

OTTO J. SCHERER und MAX SCHMIDT

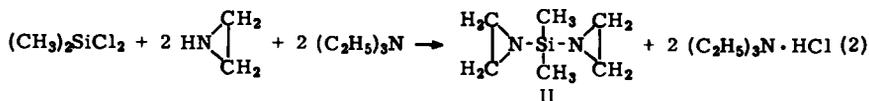
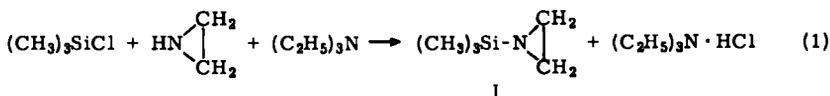
Äthylenimin- und Imidazolidinon-Derivate des Siliciums

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 29. Januar 1965)

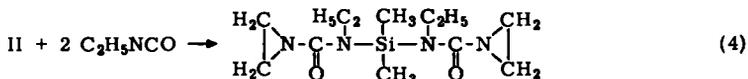
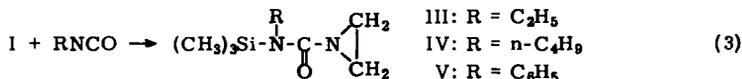
Die Umsetzung von Methylchlorsilanen mit Äthylenimin ergibt *N*-Silyl-aziridine. Diese reagieren mit Isocyanaten in glatter Reaktion zu *N*-Silyl-*N'*-*N'*-äthylen-harnstoff-Verbindungen. Deren thermische Behandlung führt unter Ring-erweiterung zu Imidazolidinon-Derivaten des Siliciums. Die Bildung der isomeren Oxazolin-Verbindungen wird durch ¹H-NMR-Spektren sowie durch Solvolyse der Si-N-Bindung und IR-Spektren der Spaltprodukte ausgeschlossen. Die Solvolyse liefert 1-Alkyl-imidazolidinone-(2).

Trimethylchlorsilan und Dimethyldichlorsilan reagieren in trockenem Pentan in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Triäthylamin bereits unter milden Bedingungen mit Äthylenimin:



Dabei lassen sich Trimethyl-äthylenimino-silan (I) und Dimethyl-bis-äthylenimino-silan (II) in befriedigenden Ausbeuten als wasserklare, hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten isolieren.

Wir haben das Verhalten dieser neuen Verbindungen als einfachste Vertreter der Alkylsilyl-aziridine (Äthyleniminverbindungen des Siliciums sind bis jetzt kaum beschrieben^{1,2)} gegenüber Alkyl- und Aryl-isocyanaten untersucht. Sie reagieren damit in guten Ausbeuten (lösungsmittelfrei) unter Bildung der neuen Harnstoffderivate III–VI:



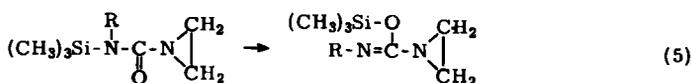
VI

1) FARBERWERKE HOECHST AG (Erf. J. HEYNA und A. BAUER), Dtsch. Bundes-Pat. 834990 [1952], C. A. 51, 14819c [1957].

2) N. S. NAMETKIN, V. N. PERCHENKO und L. G. BATALOVA, Doklady Akad. Nauk SSSR 158, 660 [1964].

Während GABRIEL³⁾ bereits 1895 aus Phenylisocyanat und Äthylenimin *N*-Phenyl-*N'*-äthylen-harnstoff erhielt, haben derartige „Einschiebungsreaktionen“ zwischen Si—N-Bindungen erst in jüngster Zeit Interesse gefunden^{4–8)}. Sie ermöglichen eine übersichtliche Synthese von auch auf anderen Wegen^{4,9–11)} zugänglichen Silyl-harnstoff-Derivaten.

Während bei den Verbindungen III–V eine nachträgliche Umlagerung zu den entsprechenden *O*-Silyl-isoharnstoffen nach Gl. (5) noch nicht ausgeschlossen werden kann, wird die Konstitution VI durch das ¹H-NMR-Spektrum streng bewiesen.



Die klar zuzuordnenden Protonenresonanzsignale *) von I–VI sind zusammen mit den physikalischen Eigenschaften in der Tab. zusammengestellt.

Physikalische Eigenschaften und Protonenresonanzsignale der Verbindungen I–IX

Verb. Nr.	Sdp.°C/Torr	Schmp.°C	Chem. Verschiebung [Hz]				Flächenverh. SiCH ₃ :CH ₂ (Ring)
			δSiCH ₃	δCH ₂ (Ring)	δN—CH ₂ —CH ₃ Quartett	Triplett	
I	88–96/760		+1.0	–91.0	–	–	~9:4
II	40–46/11		+1.0	–96.5	–	–	~6:8
III	34–36/0.1		–15.0	–117.0	–190.5	–62.0	~9:4
IV	55–57/0.1		–15.0	–117.0			~9:4
V	70–72/0.1	33–35	–9.0	–106.5			~9:4
VI		52–54	–28.5	–116.5	–190.0	–63.0	~6:8
VII	52–54/0.1		–12.0	–197.0	–185.5	–63.5	~9:4
VIII	125–130/0.1		–23.5	~–202.0 Multiplett	–187.0	–64.0	
IX	88–90/0.1	41–43		–199.5	–187.5	–64.5	

Aziridine sind elektrophil, nucleophil und thermisch spaltbar¹²⁾. Wir kennen aber bis jetzt kein Beispiel, wo durch thermische Behandlung eine Ringerweiterung zu Imidazolidinon-Derivaten führt. Diese Ringerweiterung tritt bei den neuen Äthylenverbindungen (III und VI) ein:

*) Varian A-60, 5-proz. Lösung in CCl₄, TMS als innerer Standard.

3) S. GABRIEL und R. STELZNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 2929 [1895].

4) U. WANNAGAT, H. BÜRGER, C. KRÜGER und J. PUMP, Z. anorg. allg. Chem. 321, 208 [1963].

5) G. OERTEL, H. MALZ und H. HOLTSCHMIDT, Chem. Ber. 97, 891 [1964].

6) W. FINK, Chem. Ber. 97, 1433 [1964].

7) J. F. KLEBE, J. B. BUSH JR. und J. E. LYONS, J. Amer. chem. Soc. 86, 4400 [1964].

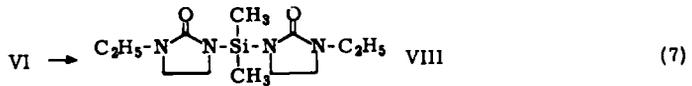
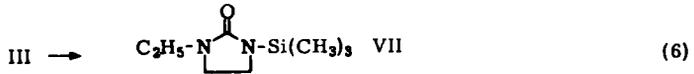
8) D. YA. ZHINKIN, M. M. MORGUNOVA, K. K. POPKOV und K. A. ANDRIANOV, Doklady Akad. Nauk SSSR 158, 641 [1964].

9) P. L. DE BENVILLE und M. J. HURWITZ, Amer. Pat. 2876209 [1959].

10) L. BIRKOFER, H. P. KÜHLTHAU und A. RITTER, Chem. Ber. 93, 2810 [1960].

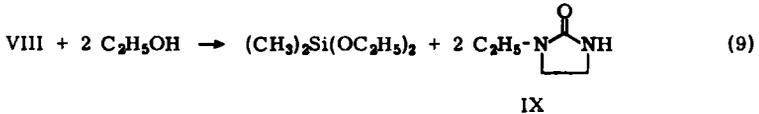
11) J. GOUBEAU und E. HEUBACH, Chem. Ber. 93, 1117 [1960].

12) H. W. HEINE, Angew. Chem. 74, 772 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. 1, 528 [1962].



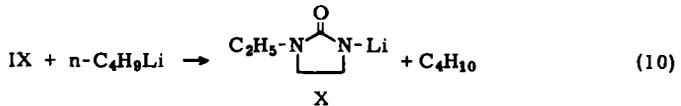
Das NMR-Spektrum von VII (s. Tab.) zeigt ebenso wie das IR-Spektrum des Hydrolyseproduktes von VIII (IX), daß die nach Gl. (8) denkbare Oxazolin-Bildung nicht erfolgt ist.

VIII ist an der Si-N-Bindung naturgemäß anfällig gegenüber Solvolyse. So reagiert es z. B. mit Äthanol unter Bildung von 1-Äthyl-imidazolidinon-(2) (IX).

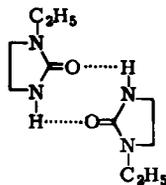


Solche Solvolysereaktionen machen damit unsymmetrische 1-Alkyl-imidazolidinone-(2) leicht zugänglich.

Mit Butyllithium kann IX glatt metalliert werden. Das Li-Derivat bildet mit Trimethylchlorasilan das bereits nach Gl. (6) (wobei häufig Polymerisationen auftreten!) erstmals erhaltene VII in guten Ausbeuten:



Sowohl kryoskopische und osmometrische Molgewichtsbestimmungen als auch das IR-Spektrum *) in verschiedener Konzentration in CCl_4 zeigen erwartungsgemäß, daß IX über Wasserstoffbrücken stark assoziiert ist (Wellenzahlendifferenz für $\nu\text{N-H}$ zwischen $\sim 3234/\text{cm}$ für das assoziierte und $3464/\text{cm}$ für das monomere Molekül $\sim 230/\text{cm}$):



*) IR-Spektralphotometer Perkin-Elmer Modell 421.

Erwähnenswert ist noch, daß im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VII und IX für die Methylenprotonen im Ring anstelle eines A_2B_2 -Multipletts nur ein einziges scharfes Signal beobachtet wird (bei VIII tritt das erwartete Multiplett auf).

Herrn Prof. H. MUSSO danken wir für die Aufnahme und Diskussion des IR-Spektrums von IX ebenso wie Herrn Dr. F. SCHINDLER für die Aufnahme der NMR-Spektren. Finanziell wurden die Arbeiten durch den FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und durch die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT unterstützt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Trimethyl-äthylenimino-silan (I): Zu einer Lösung von 5.0 g = 6.0 ccm (120 mMol) *Äthylenimin* und 11.6 g = 16.0 ccm (110 mMol) Triäthylamin in 150 ccm absol. Pentan tropft man bei Eiskühlung und unter kräftigem Rühren innerhalb von $1\frac{1}{2}$ Stdn. 12.7 g = 15.0 ccm (120 mMol) *Trimethylchlorosilan*, gelöst in 50 ccm Pentan. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 Stde. bei Eiskühlung sowie 1 Stde. bei 20° gerührt. Nach dem Abfiltrieren unter Stickstoff über eine G3-Fritte wird mit 2mal 40 ccm absol. Pentan nachgewaschen. Das Filtrat wird über eine Kolonne vom Lösungsmittel getrennt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Das Produkt enthält Spuren Triäthylamin-hydrochlorid ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum), die durch Destillation schwer zu entfernen sind. Sdp.₇₆₀ 88–96°. Ausb. 6.1 g (44%).

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NSi}$ (115.1) Ber. C 52.13 H 11.29 N 12.16

Gef. C 52.55 H 11.38 N 11.93 Mol.-Gew. 111 (kryoskop. in Benzol)

Dimethyl-bis-äthylenimino-silan (II): 8.3 g = 10 ccm (190 mMol) *Äthylenimin* und 20.0 g = 27.5 ccm (190 mMol) Triäthylamin werden in 180 ccm absol. Pentan gelöst. Dazu tropft man 12.3 g = 11.6 ccm (95 mMol) *Dimethyldichlorsilan*, gelöst in 50 ccm absol. Pentan (Durchführung und Aufarbeitung s. vorhergehenden Versuch). Als Rückstand verbleibt viel Höher-siedendes. Das destillierte II enthält ebenfalls Spuren Triäthylamin-hydrochlorid. Sdp.₁₁ 40–46°. Ausb. 5.6 g (42%).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Si}$ (142.1) Ber. C 50.67 H 9.85 N 19.71

Gef. C 50.88 H 10.02 N 20.01 Mol.-Gew. 138 (kryoskop. in Benzol)

N-Trimethylsilyl-N-äthyl-N'-N'-äthylen-harnstoff (III): Zu 1.6 g (14 mMol) I tropft man ohne Lösungsmittel bei Eiskühlung langsam 1.1 g (15 mMol) *Äthylisocyanat*. Die Reaktion verläuft stark exotherm. Nach dem Zutropfen wird noch 1 Stde. bei 20° gerührt. Sdp._{0,1} 34–36°. Ausb. 2.0 g (77%).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OSi}$ (186.1) Ber. C 51.58 H 9.67 N 15.04

Gef. C 51.86 H 9.88 N 14.86 Mol.-Gew. 178 (kryoskop. in Benzol)

N-Trimethylsilyl-N-butyl-N'-N'-äthylen-harnstoff (IV): Ansatz: 1.6 g (14 mMol) I und 1.5 g (15 mMol) *Butylisocyanat* (Durchführung wie bei III). Sdp._{0,1} 55–57°. Ausb. 2.1 g (70%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OSi}$ (214.1) Ber. C 56.04 H 10.27 N 13.08

Gef. C 56.37 H 10.13 N 12.67 Mol.-Gew. 210 (kryoskop. in Benzol)

N-Trimethylsilyl-N-phenyl-N'-N'-äthylen-harnstoff (V): Ansatz: 1.6 g (14 mMol) I und 1.8 g (15 mMol) *Phenylisocyanat* (3 Stdn. bei +60° gerührt). Sdp._{0,1} 70–72°, Schmp. 33–35°, Ausb. 1.4 g (64%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OSi}$ (234.2) Ber. C 61.53 H 7.68 N 11.95

Gef. C 61.71 H 7.61 N 12.00 Mol.-Gew. 225 (kryoskop. in Benzol)

Dimethyl-bis-[\alpha-äthyl-\beta-\beta-äthylen-ureido]-silan (VI): Ansatz: 1.8 g (13 mMol) *II* und 1.9 g (27 mMol) *Äthylisocyanat*. Die farblosen Kristalle werden $\frac{1}{2}$ Stde. bei 40° am Ölpumpen-Vak. getrocknet. Sie verfärben sich beim Aufbewahren im Kolben. Schmp. 52–54°, Ausb. 3.4 g (95%).

$C_{12}H_{24}N_4O_2Si$ (284.2) Ber. C 50.67 H 8.44 N 19.71

Gef. C 51.12 H 8.32 N 19.63 Mol.-Gew. 268 (kryoskop. in Benzol)

3-Trimethylsilyl-1-äthyl-imidazolidinon-(2) (VII): 2.0 g (11 mMol) *III* werden 3 Stdn. auf 140° erwärmt. Sdp._{0.1} 53–55°, Ausb. 1.2 g (60%). Bei mehrfacher Wiederholung dieses Versuches werden fast immer polymere Produkte erhalten. Analyse und Mol.-Gew. stimmen gut mit den für *III* berechneten Werten überein.

Dimethyl-bis-[1-äthyl-2-oxo-imidazolidinyl-(3)]-silan (VIII): 3.4 g (12 mMol) *VI* werden innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. auf 140° erwärmt. Anschließend wird das Produkt am Ölpumpen-Vak. destilliert (viskoses Öl). Sdp._{0.1} 125–130°, Ausb. 2.5 g (74%).

$C_{12}H_{24}N_4O_2Si$ (284.2) Ber. C 50.67 H 8.44 N 19.71

Gef. C 50.97 H 8.26 N 20.01 Mol.-Gew. 278 (kryoskop. in Benzol)

1-Äthyl-imidazolidinon-(2) (IX): 2.5 g (9 mMol) *VIII* werden mit 0.9 g (20 mMol) *Äthanol* 2–3 Stdn. auf 80° erwärmt. Die fraktionierte Destillation ergibt neben Dimethyl-diäthoxysilan das gewünschte *IX*. Die Spaltung der Si–N-Bindung kann auch mit Wasser erfolgen. Verbindung *IX* entsteht außerdem in einer Ausbeute von 60% in einer „Eintopfreaktion“ aus *II* über *VI* und *VIII*. Sdp._{0.1} 88–90°, Schmp. 41–43°, Ausb. 1.4 g (70%).

$C_5H_{10}N_2O$ (114.1) Ber. C 52.58 H 8.76 N 24.54 Gef. C 52.96 H 8.62 N 24.50

Infolge der Assoziation von *IX* (Wasserstoffbrückenbindung) ergab die kryoskop. als auch osmotrische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol zu hohe Werte (170–180). IR-Banden: Es wurden folgende Konzentrationen gemessen: ~ 3 mg in 20 ccm CCl_4 und ~ 15 mg in 20 ccm CCl_4 . $\nu N-H$ monomer 3464/cm; $\nu N-H$ assoziiert ~ 3234 /cm; $\Delta\nu N-H$ ~ 230 /cm; $\nu C=O$ monomer 1716/cm; $\nu C=O$ assoziiert ~ 1700 /cm; $\Delta\nu C=O$ ~ 16 /cm.

3-Trimethylsilyl-1-äthyl-imidazolidinon-(2) (VII): 1.2 g *IX* (10.5 mMol) werden mit 6.0 ccm (11 mMol) *Butyllithium*-Lösung (in Hexan) bei Eiskühlung versetzt. Es erfolgt lebhafte Reaktion. Das ausgeschiedene Salz (*X*) wird mit 1.2 g (11 mMol) *Trimethylchlorosilan*, gelöst in 5 ccm absol. Äther, umgesetzt. Das heterogene Reaktionsgemisch wird noch 4–5 Stdn. auf 50° erwärmt. Aufgearbeitet wird wie bei *I* beschrieben. Sdp._{0.1} 52–54°, Ausb. 1.2 g (63%).

$C_8H_{18}N_2OSi$ (186.1) Ber. C 51.58 H 9.67 N 15.04

Gef. C 51.41 H 9.88 N 15.41 Mol.-Gew. 179 (kryoskop. in Benzol)
[40/65]