also bei deutlich höherem Feld als bei den Verbindungen 18. Die *N*-Methylprotonen von 18a bis 18e fallen in den Anisotropiebereich zweier benachbarter Thiocarbonylgruppen. Dadurch werden die Resonanzen der Methylprotonen nach tieferem Feld verschoben und die chemischen Verschiebungen erreichen Werte bis über 4 ppm. Entsprechend sind auch die Signale der Substituenten am Stickstoff in 18f und 18g nach tieferem Feld verschoben.

Chemische Verschiebungen um 4 ppm sind normalerweise für die Methylprotonen einer O—CH₃ Gruppe charakteristisch. Durch ¹³C-NMR spektroskopische Untersuchungen wurde jedoch die für 18 angegebene Konstitution bestätigt. Man findet im ¹³C-NMR Spektrum der Verbindung 18a nur ein Signal bei 190 ppm für die Thiocarbonylkohlenstoffatome. Weiterhin beobachtet man vier Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome bei 153.8; 129.5; 126.4 und 121.6 ppm. Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß die beiden Thiocarbonylkohlenstoffatome und die beiden Phenylgruppen im Molekül symmetrisch angeordnet sind und diese Anordnung ist nur in der für 18 angegebenen Konstitution gegeben.

EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren: Geräte PE 297 und PE 399 der Firma Perkin Elmer (NaCl-Küvetten, Schichtdicke 1.5 mm und 20 mm). ¹H-NMR-Spektren: Geräte Varian, T60, Varian NV 14 mit Temperatureinheit V 6040 und Bruker WH 270 (TMS als innerer Standard). ¹³C NMR-Spektren: Gerät Bruker WP 60. ²⁹Si-Spektren: Gerät Bruker WH 90 mit Multikernheit und Bruker-Frequenzsynthesizer (bei 72,143,000 Hz). Die Aufnahmen erfolgten unter Zusatz von ca. 0.1 mol% Cr(acac)₃ in CDCl₃ bei 15 sec Pulsabstand und 20

sec Pulsdauer. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf TMS, $\delta = 0$. Alle Arbeiten mit siliziumhaltigen Verbindungen wurden wegen der Hydrolyseempfindlichkeit unter nachgereinigtem und getrocknetem Stickstoff in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Aufbewahrung der Verbindungen erfolgte ebenfalls unter Schutzgas.*

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Silylierungsversuche der Thionurethane mit Chlortrimethylsilan. 20 mmol Thionurethan werden in 30 ml Ether, Tetrahydrofuran oder Dioxan (je nach Löslichkeit des Thionurethans) gelöst. Dazu tropft man unter Eiskühlung ein Gemisch von 23 mmol Triethylamin und 23 mmol Chlortrimethylsilan gelöst in 25 ml Ether. Dieses Silylierungsgemisch wird vorher von ausgefahlenem Triethylammoniumhydrochlorid befreit, um die Silylierungsreaktion besser beobachten zu können. Nach der Zugabe dieses Gemisches fällt Triethylaminhydrochlorid aus. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Es blieb in allen Fällen ein Öl zurück. Die Reaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen (-30 bis 30°C) durchgeführt. Die Reaktionsdauer wurde dabei von 30 Minuten bis 24 Stunden variiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Metallierung von Thionurethanen und anschließender Silylierung mit Chlortrimethylsilan. 20 mmol Thionurethan werden in 50 ml Ether gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (als 15%ige Lösung in Hexan) versetzt. Es kommt zur Bildung eines Niederschlags. Es wird noch eine Stunde gerührt und 23 mmol Chlortrimethylsilan in 20 ml Ether zugetropft. Nach 24stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung von Lithiumchlorid abfiltriert. Der feine Lithiumchlorid-Niederschlag lässt sich oft sehr schwer abfiltrieren. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das zurückgebliebene Öl spektroskopisch untersucht.

Umsetzung von Chlorthioameisensäurephenylester 7 mit Trimethylsilylmethylamin 8

Variante A. Zu einer Lösung von Trimethylsilylmethylamin (20 mmol) in 15 ml Ether werden 10 mmol Chlorthioameisensäurephenylester in 10 ml Ether unter Eiskühlung zugetropft. Nach dem Abfiltrieren des gebildeten Salzes werden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Das zurückgebliebene Festprodukt wird aus Pentan umkristallisiert.

Variante B. 10 mmol Trimethylsilylmethylamin und 10 mmol Triethylamin werden in 20 ml Ether gelöst. Dazu werden 10 mmol Chlorthioameisensäurephenylester in 10 ml Ether unter Eiskühlung zugetropft. Danach wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, die Lösung vom Salz abfiltriert. Das Rohprodukt wird aus Pentan umkristallisiert.

Umsetzung von Chlorthioameisensäurephenylester 7 mit Bis(trimethylsilyl)natriumamid. Zu 20 mmol Bis(trimethylsilyl)natriumamid in 30 ml Ether werden 20 mmol Chlorthioameisensäurephenylester in 20 ml Ether bei -30°C zugetropft. Nach einer Stunde wird die Kühlung entfernt und die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Es fällt ein Niederschlag von NaCl aus. Nach dem Abfiltrieren wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt spektroskopisch untersucht.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der *N*-Trimethylsilylthionurethane 10a bis 10i.* 45 mmol Bistrimethylsilylamin werden in 25 ml Ether vorgelegt. Dazu werden bei Raumtemperatur 10 mmol Chlorthioameisensäureester in 15 ml Ether innerhalb von zwei Stunden zugetropft. Danach wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel abdestilliert. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei -5°C stehengelassen. Von Zeit zu Zeit wird das gebildete Trimethylchlorsilan abdestilliert. Man erhält nach 24–48 Stunden farblose Kristalle, die aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert werden.

N-Trimethylsilyl-*N*-methyl-*O*-phenyl-thionurethan (10a). Ausbeute: 72%. Schmp. 78.5°C (farblos, aus Pentan). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.43 (s; CH_3-Si); 3.23 (s; $\text{N}-\text{CH}_3$); 6.86–7.36 (m; $\text{Ar}-\text{H}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 194.29 ($\text{C}=\text{S}$); 37.56 ($\text{N}-\text{CH}_3$); 0.52 (CH_3-Si). MS, 70 eV, m/e (%): 239.2 (m^+ ; 0.7); 166 (m^+-SiMe_3 ; 2.9); 151 ($\text{m}^+-\text{SiMe}_3-\text{CH}_3$; 15.6). $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): 15.24 ($\text{N}-\text{Si}$). $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NOSSi}$ (239.41) Ber. C, 55.19; H, 7.16; N, 5.85; S, 13.39. Gef. C, 54.91; H, 6.97; N, 5.57; S, 13.30.

N-Trimethylsilyl-*N*-methyl-*O*-(4-methylphenyl)-thionurethan (10b). Ausbeute: 69%. Schmp. 89°C (farblos, aus Pentan). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.40 (s; $\text{Si}-\text{CH}_3$); 2.37 (s; $\text{Ar}-\text{CH}_3$); 3.20 (s; $\text{N}-\text{CH}_3$); 6.8–7.3

*Herrn Prof. Dr. U. Klingebiel, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, möchten wir für die Aufnahme der $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren herzlich danken.

(AB; Ar—H). MS, 70 eV; m/e (%): 253.3 (m⁺; 0.12); 181 (m⁺—SiMe₃; 1.4) 166.1 (m⁺—SiMe₃—CH₃; 2.5); 73 (+SiMe₃; 100). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): 15.11 (N—Si). C₁₂H₁₉NOSSi (253.44) Ber. C, 56.87; H, 7.56; N, 5.53; S, 12.65. Gef. C, 56.55; H, 7.25; N, 5.54; S, 12.79.

N-Trimethylsilyl-*N*-methyl-*O*-(2-methylphenyl)-thionurethan (**10c**). Ausbeute: 65%. Schmp. 73°C (farblos, aus Hexan). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.43 (s; Si—CH₃); 2.20 (s; Ar—CH₃); 3.31 (s; N—CH₃); 7.1 (m; Ar—H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 193.86 (C=S), 37.80 (N—CH₃); 16.43 (Ar—CH₃); 0.74 (CH₃—Si). C₁₂H₁₉NOSSi (253.44) Ber. C, 56.87; H, 7.56; N, 5.53; S, 12.65. Gef. C, 56.72; H, 7.50; N, 5.59; S, 12.73.

N-Trimethylsilyl-*N*-methyl-*O*-(2,6-dimethylphenyl)-thionurethan (**10d**). Ausbeute: 73%. Schmp. 95.5°C (farblos, aus Hexan). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.42 (s; Si—CH₃); 2.17 (s; Ar—CH₃); 3.26 (s; N—CH₃); 7.07 (Ar—H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 193.7 (C=S), 38.2 (N—CH₃), 16.8 (Ar—CH₃). C₁₃H₂₁NOSSi (267.47) Ber. C, 58.38; H, 7.91; N, 5.24; S, 11.99. Gef. C, 58.46; H, 7.87; N, 5.28; S, 12.07.

N-Trimethylsilyl-*N*-methyl-*O*-(2-ethylphenyl)-thionurethan (**10e**). Ausbeute: 64%. Schmp. 51°C (farblos, aus Hexan). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.41 (s; Si—CH₃); 1.24 (t; J = 7 Hz; C—CH₃); 2.61 (q; J = 7 Hz; —CH₂—Ar); 6.74–7.24 (m, Ar—H). C₁₃H₂₁NOSSi (267.47) Ber. C, 58.38; H, 7.91; N, 5.24; S, 11.99. Gef. C, 57.35; H, 7.66; N, 5.32; S, 11.82.

N-Trimethylsilyl-*N*-methyl-*O*-(2-chlormethyl)-thionurethan (**10f**). C₁₁H₁₆ClNOSSi (273.86). Ausbeute: 61%. Schmp. 87°C (leicht Gelb, aus Pentan). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.42 (s; Si—CH₃); 3.24 (s; N—CH₃); 7.02–7.43 (m; Ar—H).

N-Trimethylsilyl-*N*,*O*-diphenyl-thionurethan (**10g**). C₁₆H₁₉NOSSi (301.49). Ausbeute: 59%. Schmp. 124°C (farblos, aus CH₂Cl₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.07 (s; Si—CH₃); 6.97–7.64 (m; Ar—H).

N-Trimethylsilyl-*N*-phenyl-*O*-(4-methylphenyl)-thionurethan (**10h**). C₁₇H₂₁NOSSi (315.51). Ausbeute: 59%. Schmp. 121°C (farblos, aus CH₂Cl₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.07 (s; Si—CH₃); 2.35 (s; Ar—CH₃); 6.73–7.49 (m; Ar—H).

N-Trimethylsilyl-*N*-*O*-(4-methoxyphenyl)-*O*-phenylthionurethan (**10i**). Ausbeute: 23%. Schmp. wegen Hydrolyseempfindlichkeit nicht bestimmt. C₁₇H₂₁NO₂SSi (331.51). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.06 (s; Si—CH₃); 3.76 (s; Ar—O—CH₃); 6.63–7.4 (m; Ar—H).

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Alkyl- oder Arylazan-bis[thioncarbonsäure-*O*-arylester] **18a**–**18h**.* Zu 20 mmol Chlorthioameisensäureester in 15 ml Ether oder *n*-Hexan werden 8 mmol Bis(trimethylsilyl)amin in 10 ml Ether bei Raumtemperatur zugetropft. Für die Bildung von **18e**–**18h** wird danach das Reaktionsgemisch drei Stunden erhitzt. Man röhrt weitere 24 Stunden, und nach Abfiltrieren des Lösungsmittels wird das Produkt durch Säulenchromatographie gereinigt.

*Methylazanbis[thioncarbonsäure-*O*-phenylester] (**18a**).* Ausbeute: 77%. Schmp. 99.5°C (Gelb, aus Hexan). ¹H-NMR (CDCl₃): 4.0 (s; N—CH₃); 7.1–7.7 (m; Ar—H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 191.01 (C=S); 44.54 (C—N). MS, 70 eV, m/e (%): 303.2 (m⁺; 11.9); 226 (m⁺—C₆H₅; 2.2); 210 (m⁺—C₆H₅O; 1.1); 137 (C₆H₅OCS⁺; 32). C₁₅H₁₃NO₂S₂ (303.40) Ber. C, 59.38; H, 4.32; N, 4.62; S, 21.14. Gef. C, 58.92; H, 4.21; N, 4.62; S, 20.92.

*Methylazanbis[thioncarbonsäure-*O*-(2-methylphenyl)ester] (**18b**).* Ausbeute: 69%. Schmp. 85°C (Gelb, aus Pentan). ¹H-NMR (CDCl₃): 2.26 (s; Ar—CH₃); 4.07 (s; N—CH₃); 7.0–7.37 (m; Ar—H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 189.9 (C=S); 44.99 (C—N) 16.21 (Ar—C). C₁₇H₁₇NO₂S₂ (331.46) Ber. C, 61.60; H, 5.17; N, 4.23; S, 19.35. Gef. C, 61.78; H, 5.22; N, 4.21; S, 20.06.

*Methylazanbis[thioncarbonsäure-*O*-(2,6-dimethylphenyl)ester] (**18c**).* Ausbeute: 78%. Schmp. 114°C (Gelb, aus Pentan). ¹H-NMR (CDCl₃): 2.16 (s; Ar—CH₃); 4.03 (s; N—CH₃); 6.9–7.18 (m; Ar—H). C₁₉H₂₁NO₂S₂ (359.51) Ber. C, 63.48; H, 5.89; N, 3.90; S, 17.84. Gef. C, 63.66; H, 6.01; N, 3.74; S, 17.32.

*Methylazanbis[thioncarbonsäure-*O*-(3-methoxyphenyl)ester] (**18d**).* Ausbeute: 73%. Schmp. 54.5°C (Gelb, aus Pentan). ¹H-NMR (CDCl₃): 3.78 (s; O—CH₃); 3.97 (s; N—CH₃); 6.63–6.96 u. 7.13–7.5 (m; Ar—H). C₁₇H₁₇NO₄S₂ (363.46) Ber. C, 56.18; H, 4.72; N, 3.85; S, 17.64. Gef. C, 56.37; H, 4.70; N, 3.84; S, 17.96.

*Methylazanbis[thioncarbonsäure-*O*-(2-chlorphenyl)ester] (**18e**).* Ausbeute: 63%. Schmp. 79.5°C (Gelb, aus Pentan). ¹H-NMR (CDCl₃): 4.05 (s; N—CH₃); 7.01–7.69 (m; Ar—H). C₁₅H₁₁Cl₂NO₂S₂ (372.29) Ber. C, 48.39; H, 2.98; N, 3.76; S, 17.22. Gef. C, 48.37; H, 2.86; N, 3.64; S, 17.38.

Ethylazanbis[thioncarbonsäure-O-phenylester] (18f). Ausbeute: 58%. Schmp. 84°C (Gelb, aus Pentan). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.42 (t, $\text{C}-\text{CH}_3$); 4.57 (q; $\text{N}-\text{CH}_2$); 7.01–7.41 (m; $\text{Ar}-\text{H}$). $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}_2$ (317.43) Ber. C, 60.54; H, 4.76; N, 4.41; S, 20.20. Gef. C, 59.94; H, 4.73; N, 4.46; S, 20.17.

Ethylazanbis[thioncarbonsäure-O-(2-methylphenyl)ester] (18g). Ausbeute: 74%. Schmp. 72°C (Gelb, aus Pentan). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.53 (t; $\text{C}-\text{CH}_3$); 2.28 (s; $\text{Ar}-\text{CH}_3$); 4.66 (q; $\text{N}-\text{CH}_2$); 7.0–7.42 (m; $\text{Ar}-\text{H}$). $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}_2$ (345.49) Ber. C, 62.58; H, 5.54; N, 4.05; S, 18.56. Gef. C, 62.63; H, 5.66; N, 3.97; S, 18.94.

4-Methoxyphenylazanbis[thioncarbonsäure-O-phenylester] (18h). Ausbeute: 55%. Schmp. 98°C (Gelb, aus Pentan). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.81 (s; $\text{Ar}-\text{OCH}_3$); 6.74–7.41 (m; $\text{Ar}-\text{H}$). $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}_2$ (395.50) Ber. C, 63.78; H, 4.33; N, 3.54; S, 16.21. Gef. C, 62.99; H, 4.31; N, 3.56; S, 15.86.

LITERATURVERZEICHNIS

1. L. Birkofe und P. Sommer, *J. Organometal. Chem.*, **35**, (1972) C15.
2. L. Birkofe und P. Sommer, *J. Organometal. Chem.*, **99**, (1975) C1.
3. N. Ya. Derkach und N. P. Smetankina, *Zhur. Obsch. Khim.*, **34**, 3613 (1964).
4. H. R. Kricheldorf, *Liebigs Ann. Chem.*, **1973**, 772.
5. V. F. Mironov, V. D. Sheludyakov, V. P. Kozyukov und G. D. Khatunsev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **181**, 115 (1968).
6. G. Greber und H. R. Kricheldorf, *Angew. Chem.*, **80**, 1028 (1968).
7. V. D. Sheludyakov, E. S. Rodionov und V. F. Mironov, *Zhur. Obsch. Khim.*, **44**, 1044 (1974).
8. V. D. Sheludyakov, E. S. Rodionov, G. D. Khatunsev und V. F. Mironov, *Zhur. Obsch. Khim.*, **42**, 367 (1972).
9. L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, S. 49, Chapman and Hall, London 1975.
10. C. N. R. Rao, R. Venkataraghavan und T. R. Kasturi, *Canad. J. Chem.*, **42**, 36 (1964).
11. A. T. Pilipenko und N. V. Mel'nikova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **14**, 236 (1969).
12. W. Walter, H.-W. Lüke und J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.*, **1975**, 1808.
13. B. L. Shapiro und T. W. Proulx, *Org. Magn. Resonance*, **8**, 40 (1976).
14. H.-W. Lüke, Dissertation, Hamburg 1979.
15. D. Stefanye, W. L. Howard und W. Beidler, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3663 (1955).
16. D. T. Elmore, J. R. Ogle, W. Fletcher und P. A. Toseland, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4458.
17. H. Eilingsfeld und H. Scheuermann, *Chem. Ber.*, **100**, 1874 (1967).
18. K. Dikore und E. Kuehle, *Chem. Abstr.*, **95**, P 168836 n, P 204004 a (1981); *Chem. Abstr.*, **97**, P 91920 s (1982); *Chem. Abstr.*, **98**, P 88960 v (1983).