

Jürgen Stenzel<sup>1)</sup> und Wolfgang Sundermeyer

Chemische Reaktionen in Salzschnmelzen, XIV<sup>2)</sup>

## Über die Darstellung von Bis-trimethylsilyl-carbodiimid und Bis-trimethylsilyl-acetylen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen<sup>3)</sup>

(Eingegangen am 9. Mai 1967)

In einer Lithiumchlorid-Kaliumchlorid-Schnmelze wird Chlor-trimethyl-silan mit technischem Kalkstickstoff bzw. Dinatriumcyanamid zu Bis-trimethylsilyl-carbodiimid (1) und mit Calciumcarbid zu Bis-trimethylsilyl-acetylen (2) in guten Ausbeuten umgesetzt.

Geschmolzene Salze haben sich in vielen Fällen als gute Reaktionsmedien bzw. Lösungsmittel für präparative Zwecke erwiesen<sup>4)</sup>, insbesondere dort, wo andere Darstellungsmöglichkeiten unbefriedigend waren. So können beispielsweise die Silylpseudohalogenide günstig durch Reaktion von Chlorsilanen mit Alkalipseudohalogeniden, die in einer Salzschnmelze gelöst sind, dargestellt werden<sup>5)</sup>. Die gewünschten Produkte fallen — im Unterschied zu herkömmlichen Methoden — gleich lösungsmittelfrei und in hoher Reinheit an.

Auch für Cyanamide und Carbide<sup>6)</sup> erweisen sich geschmolzene Salze als geeignete Lösungsmittel. Diese Stoffe liegen offensichtlich in ionischer Form gelöst vor und lassen sich mit polaren Verbindungen, wie zum Beispiel den Chlorsilanen, zur Reaktion bringen. Auf diese Weise gelang ein neuer, präparativ vorteilhafter Zugang zum Bis-trimethylsilyl-carbodiimid (1) und zum Bis-trimethylsilyl-acetylen (2).

*Pump* und *Wannagat*<sup>7)</sup> sowie *Birkhofer*, *Ritter* und *Richter*<sup>8)</sup> haben früher je drei verschiedene Wege zur Darstellung von 1 angegeben, von denen vier über die Stufe eines intermediär gebildeten silylierten Harnstoffs (bzw. Thioharnstoffs) verlaufen. Bei den anderen beiden Methoden entsteht die Substanz durch Abspaltung von Chlorwasserstoff bzw. Silberchlorid aus Cyanamid bzw. Silbercyanamid und Chlor-trimethyl-silan. Während für die Chlorwasserstoff-Abspaltung eine starke Base (Triäthylamin) benötigt wird, verläuft die

1) *J. Stenzel*, Teil der Dissertat., Univ. Göttingen 1967; vorgetragen auf der GDCh-Fachgruppentagung „Analyse und Chemie der Schnmelzen“, Freudenstadt 9.—11. 5. 1967.

2) XIII. Mitteilung: *W. Sundermeyer* und *W. Verbeek*, *Angew. Chem.* **78**, 107 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 1 (1966).

3) Neue Adresse: Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Tiergartenstraße.

4) *W. Sundermeyer*, *Angew. Chem.* **77**, 241 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 222 (1965).

5) *W. Sundermeyer*, *Z. anorg. allg. Chem.* **313**, 290 (1962).

6) *W. A. Barber* und *C. L. Sloan*, *J. physic. Chem.* **65**, 2026 (1961).

7) *J. Pump* und *U. Wannagat*, *Liebigs Ann. Chem.* **652**, 21 (1962).

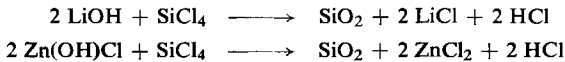
8) *L. Birkhofer*, *A. Ritter* und *P. Richter*, *Tetrahedron Letters* [London] **5**, 195 (1962).



## Beschreibung der Versuche

*Apparatur:* Wir verwendeten die bereits früher beschriebene Apparatur<sup>5)</sup>, die jedoch wegen der Aggressivität der Lithiumchlorid-Kaliumchlorid-Schmelze nunmehr aus einem V2A-Stahl-Gefäß bestand.

*Trocknen hygroskopischer Schmelzen:* Für die Umsetzung hydrolyseempfindlicher Substanzen, wie Chlorsilane, benötigt man wasser- und hydroxylionen-freie Schmelzen, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Früher beschriebene Methoden<sup>14,15)</sup> sind sehr umständlich und zeitraubend. Für präparative Bedürfnisse genügt es jedoch, wenn die Schmelze mit dem hydrolyseempfindlichsten der Chlorsilane, dem Siliciumtetrachlorid, bei erhöhter Temperatur in innigen Kontakt gebracht wird. Dabei setzen sich Hydroxide wie folgt um:



Das entstehende Siliciumdioxid besteht aus weißen, leichten Flocken, die auf der Schmelze schwimmen und durch mehrmaliges ruckartiges Einblasen von trockenem Stickstoff als Staubwolke aus dem Reaktionsgefäß entfernt werden können.

1680 g der *eutektischen LiCl-KCl-Schmelze* (41 Mol-% KCl) werden erschmolzen (Schmp. 352°), gleichzeitig mit Stickstoff ausgeblasen und bei 500° unter Verwendung eines Begasungsrührers<sup>5)</sup> etwa 30 Min. lang mit 35 g *Siliciumtetrachlorid* behandelt und das entstandene Siliciumdioxid wie oben beschrieben entfernt. Analog gelingt sogar die Entwässerung einer Zinkchlorid-Kaliumchlorid-Schmelze.

*Materialien:* *Chlor-trimethyl-silan*, frisch destilliert, Sdp. 57.5°, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen<sup>16)</sup>. *Kalkstickstoff*, CaNCN, techn. Produkt, Knapsack AG, Knapsack b. Köln<sup>16)</sup>. *Dinatriumcyanamid*, Na<sub>2</sub>NCN, techn., 95proz. in Eiform, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen<sup>16)</sup>. *Calciumcarbid*, CaC<sub>2</sub>, schwarzes techn. Produkt (ca. 95proz.).

### *Bis-trimethylsilyl-carbodiimid (1)*

a) *Aus Kalkstickstoff:* Zu 1.68 kg getrockneter *LiCl-KCl-Schmelze* werden 250 g *Kalkstickstoff* gegeben. Bei 400° werden in 28 Stdn. 844 g *Chlor-trimethyl-silan* unter Einsatz des Begasungsrührers durch die Schmelze geleitet. Neben 369 g nicht umgesetztem Silan (Umsatz 56.3%) werden 186 g **1** (46%, bez. auf umgesetztes Chlor-trimethyl-silan) erhalten. Als Nebenprodukte entstehen 120 g eines Gemisches aus Trimethylsilylisocyanat, Hexamethyl-disiloxan und Trimethylsilylcyanid.

b) *Aus Dinatriumcyanamid:* Zu 2.24 kg entwässerter *LiCl-KCl-Schmelze* werden 229 g *Dinatriumcyanamid* gegeben und bei 400° 515 g *Chlor-trimethyl-silan* eingeleitet. In der gleichen Schmelze werden weitere 227 g *Dinatriumcyanamid* gelöst und erneut 386 g *Chlor-trimethyl-silan* zugegeben. (Zugabe des Silans in insgesamt 40 Stdn.) 165 g nicht umgesetztes Silan (Umsatz 81.7%) und 477 g (76%, bez. auf umgesetztes Chlor-trimethyl-silan) werden gewonnen und durch Sdp. (164°), IR-Spektrum sowie C,H-Analyse charakterisiert.

*Bis-trimethylsilyl-acetylen (2):* Zu 1.68 kg der getrockneten *LiCl-KCl-Schmelze* werden 225 g pulverförmiges *Calciumcarbid* gegeben. In 29 Stdn. werden 687 g *Chlor-trimethyl-silan* bei 400° in analoger Arbeitsweise in die Schmelze eingerührt. 436 g davon werden zurück-erhalten (Umsatz 36.5%). Neben 20 g Hexamethyl-disiloxan entstehen 151 g **2** (77%, bez. auf umgesetztes Silan). Schmp. 26°, Sdp. 136°.

<sup>14)</sup> H. A. Laitinen, W. S. Ferguson und R. A. Osteryoung, J. Electrochem. Soc. **104**, 516 (1957).

<sup>15)</sup> J. B. Raynor, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 360 (1963).

<sup>16)</sup> Den genannten Firmen danken wir für die freundliche Überlassung der Substanzen.