

Über die Reaktion von $C(NMe_2)_4$ mit einigen Kohlendäurederivaten

About the Reaction of $C(NMe_2)_4$ with Some Derivatives of the Carbonic Acid

WOLFGANG PETZ

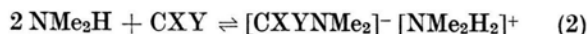
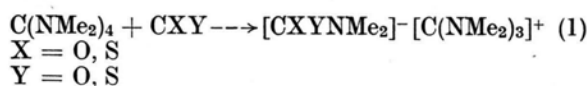
Fachbereich Chemie der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. **31b**, 1007-1008 [1976];
eingegangen am 16. März/12. April 1976)

N.N-Dimethylcarbamate, ^{13}C NMR,
Carbonic Acid Derivatives,
Hexamethylguanidinium Salts

The reaction of $C(NMe_2)_4$ with CO_2 , COS and CS_2 yields hexamethylguanidiniumsalts by transfer of a dimethylaminogroup to the carbonic acid derivate. 1H , ^{13}C and IR spectra of the salts are discussed.

Beim Studium von Reaktionen kombinierter Säure-Base-Systeme des Typs A-B mit Metallcarbonylen^{1,2} stießen wir im $C(NMe_2)_4$ auf ein weiteres interessantes Aminübertragungsreagenz. Das bisher nur sehr spärlich untersuchte Orthoamid der Kohlendäure³⁻⁵ wird in Gegenwart elektrophiler Carbonyle in ein Hexamethylguanidiniumkation und das vom Akzeptor übernommene Dimethylaminoanion gespalten. Da Metallcarbonyle gewisse Analogien zur CO- und mehr noch zur CS-Doppelbindung aufweisen, haben wir Reaktionen von $C(NMe_2)_4$ mit CO_2 , COS und CS_2 näher untersucht. Wie erwartet, findet rasch und quantitativ eine exotherme Reaktion im Sinn von Gleichung (1) statt:



Es entstanden stabile Salze der N.N-Dimethylcarbaminsäure und ihrer Mono- und Dithioanaloga, die in polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 sehr gut

Sonderdruckanforderungen an Dr. WOLFGANG PETZ, Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn.

löslich sind. Das Gleichgewicht der Reaktion (1) liegt ganz auf der rechten Seite. Im Gegensatz dazu ist das Gleichgewicht (2) der Ammoniumsalze thermisch oder mit Lewisäuren in Richtung der Ausgangsverbindungen verschiebbar.

Übergangsmetallkomplexe mit Anionen dieses Typs werden gewöhnlich über solche Ammoniumsalze⁶ oder über Trimethylzinn-carbamate synthetisiert. Außerdem addieren Metaldialkylamide wie $Ti(NMe_2)_4$ ^{7,8} und $[Al(NMe_2)_3]_2$ ⁹ CO_2 bzw. CS_2 unter Bildung von Carbamato- und Thiocarbamato-komplexen, wobei die Koordinationszahl am Zentralatom ansteigt.

Die Hexamethylguanidiniumsalze bilden sich sofort beim Einleiten von CO_2 , COS , bzw. Zutropfen von CS_2 zu einer Lösung von $C(NMe_2)_4$ in Benzol oder Pentan als unlösliche farblose Niederschläge. Nach Filtrieren und Trocknen im Hochvakuum erhält man kristalline hygroskopische Produkte, die im geschlossenen System unbegrenzt haltbar sind. Die IR-Spektren der drei Verbindungen setzen sich additiv aus den Banden des Kations, die sehr lagekonstant sind, und denen der Anionen zusammen. Vergleichsspektren von $C(NMe_2)_3^+Cl^-$ und $C(NMe_2)_3^+SO_3F^-$ machen eine exakte Zuordnung möglich. Das Spektrum des gemischten Anions (X + Y) ist auf Grund seiner geringeren Symmetrie erwartungsgemäß bandenreicher als das der übrigen Anionen.

In Tabelle I sind einige IR-Banden zusammengestellt. Auffallend ist die ungewöhnliche Breite der Bande bei 1600 cm^{-1} des CO_2 -Addukts, die auf eine Überlagerung der $\nu_{as}(C(N)_3)$ und der $\nu_{as}(CO_2)$ zurückzuführen ist. Die intensiven Banden bei 973 cm^{-1} (S_2CNMe_2)⁻ und 1068 cm^{-1} ($OSCNMe_2$)⁻ dürften den jeweiligen $\nu(CS)$ zuzuordnen sein.

Das Bandensystem des Kations gleicht weitgehend dem des ebenfalls mit aufgeführten isoelektronischen Trisdimethylaminoborans. Es ist anzunehmen, daß beide derselben Punktgruppe angehören. Das Isotopenverhältnis $^{11}B/^{10}B$ macht sich durch zahlreiche Schultern bemerkbar¹⁰.

Die 1H -NMR-Spektren der nach (1) dargestellten Salze bestehen aus jeweils zwei Singulets im Flächenverhältnis 3:1, die den beiden unterschiedlich gebundenen NMe_2 -Gruppen entsprechen. Die Abschirmung der Dimethylaminoprotonen und der Kohlenstoffatome sinkt mit zunehmender Schwefelsubstitution, gleichbedeutend mit steigendem Ladungsabzug vom Stickstoff zum zentralen sp^2 -

Tab. I. Einige IR-Absorptionen der dargestellten Salze.

$CO_2NMe_2^-$	1600s, 1320s, 1048w, 1002s, 838s, 818s, 597s
$COSNMe_2^-$	1529m, 1321m, 1068s, 1050sh, 922m, 688w, 679w, 495w, 470w
$CS_2NMe_2^-$	1335m, 1091s, 973s, 568w, 448w
$C(NMe_2)_3^+$	1610s, 1404s, 1256s, 1210m, 1163s, 1142s, 1104w, 1065w, 900s
$B(NMe_2)_3$	1495s, 1463sh, 1408m, 1379s, 1217s, 1190m, 1141w, 1128m, 1114s, 1104m, 1063m, 915sh, 910s

s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter.

Kohlenstoffatom. Überraschenderweise reicht ein Schwefelatom bereits aus, um die Entschirmung dieses C-Atoms auf seinen entgeltigen Wert festzulegen. Eine Zweitsubstitution mindert die Abschirmung nur noch geringfügig.

Die $\Delta^{13}\text{C}$ -Werte folgen jedoch nicht der empirischen Beziehung $\Delta_{\text{CS}} = 1,45 \Delta_{\text{CO}} - 46,5$, die aus den Daten organischer Carbonyle im allgemeinen recht gute Schlüsse auf die chemische Verschiebung analoger Thiocarbonyle erlaubt¹²; auch der experimentell ermittelte $\Delta^{13}\text{C}$ -Wert von COS kann nicht aus dieser Gleichung abgeleitet werden.

Tab. II. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Kohlensäurederivate (in ppm gegen TMS als int. Standard, gemessen in CDCl_3).

	$^1\text{H}(\text{NMe}_2)$	$^{13}\text{C}(\text{NMe}_2)$	$^{13}\text{C}(\text{C})$	Lit.
$\text{CO}_2\text{NMe}_2^-$	2,78	36,0	127,0	
COSNMe_2^-	2,93	37,7	183,8	
$\text{CS}_2\text{NMe}_2^-$	3,54	43,6	186,3	
$\text{C}(\text{NMe}_2)_3^+$	3,00	39,5	161,9	
CO_2	—	—	124,2	11
COS	—	—	153,4*	
CS_2	—	—	192,8	11

* Gemessen in C_6D_6 -Lösung.

- ¹ W. PETZ, J. Organometal. Chem. **90**, 223 [1975].
- ² W. PETZ, J. Organometal. Chem. **105**, C 19 [1976].
- ³ H. WEINGARTEN und H. WHITE, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2885 [1966].
- ⁴ H. ELLINGSFELD, Chem. Ber. **97**, 1232 [1964].
- ⁵ H. PERST, Oxonium Ions in Organic Chemistry, Verlag Chemie, Academic Press 1971.
- ⁶ J. McCORMID und B. P. STONE, Inorg. Chem. **11**, 729 [1973].
- ⁷ G. CHANDRA und M. F. LAPPERT, Inorg. Nucl. Chem. Letters **1965**, 83.

Tetrakis(dimethylamino)methan hat sich als vielseitig anwendbares Übertragungsreagenz einer Dimethylaminogruppe erwiesen. Die Bildung des energiereichen $\text{C}(\text{NMe}_2)_3^+$ -Kations ist vermutlich die Triebfeder für den bereitwilligen Reaktionsablauf. Tris(dimethylamino)alkoxymethane spalten bei Umsetzungen mit Metallcarbonylen deshalb ebenfalls dieses Kation ab².

$\text{C}(\text{NMe}_2)_4$ mag dort als Aminierungsmittel dem LiNMe_2 überlegen sein, wo es auf gute Löslichkeit in organischen Medien und hohe Reinheit der Ausgangsprodukte ankommt. Stabile Carbamate des relativ inerten Hexamethylguanidiniumkations sind sicherlich von weiterem Interesse.

Die Salze werden durch Einleiten (CO_2), Aufkondensieren im Hochvakuum (COS) oder durch Zutropfen (CS_2) in eine Lösung von $\text{C}(\text{NMe}_2)_4$ in *n*-Pentan dargestellt, unter Schutzgas filtriert und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeuten ca. 95%.

Tab. III. Analysenwerte in %.

		C	H	N
$\text{CO}_2\text{NMe}_2-\text{C}(\text{NMe}_2)_3^+$	Ber.	51,70	10,41	24,12
$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$, 232,33	Gef.	51,26	10,98	23,60
$\text{COSNMe}_2-\text{C}(\text{NMe}_2)_3^+$	Ber.	48,35	9,74	22,56
$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{OS}$, 248,40	Gef.	48,76	9,83	22,35
$\text{CS}_2\text{NMe}_2-\text{C}(\text{NMe}_2)_3^+$	Ber.	45,42	9,15	21,19
$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_2$, 264,46	Gef.	45,00	9,01	20,68

- ⁸ H. M. CHISHOLM und M. EXTINE, Chem. Commun. **1975**, 438.
- ⁹ H. NÖTH und P. KONRAD, Z. Naturforsch. **30b**, 681 [1975].
- ¹⁰ H. J. BECHER, Z. Anorg. Allg. Chem. **287**, 285 [1956].
- ¹¹ J. B. STOTHERS, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Vol. **24**, Academic Press, New York-London 1972.
- ¹² H. O. KALINOWSKY und H. KESSLER, Angew. Chem. **86**, 43 [1974].