

JOSEF GOUBEAU und ERHARD HEUBACH¹⁾

Reaktionen der Siliciumisocyanate mit Aminen

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

Alle Methylsiliciumisocyanate der Reihe $(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{NCO})_{4-n}$ einschließlich des $\text{Si}(\text{NCO})_4$ setzen sich in glatter Reaktion mit sekundären aliphatischen Aminen zu Harnstoffderivaten um, deren chemisches und thermisches Verhalten untersucht wurde. Ihre IR-Spektren werden mitgeteilt. Die Einwirkung von Wasser auf diese Silylharnstoffe führt in rascher Reaktion zu asymmetrischen Harnstoffen und verschiedenen Siloxanderivaten. Aromatische Amine, wie Anilin usw. reagieren nicht mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$. Dagegen bildet das $\text{Si}(\text{NCO})_4$ mit Anilin das Harnstoffderivat $\text{Si}(\text{NH}-\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_5)_4$ in guter Ausbeute. Äthylendiamin setzt sich mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ zu nicht einheitlichen Reaktionsprodukten um. Eine Umsetzung der Siliciumisocyanate mit Silanolen konnte nicht erreicht werden.

Vorstehend berichteten wir über die Umsetzung von Siliciumisocyanaten mit Alkoholen²⁾. In Übereinstimmung mit früheren Versuchen von FORBES und ANDERSON konnten nur Alkoxyverbindungen des Siliciums nachgewiesen werden und keine Urethane, wie sie bei analogen Reaktionen von organischen Isocyanaten mit Alkoholen erhalten werden. Die Si-N-Bindung der Siliciumisocyanate wird demnach durch hydroxylhaltige Verbindungen unter Bildung einer Si-O-Bindung aufgespalten. Da über Reaktionen der Siliciumisocyanate mit NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen bisher praktisch nichts bekannt war, so erschien es uns interessant, die Reaktionsfähigkeit der Siliciumisocyanate gegenüber verschiedenen Aminen zu untersuchen.

ERGEBNISSE

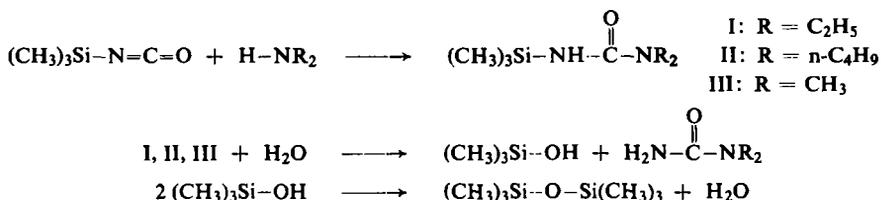
Um zu übersichtlichen Ergebnissen zu kommen, benutzten wir für die ersten Untersuchungen tertiäre und sekundäre aliphatische Amine. Mit tertiären Aminen war die Frage zu klären, ob Siliciumisocyanate Anlagerungsprodukte bilden, so wie sie bei einigen Siliciumhalogenverbindungen bekannt sind³⁾. Es war zu entscheiden, ob eine primäre Addition an ein Siliciumisocyanat mit einem aliphatischen tertiären Amin möglich ist oder ob Reaktionen nur stattfinden können, wenn Wasserstoffatome, wie bei primären und sekundären Aminen, vorhanden sind. Die Einwirkung von Trimethylamin auf Trimethylsiliciumisocyanat in ätherischer Lösung bei Normaltemperatur führte zu keiner Reaktion zwischen den beiden Stoffen; dasselbe beobachtet man ja auch bei organischen Isocyanaten.

1) E. HEUBACH, Diplomarb. und Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1955 und 1958.

2) J. GOUBEAU und D. PAULIN, Chem. Ber. 93, 1111 [1960], vorstehend.

3) Vgl. u. a. A. B. BUNG, J. Amer. chem. Soc. 76, 2674 [1954]; H. GROSSE-RUYKEN, Angew. Chem. 67, 211 [1955].

Für die Umsetzungen mit sekundären Aminen war das Diäthylamin zunächst am günstigsten. In Lösungen von Äther bzw. Petroläther fiel mit diesem Amin bei der Einwirkung auf $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ ein weißes, kristallines Produkt der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (I) aus. Die Substanz ist bei Abwesenheit von Wasser und anderen HO-Gruppen enthaltenden Stoffen bis zu Temperaturen von 300° beständig. Die Hydrolyse ergab mit guter Ausbeute Hexamethyldisiloxan und *N,N*-Diäthyl-harnstoff. Die Reaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:



Dieser Reaktionsablauf kann auch als eine Bestätigung für die Isocyanatstruktur der Siliciumderivate der Cyansäure angesehen werden.

Die Eigenschaften des Reaktionsproduktes, wie Schmelzpunkt (79°), leichte Sublimierbarkeit (65° i. Hochvak.) und hohe thermische Beständigkeit sprechen für ein Harnstoffderivat. Dies bestätigt auch das IR-Spektrum, in welchem die charakteristischen Banden der NCO-Gruppe nicht auftreten; jedoch eine Bande der C=O-Gruppe bei etwa $1650/\text{cm}$.

Dibutylamin reagiert in ätherischer Lösung in der gleichen Weise mit Trimethylsiliciumisocyanat zum *N,N*-Dibutyl-*N'*-trimethylsilyl-harnstoff (II). Zur Darstellung des entsprechenden *N,N*-Dimethyl-*N'*-trimethylsilyl-harnstoffs (III) wurden Dimethylamin und Trimethylsiliciumisocyanat im Mol.-Verhältnis 1:1.14 in ein Einschlußrohr destilliert und auf 140 , 175 und schließlich zur Prüfung der thermischen Stabilität des Reaktionsproduktes auf 220° erhitzt. Bei 175° war die Flüssigkeit praktisch verschwunden und das feste Reaktionsprodukt konnte im Rohr sublimiert werden. In ihren Eigenschaften entsprechen II und III der Äthylverbindung I; lediglich die Löslichkeit von III in Tetrachlorkohlenstoff ist merklich geringer. Die Hydrolyse führt auch hier zu den entsprechenden asymmetrischen Dialkylharnstoffen.

Nachdem die verschiedenen aliphatischen Amine gegenüber Trimethylsiliciumisocyanat völlig gleiches Verhalten gezeigt hatten, begnügten wir uns für die Umsetzungen mit den anderen Siliciumisocyanaten mit Diäthylamin. Bei der Reaktion von Dimethylsiliciumdiisocyanat mit Diäthylamin im Mol.-Verhältnis 1:2 in ätherischer Lösung resultierte mit einer Ausbeute von 86% d. Th. $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{HN} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$. In Bezug auf Löslichkeit, Beständigkeit, Reaktionsfähigkeit mit Wasser liegen die Verhältnisse wie bei den Harnstoffderivaten des Trimethylsilans. Natürlich ergibt die Hydrolyse neben *N,N*-Diäthyl-harnstoff ein polymeres Silikonöl $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_x$. An diesem Harnstoffderivat untersuchten wir, ob durch die Einwirkung von weiterem Diäthylamin in ätherischer Lösung eine Aminolyse zu erreichen ist. Es war weder eine Anlagerung von Amin noch eine Abspaltung von *N,N*-Diäthyl-harnstoff unter Bildung eines Silylamins zu beobachten.

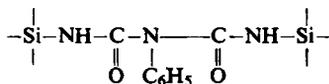
Ebenso reagiert Monomethylsiliciumtriiocyanat in ätherischer Lösung leicht mit 3.1 Moll. Diäthylamin unter Bildung der Verbindung $\text{CH}_3\text{Si}(\text{HN}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$, Schmp. 87–88°. Überschüssiges Amin führt auch hier zu keiner weitergehenden Reaktion. Schließlich resultierte mit einer Ausbeute von 87% aus $\text{Si}(\text{NCO})_4$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ das $\text{Si}(\text{HN}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$. Die Hydrolyse führte hier zur Kieselsäure, die als kolloidale Lösung anfiel. Durch Ätherextraktion konnte *N,N*-Diäthyl-harnstoff isoliert werden.

Es wurden nun weiterhin Versuche mit aromatischen Aminen durchgeführt, die bekanntlich sehr viel schwächere basische Eigenschaften haben, wie ein Vergleich der Basenkonstanten $pK_b^{25^\circ}$ zeigt:

$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	4.20	$\text{HN}(\text{CH}_3)_2$	3.22	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2.89
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	9.30	$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	9.60		

Die Umsetzung von Trimethylsiliciumisocyanat mit *N*-Methyl-anilin wurde in Petroläther bis 70°, im Rührautoklaven bei Stickstoff-Drucken bis 125 atü und im Bombenrohr bis 250° versucht. Unter keiner der genannten Bedingungen trat eine Reaktion ein. Deshalb war es nicht weiter überraschend, daß beim schwächer basischen Diphenylamin auch keine Reaktion beobachtet werden konnte. Selbst mit Anilin, dem primären aromatischen Amin, konnte unter ähnlichen Bedingungen von Druck und Temperatur keine Reaktion mit Trimethylsiliciumisocyanat erreicht werden. Dies stimmte mit einer Bemerkung von H. H. ANDERSON⁴⁾ über das reaktive Verhalten von Triäthylsiliciumisothiocyanat überein. Dieser Autor gibt auch an, daß das Silicium-tetraisocyanat sich schnell mit Anilin umsetzt, macht jedoch keine Aussage über die dabei erhaltenen Reaktionsprodukte. Da uns die Reaktion mit Anilin auf Grund unserer Ergebnisse am Siliciummonoisocyanat sehr überraschend erschien, untersuchten wir die Umsetzung von Siliciumtetraisocyanat mit Anilin in ätherischer Lösung in den Mol.-Verhältnissen $\text{Si}(\text{NCO})_4:\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = 1:2, 1:4$ und $1:8$. In allen drei Fällen bildeten sich in guter Ausbeute feste Harnstoffderivate, im ersten Fall der Zusammensetzung $\text{Si}(\text{NCO})_2(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, in den beiden anderen Fällen $\text{Si}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_4$.

Diese Substanzen zeigen keinen deutlichen Schmelzpunkt oder Zersetzungspunkt. Ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist sehr gering. Die Hydrolyse ergab *N*-Phenyl-harnstoff. In den IR-Spektren der Reaktionsprodukte tritt die NCO-Bande bei $\sim 2300/\text{cm}$ im 1:2-Produkt noch sehr deutlich, in den beiden anderen Reaktionsprodukten nur noch sehr schwach auf. Wie bei allen Harnstoffderivaten ist in allen drei Spektren die Carbonylbande bei $1660-1670/\text{cm}$ vorhanden. Für die Anwesenheit von nicht umgesetzten Isocyanatgruppen, auch bei Überschuß von Anilin, müssen wohl sterische Gründe maßgebend sein. Eine Umsetzung von Anilin mit zwei Isocyanatgruppen verschiedener Moleküle, die zur Vernetzung folgender Art führt und bei einem primären Amin möglich ist,

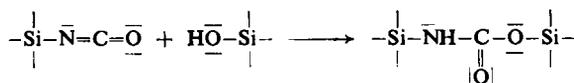


⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 2331 [1951].

tritt auch bei Überschuß von Anilin kaum ein und scheint bei Unterschluß von Anilin keine wesentliche Rolle zu spielen. Überraschend bleibt das stark unterschiedliche Verhalten des Trimethylsiliciumisocyanats und des Siliciumtetrakisocyanats.

Wir untersuchten auch die Umsetzung von Trimethylsiliciumisocyanat mit Äthylendiamin bei einem Mol.-Verhältnis von 4 : 1 in ätherischer und acetonischer Lösung sowie ohne Lösungsmittel im Einschlußrohr. Das äußere Bild der Reaktion war dasselbe, wie bei allen vorhergehenden Umsetzungen dieser Untersuchung; es fielen weiße, feste, in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Produkte in guter Ausbeute an. Die Analysenzahlen waren bei den verschiedenen Darstellungen sehr schwankend und passen auf keines der durch normale Reaktion einesamins mit einem Siliciumisocyanat zu erwartenden Reaktionsprodukte. Die Reaktion verläuft bei diesem primären aliphatischen Amin komplizierter. Durch das Vorliegen zweier primärer Amingruppen im Äthylendiamin nehmen die Reaktionsmöglichkeiten nochmals zu. Diese Reaktion muß deshalb noch ausführlicher untersucht werden.

Nachdem durch die geschilderten Versuche das Verhalten von Siliciumisocyanaten gegenüber Aminen und durch die Untersuchungen von FORBES und ANDERSON sowie GOUBEAU und PAULIN gegenüber Wasser und Alkoholen geklärt war, studierten wir noch das Verhalten von Siliciumisocyanaten gegenüber Silanolen, die sich in mancher Beziehung mit Alkoholen vergleichen lassen, in der Annahme, daß auf diese Weise von den beiden möglichen Reaktionswegen



und



wohl eher der zweite mit einem Aufbau einer Si—O—Si-Bindung zu erwarten ist. In ätherischer Lösung versuchten wir, Trimethylsiliciumisocyanat mit Triphenylsilanol bzw. Diphenyldisilanol umzusetzen. Selbst nach vielstündigem Erhitzen unter Rückfluß (10–20 Stdn.) wurden jedoch nur die Ausgangsprodukte zurückerhalten. Eine Steigerung der Reaktionstemperatur erschien wegen der Gefahr der Eigenkondensation der Silanole unter Wasserabspaltung nicht ratsam. Dagegen ist im Laufe dieser Untersuchungen die Reaktion von HO—Si-Gruppen mit Phenylisocyanat bekannt geworden, welche von W. NOLL und K. DAMM⁵⁾ zur analytischen Bestimmung von HO-Gruppen in Organo-Polysiloxanen und Silanolen benutzt wurde, wobei sich symmetrischer Diphenylharnstoff bildet. Wir haben die analoge Reaktion mit Diphenyldisilanol in Toluol bei etwa 100° über 200 Stdn. durchgeführt und dabei unter Kondensation des Silanols ebenfalls den symmetrischen Diphenylharnstoff erhalten.

Infrarot-Spektren der Silyl-harnstoffe

Zur Bestätigung der Struktur der Umsetzungsprodukte von Aminen mit Siliciumisocyanaten wurden die Infrarot-Spektren aufgenommen. Da es vor allem um den Nachweis von noch vorhandenen Isocyanatgruppen oder daraus gebildeter Carbonylgruppen ging, so begnügten wir uns mit dem NaCl-Bereich. In der Tab. sind die Spektren der Reaktionsprodukte von Diäthylamin mit allen Siliciumisocyanaten zusammengestellt. Die Spektren der Reaktionsprodukte von Trimethylsiliciumisocyanat mit Dimethyl- und Dibutylamin sind im Versuchsteil enthalten, da sie gegenüber den Spektren der Tab. nichts Neues bringen.

⁵⁾ Angew. Chem. 70, 512 [1958].

Infrarot-Spektren der Methyl-[N',N'-diäthyl-ureido]-silane

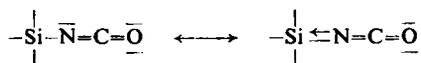
	(CH ₃) ₃ SiNHCON(C ₂ H ₅) ₂	(CH ₃) ₂ Si[NHCON(C ₂ H ₅) ₂] ₂	CH ₃ Si[NHCON(C ₂ H ₅) ₂] ₃	Si[NHCON(C ₂ H ₅) ₂] ₄
$\nu_{as}SiN_x$			705 s 732 st	772 m 795 m
$\rho CH_3(Si)$	840 sst 865 st 965 s	850 m br	870 m	925 s
$\delta_s CH_3(Si)$	1075 } m 1095 } m 1152 m 1225 s 1250 sst 1315 s 1360 st 1380 m	1070 } m br 1095 } m 1155 s 1223 ss 1255 m 1357 m s 1377 m	1075 } m 1097 } m 1160 m 1225 ss 1258 st 1358 st 1380 m	1052 } sch 1078 } mst 1095 } sch 1160 s 1226 m 1264 ss 1318 m 1361 m 1381 m
$\delta_{as}CH_3(Si)$ $\delta_{s,as}CH_3(N)$	{ 1440 st 1463 sst 1485 st	1438 st sch 1450 st sch 1463 sst 1484 st	1440 st sch 1455 sst sch 1465 sst 1485 st sch	1440 st 1464 st 1498 st
ν_{CO}	1603 s sch 1640 s sch 1660 sch	1625 sst 1660 m sch	1625 sst 1655 s sch	1605 m 1654 sst
$\nu_{as}NCO$				2297 ss
ν_{CH}	{ 2895 s sch 2965 st	2935 s sch 2965 m	2900 s sch 2955 2990 m	2879 ss sch 2936 s sch 2977 m
ν_{NH}	{ 3340 s 3435 s	3340 s	3300 } s b 3400 }	3180 s 3280 s 3424 ss 3517 ss

Sieht man von einer ganz schwachen Linie bei 2297/cm im Harnstoffderivat des Silicium-tetraisocyanates ab, so ist die starke $\nu_{as} NCO$ -Frequenz in allen anderen Derivaten nicht mehr zu beobachten. Dafür tritt die Amidbande I bei 1625–1655/cm in allen Verbindungen mit sehr starker Intensität auf; dies darf als Nachweis für die Gruppierung $-NH-CO-$ angesehen werden. Wie zu erwarten, sind die vier Spektren sehr uniform, da die unterschiedlichen Schwingungen der Gruppe $(CH_3)_xSi-NH_{(4-x)}$ im Bereich unter 700/cm liegen. Lediglich die höchsten asymmetrischen Valenzschwingungen werden bei den beiden letzten Verbindungen mit den erwarteten Frequenzunterschieden noch beobachtet. Weiterhin verschwinden in der letzten Verbindung die inneren Schwingungen der am Silicium gebundenen CH_3 -Gruppen (ρ , δ_s). Alle übrigen Frequenzen bleiben sich gleich und sind Schwingungen der Gruppe $-NH-CO-N(C_2H_5)_2$ zuzuordnen. Die Linie bei 960/cm kann als C-C-Schwingung der Äthylgruppen angesprochen werden, da sie in der Methylverbindung fehlt. Eine weitergehende Zuordnung dieser Linien ist im Rahmen der gestellten Aufgabe nicht notwendig. Zu erwähnen ist, daß mit der Zunahme der Zahl der Harnstoffgruppen am Silicium keine Linienaufspaltungen eintreten, ein Hinweis auf fehlende Kopplung dieser Schwingungen über das schwere Siliciumatom.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Während die Isocyanate des Siliciums gegenüber Alkoholen ein Verhalten zeigen, das sich sehr stark von dem organischer Isocyanate unterscheidet²⁾, verhalten sie sich gegenüber sekundären Aminen sehr ähnlich. Sie geben in guten Ausbeuten Harnstoffderivate, die sich in ihren Eigenschaften eng an diejenigen organischer Harnstoffderivate anschließen. Allerdings unterscheiden auch sie sich durch ihre sehr starke Reaktionsfähigkeit gegenüber Wasser und anderen OH-haltigen Verbindungen. Dadurch kommen diese Stoffe für eine technische Verwendung nicht in Frage. Allerdings ließe sich diese Hydrolyseempfindlichkeit durch den Ersatz der Methylgruppen am Silicium durch größere organische Reste vermindern.

Bei genauerer Betrachtung ergeben sich jedoch einige Unterschiede, von denen der auffälligste das Ausbleiben der Reaktion mit den schwach basischen aromatischen Aminen ist. Dieser Unterschied könnte durch besondere Bindungsverhältnisse bedingt sein. Sterische Behinderungen dürften kaum vorliegen, da die Umsetzung mit $\text{Si}(\text{NCO})_4$ und nicht mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ erfolgt. Nachdem aus den Schwingungsspektren der Siliciumisocyanate für den Übergang $\text{Si}(\text{NCO})_4 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ ein zunehmender Doppelbindungsanteil nach



abgeleitet wurde⁶⁾, nehmen wir an, daß dieser Faktor wesentlich dieses unterschiedliche Reaktionsvermögen bedingt.

Wir danken für die Unterstützung dieser Arbeit der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMIE. Für die kostenlose Überlassung von Methylchlorsilanen als Ausgangsmaterial für diese Untersuchungen schulden wir den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkus, Dank.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle im Rahmen dieser Arbeit angewandten Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach gebräuchlichen Methoden gereinigt und besonders sorgfältig getrocknet. Die Darstellung der Siliciumisocyanate erfolgte nach FORBES und ANDERSON⁷⁾ und wurde an anderer Stelle beschrieben^{2,6)}. Der Nachweis der Reinheit wurde durch die Beilsteinprobe und durch die Bestimmung des Brechungsexponenten erbracht.

N,N-Diäthyl-N'-trimethylsilyl-harnstoff (I): Eine Lösung von 25 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ in 90 ccm Petroläther ließ man innerhalb von 20 Min. einer Lösung von 26 g *Diäthylamin* in 90 ccm Petroläther unter ständigem Rühren zutropfen. Nach 1stdg. Rühren und Erhitzen auf 55–60° wurde auf –20° abgekühlt. Dabei bildete sich sehr rasch ein rein weißer, dichter Niederschlag, der abfiltriert wurde; 37 g (91% d. Th.), Schmp. 79°. Gut löslich in Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Äther, Dioxan und Tetrahydrofuran, weniger in Isopropylbenzol, sehr schlecht in Petroläther. Zerfließt sehr rasch an feuchter Luft.

$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (188.3) Ber. C 51.10 H 10.70 N 14.90

Gef. C 50.79 H 10.48 N 14.75 Mol.-Gew. 187.6

⁶⁾ J. GOUBEAU, E. HEUBACH, D. PAULIN und J. WIDMAIER, Z. anorg. allg. Chem. **300**, 194 [1959].

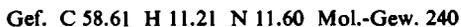
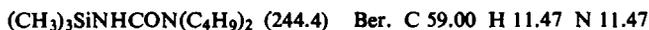
⁷⁾ G. S. FORBES und H. H. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. **62**, 761 [1940]; **66**, 934, 1703 [1944]; **69**, 3048 [1947]; **70**, 1222 [1948].

Zur Hydrolyse wurde I mit einem Gemisch von wenig Petroläther und 50 ccm Wasser $3\frac{1}{2}$ Stdn. bei 45–50° gehalten und unter weiterer Zugabe von 50 ccm Wasser 36 Stdn. bei Raumtemperatur belassen. Das Reaktionsgemisch wurde mit 70 ccm Äther extrahiert und die äther. Schicht destilliert. Nach dem Absieden des Äthers resultierte eine bei 96° übergehende Flüssigkeit, die infrarotspektroskopisch als *Hexamethylsiloxan* (Sdp. 100.5°) identifiziert wurde. Aus der wäßr. Lösung wurde durch Eindunsten ein weißes Produkt vom Schmp. 66° erhalten, das durch IR-Spektrum und Analyse als *N,N-Diäthyl-harnstoff* erkannt wurde.



Zur Untersuchung der Stabilität wurden Proben von I 10 Monate im Exsikkator aufbewahrt; i. Hochvak. trat bei 65° Sublimation ohne Zersetzung ein. Im Bombenrohr zersetzte sich I erst über 300° zu einer harzartigen, schwarzbraunen Masse unter Entwicklung verschiedener Gase.

N,N-Di-n-butyl-N'-trimethylsilyl-harnstoff (II): In analoger Umsetzung wurden aus 24 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ und 27 g *Di-n-butylamin* in 200 ccm Äther nach Abdestillieren eines Teils des Äthers und Kühlen auf –20° 48 g (94% d. Th.) II, Schmp. 72°, erhalten.

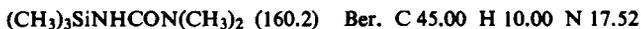


Die Hydrolyse bei gewöhnlicher Temperatur ergab neben *Hexamethylsiloxan N,N-Diäthyl-harnstoff*, Schmp. 147°.



IR-Spektrum von II in CCl_4 : 843 sst, 865 sst, 1097 ss, 1150 s, 1195 s, 1250 st, 1320 ss, 1368 m, 1430 st, sch, 1458 sst, 1480 st, 1583 s, 1630 sst, 1655 st, sch, 2865 m, sch, 2955 sst, 3130 ss, 3420 ss.

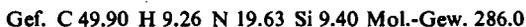
N,N-Dimethyl-N'-trimethylsilyl-harnstoff (III): Unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit wurden 20 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ und 6.85 g *Dimethylamin* unter Kühlung mit flüssiger Luft in ein Bombenrohr kondensiert und abgeschmolzen. Bereits bei Raumtemperatur bildet sich eine feste weiße Substanz. Anschließend wurde noch in Etappen (140°, 175°) auf 220° erwärmt und 2 Stdn. dabei belassen. Nach dem Öffnen des Rohres wurde eine Spur Flüssigkeit aus dem Rohr abdestilliert und das feste Reaktionsprodukt durch Erwärmen auf 80° umsublimiert. Ausb. 22.3 g (92% d. Th.) III, Schmp. 121–122°.



Die Hydrolyse ergab neben *Hexamethylsiloxan N,N-Dimethyl-harnstoff*, Schmp. 180°.

IR-Spektrum von III in CCl_4 : 690 ss, 845 st, 860 sst, 1060 ss, 1165 s, 1250 st, 1325 ss, 1404 m sch, 1420 sst, 1455 s, 1490 m, 1650 sst, 2890 s sch, 2955 s, 3180 ss, 3395/3430 ss.

Dimethyl-bis-[N',N'-diäthyl-ureido]-silan: 23.6 g *Diäthylamin*, gelöst in ~100 ccm Äther, ließ man innerhalb von 4 Stdn. bei Raumtemperatur einer Lösung von 23 g *Dimethylsiliciumdiisocyanat* in Äther unter starkem Rühren zutropfen. Das ausgefallene weiße Produkt wurde bei 30°/2 Torr von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Es resultierten 40 g (86% d. Th.) des Harnstoffs, Schmp. 125–127°.



Zur Hydrolyse wurden 7 g des Harnstoffs mit je 30 ccm Wasser und Äther 12 Stdn. geschüttelt. Aus der äther. Schicht konnte ein ölartiger Rückstand erhalten werden, ein polymeres Silikonöl. Aus der wäßrigen Lösung wurde *Diäthylharnstoff*, Schmp. 70–71°, isoliert.

8 g $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NHCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$ wurden in 500 ccm Äther mit 4.5 g Diäthylamin mehrere Tage, teilweise unter Rückfluß behandelt. Nach dem Absaugen aller flüchtigen Bestandteile blieb das Ausgangsmaterial unverändert zurück (Schmp. 125°; 19.35% N).

Methyl-tris-[N'.N'-diäthyl-ureido]-silan: 24 g *Methylsiliciumtriisocyanat* wurden innerhalb von 4 Stdn. mit 32 g *Diäthylamin* in 350 ccm Äther umgesetzt. Beim Absaugen des Lösungsmittels hinterblieben 44 g (80% d. Th.) des Harnstoffs; Schmp. 87–88°.

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{NHCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ (388.5) Ber. C 49.45 H 9.27 N 21.60 Si 7.22

Gef. C 49.92 H 9.08 N 21.22 Si 7.29 Mol.-Gew. 385

Tetrakis-[N'.N'-diäthyl-ureido]-silan: In 350 ccm Äther ließ man 35 g *Siliciumtetrakisocyanat* innerhalb von 2 Stdn. bei 5–10° zu 60 g *Diäthylamin* zutropfen, erwärmte das Reaktionsgemisch im Zeitraum von 5 Stdn. auf 40° und ließ dann 48 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Ausb. 74 g (87% d. Th.) des Harnstoffs, Schmp. 118° (Zers.) (aus Benzol).

$\text{Si}(\text{NHCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ (488.6) Ber. C 49.2 H 9.0 Si 5.74

Gef. C 51.8 H 8.2 Si 5.70 Mol.-Gew. 459.7

Die Einwirkung von Wasser auf den Harnstoff führte zu einem Gel. Es wurde von dem Kieselgel abfiltriert, der Rest Wasser i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Äther extrahiert. Aus der äther. Lösung konnte *Diäthylharnstoff* isoliert werden, Schmp. 71.5°.

Bis-[N'-phenyl-ureido]-silicium-diisocyanat: Unter stetigem Rühren ließ man 30.4 g *Anilin* in die siedende äther. Lösung von 32 g *Siliciumtetrakisocyanat* (Verhältnis 2:1) eintropfen, wobei bald ein weißer Niederschlag ausfiel. Nach 16stdg. Aufbewahren wurde abfiltriert; Ausb. 48 g (77% d. Th.). Die Substanz zeigte bis 400° keinen sichtbaren Schmelz- oder Zersetzungspunkt. Lediglich ab 180° trat ein langsames Schwinden und Zusammensinken ein.

$\text{Si}(\text{NCO})_2(\text{NHCONHC}_6\text{H}_5)_2$ (382.4) Ber. C 50.15 H 3.66 N 21.98 Si 7.32

Gef. C 49.82 H 3.57 N 21.82 Si 7.11

IR-Spektrum (KBr-Preßling): 750 m, 1075 m sb, 1355 m, 1450 m, 1500 s, 1550 m, 1595 s, 1658 st b, 2180 s, 2280 st, 2860 ss sch, 2940 s, 3320–3440 sst b. Das Spektrum zeigte einen sehr starken Untergrund.

Tetrakis-[N'-phenyl-ureido]-silan: Unter gleichen Bedingungen wurden 41.75 bzw. 78 g *Anilin* zu 22 bzw. 20.5 g $\text{Si}(\text{NCO})_4$ (Verhältnis 4:1 bzw. 8:1) gegeben. Es wurden 50 bzw. 46 g (79% d. Th.) des Harnstoffs gewonnen. Beide Produkte erwiesen sich als identisch. Auch hier war bis 190° nur ein Schwinden, bei 200° wohl ein Erweichen, aber keine klare Schmelze bis 245° zu erkennen.

$\text{Si}(\text{NHCONHC}_6\text{H}_5)_4$ (568.6) Ber. C 59.40 H 4.93 N 19.72 Si 4.93

Gef. C 58.13 H 4.91 N 19.83 Si 4.90

Auf der Schüttelmaschine wurde 6 g der Substanz 5 Stdn. mit 50 ccm Wasser und 2 Tropfen HCl hydrolysiert. Aus dem eingedampften und getrockneten Rückstand wurde mittels Äthers ein reiner *Phenylharnstoff* vom Schmp. 159–160° gewonnen.

$\text{H}_2\text{NCONHC}_6\text{H}_5$ (136.2) Ber. N 20.60 Gef. N 20.40

IR-Spektrum von $\text{Si}(\text{NHCONHC}_6\text{H}_5)_4$ (KBr-Preßling): 690 m, 750 m, 790 ss, 845 s, 890 s, 992 m, 1020 ss, 1084 m sb, 1140 s, 1160 ss, 1190 s, 1235 m, 1275 ss, 1300 s, 1352 m, 1415 ss, 1449 st, 1497 m, 1548 m, 1570 ss, 1595 s, 1676 sst b, 2175 s, 2835 ss, 2910 ss, 3370 bis 3450 sst sb. Auch die beiden hier aufgenommenen Spektren zeigten starken Untergrund. Die sehr viel zahlreicheren Banden sind auf die Schwingungen des Phenylrings zurückzuführen.

Die Umsetzung von Trimethylsiliciumisocyanat mit Äthylendiamin wurde im Mol.-Verhältnis 4:1 durchgeführt, in ätherischer und acetonischer Lösung sowie ohne Lösungsmittel. In allen drei Fällen ergaben sich in guten Ausbeuten weiße feste Substanzen, deren Stickstoffanalysen zwischen 23.70 und 25.95% schwankten, während die Kohlenstoffanalysen zwischen 34.6 und 43.6% streuten. Es bildeten sich demnach, je nach den Reaktionsbedingungen sehr verschiedene Produkte.

GÉZA ZEMPLÉN† und LAJOS KISFALUDY

Über die Möglichkeiten der Oxydation von Kresolen und aromatischen Aminen mit Selendioxyd

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Budapest

(Eingegangen am 19. Januar 1960)

Schutz der phenolischen Hydroxygruppe im *m*- und *p*-Kresol durch die Benzolsulfonylgruppe sowie der Aminogruppe im *m*- und *p*-Toluidin durch den Phthalylrest ermöglicht die Selendioxyd-Oxydation der Methylgruppe dieser Verbindungen zur Aldehyd- und Carboxylfunktion in wechselndem Verhältnis.

Die Oxydation von Phenolhydroxyl oder Aminogruppen enthaltenden aromatischen Verbindungen mit Selendioxyd ist nur äußerst wenig untersucht worden. Einige Autoren¹⁻⁴⁾ haben festgestellt, daß bei der Reaktion der genannten Verbindungen mit Selendioxyd amorphe, harzige Produkte bzw. aromatische Selenide entstehen. So interessierte uns die Frage, ob bei entspr. Schutz der Hydroxy- bzw. Aminogruppe erreicht werden kann, daß das Selendioxyd statt dieser Gruppen eine zusätzlich am aromatischen Ring gebundene Methylgruppe angreift. Aus diesem Grunde untersuchten wir die Reaktion gewisser Abkömmlinge der verschiedenen Kresole und Toluidine mit Selendioxyd.

Wir stellten die Methyläther bzw. die Benzoesäure-, Benzolsulfonsäure- und Methansulfonsäureester der Kresole her. Nach unseren Erfahrungen sind von den genannten Verbindungen allein die Benzolsulfonsäureester geeignet, um mit Selendioxyd bei hoher Temperatur (über 200°) die erwünschten geschützten Hydroxyaldehyde bzw. Hydroxysäuren zu gewinnen. Unter streng definierten Reaktionsbedingungen vollzieht sich die Oxydation ungefähr zu 90% an der Methylgruppe, und 2/3 des oxydierten Produktes bestehen aus dem Aldehyd, 1/3 jedoch aus der Säure, vermutlich als Produkt der nachträglichen Oxydation des Aldehyds. Interessant ist die Tatsache, daß beim *m*- und *p*-Isomeren die Oxydation sich völlig ähnlich und mit fast gleicher Ausbeute vollzieht, während es bei der Oxydation des *o*-Isomeren nicht gelungen ist, den Aldehyd zu isolieren. Als Ergebnis unserer Untersuchung über die Oxydation der

1) M. TAKAMATSU, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] **48**, 450 [1928].

2) J. F. DEUPREE und R. E. LYONS, Proc. Indiana Acad. Sci. **46**, 101 [1937].

3) W. BORSCHÉ und H. HARTMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 839 [1940].

4) G. V. BOYD, M. DOUGHTY und J. KENYON, J. chem. Soc. [London] **1949**, 2196/97.