

JOSEF GOUBEAU und DIETER PAULIN¹⁾

Darstellung von Methylsiliciumisocyanaten

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 12. Januar 1960)

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet

Methylsiliciumisocyanate lassen sich aus Siliciumhalogeniden mit Bleicyanat oder mittels eines Gemisches aus Kaliumcyanat und Essigsäure darstellen, während mit reinem Kaliumcyanat, mit Cyansäure und Cyanursäure keine Reaktion eintritt. Weiterhin konnte aus Harnstoff und Trimethylchlorsilan das Monoisocyanat erhalten werden. Dieses Verfahren versagt jedoch beim Dimethyldichlorsilan. Die Umsetzung der Siliciumisocyanate mit Alkoholen ergibt Kieselsäure- und Carbamidsäureester.

Cyanate des Siliciums waren zum ersten Mal von G. S. FORBES und H. H. ANDERSON²⁾ durch Umsetzung von Siliciumchloriden mit Silbercyanat erhalten worden. Anstelle von Silbercyanat verwandten sie auch Bleicyanat, wobei jedoch trotz 40 stdg. Kochens am Rückflußkühler nur geringe Ausbeuten erhalten wurden. Da wir Reaktionen dieser Verbindungen untersuchen wollten, so benötigten wir davon größere Mengen. Deshalb versuchten wir, billigere Darstellungsmethoden aufzufinden.

REAKTIONEN MIT BLEICYANAT

Ohne Lösungsmittel reagierten Bleicyanat und die Siliciumhalogenide ziemlich heftig, so daß die Reaktionsprodukte sich teilweise zersetzten. Je chlorreicher die Siliciumverbindung, desto lebhafter war die Reaktion. Es ist deshalb zweckmäßig, die Umsetzung in einem Lösungsmittel, z. B. Äther oder Cumol, je nach dem Siedepunkt des erwarteten Cyanats vorzunehmen. Unter diesen Bedingungen wurden gute Ausbeuten erzielt.

UMSETZUNGEN MIT KALIUMCYANAT

Trotz weitgehender Variation der Versuchsbedingungen — ohne Lösungsmittel, in Äther, Benzol, Butyläther, Anisol, Cumol, bei Temperaturen bis 250°, unter Normaldruck und im Autoklaven — erzielten wir keine Umsetzung zwischen Kaliumcyanat und Trimethylchlorsilan. Da dieser Befund im Gegensatz zu den Angaben von FORBES und ANDERSON steht, so vermuteten wir, daß bei diesen Autoren eine Verunreinigung die Umsetzung katalysierte. Als nächstliegende Verunreinigung kam durch Hydrolyse entstandener Chlorwasserstoff in Frage. Versuche in Gegenwart von HCl verliefen jedoch auch negativ. Dagegen konnten unter bestimmten Bedingungen in Gegenwart

¹⁾ D. PAULIN, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1958.

²⁾ G. S. FORBES und H. H. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. **62**, 761 [1940]; **66**, 934, 1703 [1944]; **69**, 3048 [1947]; **70**, 1222 [1948]; vgl. auch H. H. ANDERSON, JUPAC-Colloquium, Münster (Westf.) 1954, Tagungsbericht S. 37.

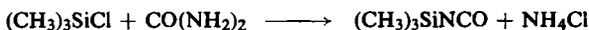
von konz. Schwefelsäure geringe Ausbeuten (6–17%) an Siliciumisocyanat erhalten werden.

Ließ man dagegen Eisessig in eine Aufschlämmung von Kaliumcyanat in Trimethylchlorsilan eintropfen, so zeigte Wärmeentwicklung den Eintritt einer Reaktion an. Die Ausbeuten an Siliciumisocyanaten konnten durch Zugabe von Äther und intensive Kühlung (0°) auf 75% d. Th., ber. auf die eingesetzte Siliciumverbindung, erhöht werden. Als günstigstes Verhältnis der drei Reaktionspartner wurde festgestellt: $\text{KNCO} : (\text{CH}_3)_3\text{SiCl} : \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 1 : 0.5 : 0.67$, d. h. es ist ein großer Überschuß an KNCO sowie ein kleiner Überschuß von Essigsäure notwendig. Die Reaktion verläuft ziemlich rasch und ist spätestens 45 Min. nach Beendigung der Zugabe der Essigsäure beendet. Weiterhin wurde festgestellt, daß diese Reaktion auch mit Siliciumverbindungen mit mehreren Chloratomen mit ähnlichen Ausbeuten durchzuführen ist.

Bei dieser Reaktion handelt es sich nicht um eine einfache Freisetzung von Cyansäure aus ihrem Salz, da alle Versuche einer direkten Umsetzung von Cyansäure mit Siliciumchloriden, auch in Gegenwart von AlCl_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 und HgCl_2 zu keinem positiven Ergebnis führten. — Auch die negativen Ergebnisse mit HCl und die wenig günstigen Ergebnisse mit Schwefelsäure sprechen gegen einen Reaktionsablauf über freie Cyansäure. Wahrscheinlich ist die Bildung eines primären Reaktionsproduktes aus dem Cyanat und der Säure, das seinerseits mit dem Siliciumhalogenid unter Rückbildung des Cyanatrestes sich umsetzt. Aus der Notwendigkeit einer guten Kühlung muß auf eine gewisse Instabilität des Zwischenproduktes geschlossen werden. Auch das negative Ergebnis beim Erhitzen von Cyanursäure mit Siliciumchlorverbindungen im Autoklaven bei 350° zeigt, daß eine direkte Reaktion der Cyansäure mit Si—Cl-Bindungen nicht eintritt.

UMSETZUNGEN MIT HARNSTOFF

Harnstoff reagiert mit Trimethylchlorsilan im Autoklaven nach folgender Gleichung:



Die Reaktion setzt bei 240° ein und ergibt bei $300 \pm 20^\circ$ eine maximale Ausbeute von 65–75% d. Th. an Trimethylsiliciumisocyanat. Nach einer Aufheizdauer von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stdn. erfordert die Reaktion 4–5 Stdn. Bei einem Überschuß von ~20% Harnstoff bleiben 10% des Siliciumchlorids unumgesetzt. Eine weitere Steigerung des Harnstoffüberschusses führt infolge von Wasserabspaltung zur Disiloxanbildung und damit zu einem raschen Absinken der Ausbeuten. Aus diesem Grunde ist auch der sorgfältige Ausschluß von Wasser beim Einsatz der Reagenzien notwendig.

Bei der Reaktion von 1 Mol Dimethyldichlorsilan mit 2 Mol Harnstoff konnten trotz weitgehender Variation der Versuchsbedingungen höchstens 5–10% Dimethylsiliciumdiisocyanat isoliert werden. Dagegen entstanden in größeren Mengen die ebenfalls flüchtigen $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$. Im festen Rückstand wurden, neben Ammoniumchlorid und Harnstoff, Biuret, Ammoniumcyanat, Cyanursäure und Tricyanharnstoff nachgewiesen. Die Cyclosiloxanbildung spricht für ein Zuviel an Harnstoff, das zu Wasserabspaltung führt. Eine Verminderung der Harnstoffmenge sowie eine Herabsetzung der Temperatur auf 200–250° war erfolglos. Diese negativen Er-

Alkohol reagierte als Siliciumcyanat. Da zwischen dem Reaktionsvermögen der Cyanursäure und dem des Siliciumisocyanats kein sehr großer Unterschied zu erwarten ist, so halten wir den zweiten Weg für den wahrscheinlicheren. Eine gewisse Bestätigung sehen wir darin, daß bei der Umsetzung mit feuchten Alkoholen Cyanursäure aufgefunden wurde, deren Entstehen bei Reaktionsweg 1 auch bei der normalen Reaktion zu erwarten wäre, bei der wir aber nie Cyanursäure beobachteten.

Für die Unterstützung dieser Untersuchungen danken wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE, den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, für die kostenlose Überlassung von Ausgangsmaterial.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsprodukte

Die Methylchlorsilane wurden sorgfältig destilliert und unter Ausschluß von Feuchtigkeit angewandt. Ebenso wurden sämtliche Lösungsmittel sorgfältig gereinigt und über Natrium getrocknet. Bleicyanat wurde durch Ausfällen von Bleinitrat mit Kaliumcyanat erhalten und sorgfältig von Nitrat-Ionen befreit. KNCO (Merck) wurde pulverisiert und bei 100° getrocknet. Cyansäure wurde durch Depolymerisation von Cyanursäure bei 500–600° erhalten, die dazu notwendige Cyanursäure durch kurzes Erhitzen von $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{ZnCl}_2$ im Verhältnis 1:2 auf 220°. Harnstoff wurde entweder bei 100° getrocknet oder durch Schmelzen und anschließendes Pulvern für die Umsetzung vorbereitet. In allen nachfolgenden Versuchen wurden die gebildeten Siliciumcyanate durch Destillation bestimmt und die Ausbeute auf das eingesetzte Siliciumchlorid berechnet.

Umsetzungen mit $\text{Pb}(\text{NCO})_2$

Zu einer Aufschlammung von Bleicyanat im Lösungsmittel läßt man das Siliciumchlorid unter Rühren eintropfen in einem Tempo, daß der Äther zum Sieden kommt. Nach Beendigung wird noch 1–2 Stdn. unter Rückfluß gekocht.

	Mol $\text{Cl}_n\text{SiR}_{4-n}$	Mol $\text{Pb}(\text{NCO})_2$	ccm Äther	Ausb. % d. Th.
	0.5 n = 1	0.25	—	43
	0.5 n = 2	0.50	130	75
	0.66 n = 3	1.00	250	21
	0.33 n = 3	0.50	100	30

Umsetzungen mit Kaliumcyanat und Säuren

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler ließ man die Säure zu vorgelegtem Kaliumcyanat und Chlorsilan (eventuell mit Lösungsmittel) zutropfen oder umgekehrt. Die Produkte wurden direkt aus dem Kolben abdestilliert. Mit Schwefelsäure wurde beim langsamen Zutropfen der Säure und einem Verhältnis von $\text{KNCO} : (\text{CH}_3)_3\text{SiCl} : \text{H}_2\text{SO}_4$ von 1.0:0.65:0.41 ohne Lösungsmittel eine maximale Isocyanat-Ausbeute von 17% d. Th. erhalten. Bei Essigsäure erwies sich ein Zusatz von Äther zum vorgelegten Kaliumcyanat und Essigsäure als günstig. Beim Trimethylchlorsilan wurde eine maximale Ausbeute von 75% bei einem Verhältnis von $\text{KNCO} : (\text{CH}_3)_3\text{SiCl} : \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} : \text{Äther} = 1.0:0.5:0.67:60$ ccm bei 0° erzielt. Ohne Kühlung fiel die Ausbeute auf 34%, ohne Äther auf 48% d. Th. Bei Dimethyldichlorsilan ergab ein Verhältnis von 2.0:0.6:1.35:50 ccm eine Ausbeute von 63% d. Th. Beim Methyltrichlorsilan (3.0:1.65:1.8) und Siliciumtetrachlorid (4.0:1.2:2.6) wurden in Abwesenheit von Äther Ausbeuten von 37 bzw. 30% d. Th. an Siliciumcyanaten erzielt.

Von den zahlreichen Versuchen mit freier Cyansäure ($1/5$ Mol in 200 ccm Äther) führte nur der in Gegenwart von PbCl_2 (0.03 Mol) nach Zutropfen von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (0.25 Mol) zu einem positiven Ergebnis (Ausb. 30% d. Th.).

Alle Reaktionen mit Harnstoff wurden in einem 320-ccm-Autoklaven (maximaler Arbeitsdruck 100 atü) ausgeführt. Die flüchtigen, auch höhersiedenden Reaktionsprodukte wurden direkt aus dem Autoklaven über ein Schließstück i. Vak. abdestilliert. Von den 35 durchgeführten Versuchen zeigen die folgenden die Abhängigkeit der Ausbeute von den Versuchsbedingungen:

Mol $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	Mol $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$	°C	Zeit Stdn.	Druck atü	Ausb. % d. Th.
0.5	0.5	280°	2	45	27
0.5	0.5	280°	4	48	60
0.5	0.5	280°	12	50	37
0.5	0.5	280°	24	52	33
0.5	0.5	320°	2	65	54
0.5	0.5	340°	2	65	40
1.0	1.2	280°	4	85	64
1.0	1.2	300°	4.5	105	75

Aus all den Versuchen ergab sich als günstigste Reaktionsdauer 4–5 Stdn., die Anheizzeit ($1-1\frac{1}{2}$ Stdn.) für den Autoklaven nicht mitgerechnet und als günstigste Temperatur 290 bis 300°. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf reines $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$, das unter den angegebenen optimalen Bedingungen sofort bei der ersten Destillation aus dem Autoklaven anfiel. Das Verhältnis der beiden Reaktionspartner liegt zwischen 1:1.0 bis 1:1.2. Höhere Harnstoffmengen führen zur Wasserbildung und damit zur Hydrolyse des Cyanates.

Von den 27 Umsetzungen von Dimethyldichlorsilan und Harnstoff ergaben nur zwei Versuche bei wesentlich niedrigerer Temperatur (200°) und 16 Stdn. Erhitzungsdauer Rohausbeuten von 15–30% an Siliciumdiisocyanat (Sdp. 135–142°). Dieses Ergebnis war schlecht reproduzierbar.

Die sich in größerer Menge bildenden flüchtigen Hydrolyseprodukte konnten als *Hexamethylcyclotrisiloxan* (gef. Schmp. 62°, Sdp. 132°; Lit.: 64° bzw. 134°) und *Octamethylcyclotetrasiloxan* (gef. Sdp. 175–177°, Lit.: 175°) durch ihre IR-Spektren identifiziert werden. Das Trimere wurde neben dem Tetrameren bei Temperaturen um 300° beobachtet. Bei tiefen Temperaturen trat fast reines Tetrameres auf, oft in Ausbeuten bis zu 80% d. Th.

Bei der Aufarbeitung des schwarzen, schlackenähnlichen Rückstandes im Autoklaven durch Lösen in Wasser oder Sublimation wurden folgende Stoffe isoliert und identifiziert: Harnstoff, NH_4Cl , Biuret, NH_4NCO , Tricyan-harnstoff neben Eisenoxyd. Schließlich wurden noch in den Zersetzungsgasen neben HCl , CO und CO_2 nachgewiesen.

Reaktion mit Methanol

Je $1/3$ Mol $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ und CH_3OH wurden zusammengegeben. Das Gemisch erwärmte sich auf $\sim 60^\circ$. Die Reaktion dauerte 1 Stde., und es bildeten sich zwei Schichten. Nach 3stdg. Kochen unter Rückfluß wurden die Reaktionsprodukte durch Destillation getrennt. Es ergaben sich 18 g (47% d. Th.) nicht umgesetztes Ausgangsmaterial, 17 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ (97% d. Th., bezogen auf umgesetztes Cyanat), Sdp. 57° (Lit.: 57°), und 12 g *Carbamidsäure-methylester* (96% d. Th.), Schmp. 52°. Cyanursäure konnte nicht nachgewiesen werden. Um die Bildung eines Urethans zu prüfen, wurde die Reaktion unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, bei 0° und bei -15° , in Petroläther, Ligroin, Tetralorkohlenstoff ohne die geringste Änderung des Reaktionsablaufes. Außer durch Schmp.

und Sdp. wurden die Reaktionsprodukte auch durch Brechungsindex, Raman- und Infrarot-Spektrum identifiziert.

Ein erster Versuch mit Äthanol wurde mit Alkoholüberschuß — 0.33 Mol Cyanat + 1.0 Mol Alkohol — durchgeführt. Der Verlauf war derselbe. Nach 3stdg. Reaktion konnten neben nicht umgesetztem Cyanat (~20%) Trimethyläthoxysilan, Sdp. 72–74° (Lit.: 74–75°), in einer Ausb. von 46% d. Th., bezogen auf umgesetztes Cyanat, und 70% d. Th. an Carbamidsäure-äthylester, Schmp. 49° (Lit.: 49.6°), Sdp.₁₅ 88–90°, isoliert werden. Die niederen Ausbeuten an Trimethyläthoxysilan erklären sich durch die schwierige Trennung von überschüssigem Alkohol, mit dem es ein azeotropes Gemisch bildet. In einem zweiten Versuch wurden äquimolekulare Mengen (je 1/2 Mol) eingesetzt, also ein 100-proz. Überschuß an Cyanat, um die Ausbeute nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß zu ermitteln. Auch hier ergab sich ein ungefähr 70-proz. Umsatz des Äthanol.

Die analoge Reaktion mit aktivem Amylalkohol (je 3/4 Mol) setzte bei Raumtemperatur kaum merklich ein. Nach 2stdg. Erhitzen auf 70° und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte neben 90% nicht umgesetztem Cyanat und Alkohol 5% d. Th. an Carbamidsäure-isoamylester, Schmp. 62° (Lit.: 62.2°), erhalten werden.

Mit Isopropylalkohol resultierten nach 4stdg. Erhitzen 62% des Carbamidsäure-isopropylesters, Schmp. 93–94° (Lit.: 92–93°), neben dem azeotropen Gemisch von Isopropylalkohol und Trimethylisopropoxyloxysilan mit entsprechenden Ausbeuten. Bei tert.-Butylalkohol wurde nach 1tägigem Stehenlassen keine Reaktion beobachtet; ebenso nicht nach 6stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad. Dagegen konnte nach 3stdg. Erhitzen von Trimethylsiliciumisocyanat und Phenol (je 1/2 Mol) unter Rückfluß neben 47% nicht umgesetztem Cyanat Carbamidsäure-phenylester, Schmp. 140° (Lit.: 143°), und 29% d. Th. Trimethylphenoxysilan, Sdp.₁₉ 74°, erhalten werden. Bei den Umsetzungen mit Phenol traten ab und zu geringe Mengen von Cyanursäure auf. Da wir vermuteten, daß dies auf einen geringen Gehalt an Wasser zurückzuführen ist, wegen der Hygroskopizität des Phenols, so führten wir einen Versuch unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser durch, bei dem die Bildung von Cyanursäure ausblieb.