

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES DICYANAMID- UND DES TRICYAN- METHANID-IONS XII*. ORGANOSILICIUM-DICYANAMIDE UND -TRICYANMETHANIDE

H. KÖHLER UND K. H. MAUSHAKE

Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle/Saale (DDR)

(Eingegangen den 25. März 1968)

SUMMARY

Preparation and properties of some new organosilicon pseudohalides $R_3SiN(CN)_2$ ($R = C_6H_5, C_6H_5O, CH_3$), $(C_6H_5)_3SiC(CN)_3$ and $(C_6H_5)_2Si[N(CN)_2]_2$ are reported. With the exception of $(C_6H_5)_3SiN(CN)_2$ the compounds are stable only at low temperatures, the stability of the triorganosilyl pseudohalides is decreasing in the series $R = C_6H_5 > C_6H_5O > CH_3$ and $X = N(CN)_2^- > C(CN)_3^-$. Using results of infrared spectroscopic measurements, the structures of the compounds are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Darstellung und Eigenschaften von Organosilicium-pseudohalogeniden $R_3SiN(CN)_2$ ($R = C_6H_5, C_6H_5O, CH_3$), $(C_6H_5)_3SiC(CN)_3$ und $(C_6H_5)_2Si[N(CN)_2]_2$ werden beschrieben. Die neuartigen Verbindungstypen sind mit Ausnahme des Dicyanamidotriphenylsilans nur bei tiefer Temperatur beständig. Die Stabilität der Triorganosilicium-pseudohalogenide nimmt in der Reihe $R = C_6H_5 > C_6H_5O > CH_3$ und $X = N(CN)_2^- > C(CN)_3^-$ ab. Die Strukturen der Verbindungen werden anhand IR-spektroskopischer Untersuchungen diskutiert.

EINLEITUNG

Dicyanamid $[N(CN)_2]^-$ und Tricyanmethanid $[C(CN)_3]^-$ lassen sich der Reihe der Pseudohalogenide zuordnen^{2,3}. Eingehende komplexchemische Untersuchungen der letzten Jahre charakterisieren $N(CN)_2^-$ und $C(CN)_3^-$ als einzählige, in Brückenfunktion auch mehrzählige, über Stickstoff haftende Liganden, die in enger Beziehung zu anderen Pseudohalogeniden wie NCS^- , NCO^- , NCS_2^- und N_3^- stehen^{4,5}.

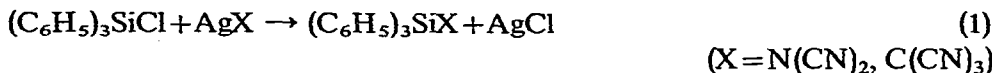
Auch Organometall-dicyanamide und -tricyanmethanide sind durch Reaktion von Organometall-jodiden mit Silber-dicyanamid bzw. Silber-tricyanmethanid oder durch Umsetzung von Organometall-hydroxiden mit Cyanoform (Dicyanketenimin)⁶ zugänglich. Bisher wurden Organogermanium-, -zinn- und -bleiderivate, $(C_6H_5)_3MX^{7,8}$ und $R_2SnX_2^1$ [$X = N(CN)_2, C(CN)_3, R = CH_3, C_6H_5$], beschrieben. In der

* Teil XI siehe Ref. 1.

vorliegenden Arbeit sollen die Untersuchungen auf homologe Organosilicium-pseudohalogenide ausgedehnt werden.

Darstellung und Eigenschaften der Organosilicium-pseudohalogenide

Triphenylchlorsilan reagiert mit Silber-dicyanamid oder -tricyanmethanid in geeigneten organischen Lösungsmitteln gemäss Gl. (1) unter Metall-Halogen-Austausch, wobei die entsprechenden Triphenylsilicium-pseudohalogenide entstehen.



Während Dicyanamidotriphenylsilan eine thermisch recht beständige Verbindung repräsentiert, zersetzt sich das homologe Tricyanmethanidotriphenylsilan bereits bei Temperaturen oberhalb -20° unter Bildung orangeroter, polymerer Körper. Darstellung und Isolierung dieser Verbindung bedingen ein Arbeiten bei tiefer Temperatur. Bei Raumtemperatur gleichfalls unbeständige Substanzen werden auch durch Reaktion von Silber-dicyanamid mit Trimethylchlorsilan und Triphenoxychlorsilan erhalten. Dicyanamidotrimethylsilan stellt eine bei tiefer Temperatur farblose kristalline Verbindung dar, die bei $+5^\circ$ schmilzt und nach weiterem vorsichtigen Erwärmen auf $10-15^\circ$ sofort zu einer gelben bis orangegelben glasigen Masse polymerisiert. Dicyanamidotrimethylsilan ist nicht nur mit Silber-dicyanamid, sondern auch bei erhöhter Reaktionsdauer mit Kalium-dicyanamid darzustellen. Wegen der grossen Tendenz zur Bildung polymerer Reaktionsprodukte werden $(C_6H_5O)_3SiN(CN)_2$ und $(C_6H_5)_2Si[N(CN)_2]_2$ nicht vollkommen farblos erhalten. Die blass-gelbe Farbe der Verbindungen deutet bereits bei tiefer Temperatur langsam einsetzende Polymerisationsreaktionen an.

Auch aus Lösungen von Dicyanamidotriphenoxysilan in Tetrahydrofuran scheiden sich nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur polymere Zersetzungsprodukte ab.

Die Stabilität der Triorganosilicium-pseudohalogenide nimmt in der Reihe $R = C_6H_5 > C_6H_5O > CH_3$ ab. Sie ist erheblich geringer als die der früher dargestellten homologen Triphenylmetall-pseudohalogenide^{7,8}. Die dargestellten Dicyanamido-organosilane stellen die ersten Nichtmetall-dicyanamide dar, nachdem kürzlich mit $PCl_4C(CN)_3$ bereits ein Nichtmetall-tricyanmethanid beschrieben worden ist⁹.

Infrarotspektren und Struktur

Für die Dicyanamido-organosilane bzw. für Tricyanmethanidotriphenylsilan sind verschiedene Strukturen zu diskutieren. Es erscheinen Bindungen der Pseudohalogenidgruppen an Silicium über Cyanostickstoff [(I), (II)] oder über Amidstickstoff (III) bzw. Kohlenstoff (IV) möglich.

Im Falle der Triorganometall-dicyanamide und -tricyanmethanide wurde aus den IR-Spektren auf eine Bindung der Pseudohalogenid-Liganden über Cyanostickstoff gemäss (I) bzw. (II) geschlossen^{7,8}. Während es nicht möglich ist, aus der Anzahl der den Pseudohalogenid-Resten zuzuordnenden Banden eindeutig zwischen den verschiedenen Strukturen zu unterscheiden, lassen sich klarere Aussagen aus der Lage der $C\equiv N$ -, C-C- und C-N-Valenzschwingungsbanden ableiten.

Für die Struktur (I) bzw. (II) sollte die Lage der $C\equiv N$ -, C-C- und C-N-Valenz-

schwingungsbanden jener der freien Ionen weitgehend entsprechen. Dagegen sollte im Falle von Struktur (III) oder (IV) wegen des dann reinen Dreifachbindungscharakters der $C\equiv N$ -Bindung eine Verschiebung der CN-Valenzschwingungsbanden nach höheren Wellenzahlen zu beobachten sein.

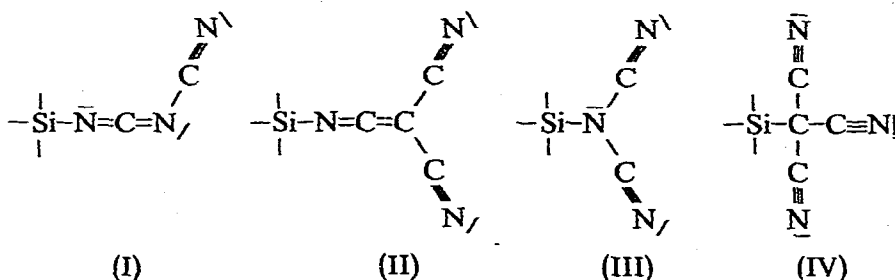


Tabelle 1 gibt einen Überblick über die an den Organosiliciumpseudohalogeniden beobachteten $C\equiv N$ -Valenzschwingungsbanden.

TABELLE 1

CN-VALENZSCHWINGUNGSBANDEN DER DARGESTELLTEN ORGANOSILICIUM-PSEUDOHALOGENIDE

Verbindung	$\nu(C\equiv N)$ (cm^{-1})
$(C_6H_5)_3SiN(CN)_2^a$	2200 sst, 2284 m [$\nu(C-N)$ 900 m, 1390 m]
$(C_6H_5)_3SiNCC(CN)_2^b$	2168 sst, 2225 (Sch)
$(C_6H_5)_2Si[N(CN)_2]_2^a$	2148 m (Sch), 2212 sst, 2266 m
$(C_5H_5O)_3SiN(CN)_2^a$	2150 (Sch), 2210 sst, 2267 m
$(CH_3)_3SiN(CN)_2^c$	2154 (Sch), 2214 sst, 2262 m

^a Aufnahme in Nujol. ^b Aufnahme in THF. ^c Aufnahme in Äther.

Für Tricyanmethanidotriphenylsilan folgt aus der Übereinstimmung der Lage von $\nu(C\equiv N)$ (symm.) mit jener des freien Tricyanmethanid-Ions¹⁰ eine Bindung des Pseudohalogenidrestes über Cyanostickstoff gemäss (II) mit einem ebenen Bau der $C(CN)_3$ -Gruppe. Infolge der gegenüber dem freien $C(CN)_3$ -Ion vorliegenden Symmetrieverringerung erscheint neben der symmetrischen CN-Valenzschwingungsbande die asymmetrische CN-Valenzschwingungsbande bei 2225 cm^{-1} .

Vergleicht man die Lage der $\nu(C\equiv N)$ der Dicyanamidosilane mit jenen des freien Dicyanamid-Ions¹¹, so resultieren deutliche Unterschiede. Während das freie $N(CN)_2$ -Ion durch zwei etwa gleich intensive CN-Valenzschwingungsbanden bei 2170 und 2230 cm^{-1} charakterisiert ist, werden an den Dicyanamidosilanen neben einer sehr intensiven CN-Valenzschwingungsbande zwischen 2200 und 2215 cm^{-1} , eine Bande geringer Intensität bei etwa 2265 cm^{-1} sowie in verschiedenen Fällen eine Schulter im Bereich von etwa 2150 cm^{-1} beobachtet. Die gegenüber dem freien $N(CN)_2$ -Ion auftretende Verschiebung der CN-Valenzschwingungsbanden nach höheren Wellenzahlen spricht für eine Bindung der Dicyanamid-Gruppen an Silicium über das zentrale Stickstoff-Atom gemäss (III), wenngleich eine sichere Klärung dieses Strukturproblems allein auf der Grundlage der IR-Spektren nicht möglich erscheint.

EXPERIMENTELLES

Dicyanamidotriphenylsilan

Eine Suspension von 4 g $\text{AgN}(\text{CN})_2$ in einer Lösung von 4.45 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ in 50 ml Benzol wird 30 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Das nach Filtration gewonnene schwach gelbe Filtrat wird durch Behandlung mit Aktivkohle entfärbt und schliesslich das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält Dicyanamidotriphenylsilan als farblose Kristallmasse mit einer Ausbeute von 3.7 g (75% d. Th.). Die Verbindung ist in Benzol, Chloroform, Acetonitril und Diäthyläther gut löslich. Schmp.: 139°. Durch Umsetzung von 4.45 g Triphenylchlorsilan mit 4 g Silberdicyanamid in 50 ml Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur wird die gleiche Verbindung nach zweieinhalb-stündiger Reaktionsdauer mit einer Ausbeute von 84% d. Th. (4.1 g) dargestellt. (Gef.: C, 74.29; H, 5.11; N, 12.50; Si, 8.34; Mol.-Gew. Kryoskop. in Benzol, 307.5. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Si}$ ber.: C, 73.81; H, 4.65; N, 12.91; Si, 8.63%; Mol.-Gew., 325.45.)

Tricyanmethanidotriphenylsilan

3 g $\text{AgC}(\text{CN})_3$ werden mit 2.95 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ in 50 ml Tetrahydrofuran bei -25° und einer Reaktionsdauer von 2.5 Stdn. umgesetzt. Nach Filtration wird die Lösung auf etwa 20 ml eingeeengt, das Reaktionsprodukt als blassgelbe mikrokristalline Verbindung durch Zusatz von 50 ml gekühltem Heptan ausgefällt, filtriert und im Vakuum getrocknet. Auch während dieses Trockenprozesses wird ein Ansteigen der Temperatur vermieden. Tricyanmethanidotriphenylsilan wird mit einer Ausbeute von 69% d. Th. (2.45 g) erhalten. Die Verbindung ist gut löslich in Tetrahydrofuran, etwas löslich in Benzol und Acetonitril. Tricyanmethanidotriphenylsilan ist thermisch instabil, die Zersetzung setzt bereits oberhalb -20° ein, wobei eine Gelbfärbung beobachtet wird. Bei Raumtemperatur färbt sich Tricyanmethanidotriphenylsilan zunächst orangerot, schliesslich nach längerer Zeit dunkelrot. (siehe auch Ref. 7). (Gef.: C, 76.31; H, 4.66; N, 11.89; Si, 8.63. $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Si}$ ber.: C, 75.61; H, 4.33; N, 12.02; Si, 8.04%.)

Bis(dicyanamido)diphenylsilan

2.6 g $\text{AgN}(\text{CN})_2$ werden mit 2.5 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ bei -20° in 40 ml Tetrahydrofuran zur Reaktion gebracht. Nach 2.5 Stdn. wird filtriert, das Filtrat auf etwa 20 ml eingeeengt und das Reaktionsprodukt durch Zusatz von 50 ml n-Heptan ausgefällt. Bis(dicyanamido)diphenylsilan wird als nahezu farblose, kristalline Verbindung mit einer Ausbeute von 2.55 g (81% d. Th.) erhalten. Die Verbindung ist in Tetrahydrofuran gut, in Chloroform und Acetonitril etwas löslich. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz oberhalb 50° infolge eintretender Polymerisationsreaktionen intensiv gelb. (Gef.: C, 61.29; H, 3.43; N, 25.88; Si, 8.73. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{Si}$ ber.: C, 61.13; H, 3.21; N, 26.73; Si, 8.93%.)

Dicyanamidotriphenoxysilan

Entsprechend vorstehender Vorschrift werden 2.6 g Silberdicyanamid mit 3.35 g Triphenoxylchlorsilan in 40 ml Tetrahydrofuran bei -15° und einer Reaktionsdauer von 2.5 Stdn. umgesetzt. Nach Filtration und Einengen des Filtrats auf 20 ml wird die Verbindung durch Zusatz von 50 ml n-Heptan ausgefällt. Dicyanamidotriphenoxysilan ist thermisch unbeständig. Bereits bei tiefer Temperatur treten Zer-

setzungsreaktionen in Erscheinung, die zu einer Gelbfärbung der Präparate führen, aus Lösungen von Dicyanamidotriphenoxysilan in Tetrahydrofuran scheiden sich bereits bei Raumtemperatur höhermolekulare Zersetzungsprodukte aus. Ausbeute 2.95 g (78% d.Th.). (Gef.: C, 63.44; H, 4.52; N, 11.59; Si, 7.76. $C_{20}H_{15}N_3O_3Si$ ber.: C, 64.32; H, 4.05; N, 11.25; Si, 7.52%.)

Dicyanamidotrimethylsilan

2.18 g $(CH_3)_3SiCl$ und 5.4 g $AgN(CN)_2$ werden in 50 ml Äther bei -25° und einer Reaktionszeit von zwei Stunden miteinander umgesetzt. Es wird filtriert und der Äther unter fortwährendem Kühlen im Vakuum abdestilliert. Dicyanamidotrimethylsilan hinterbleibt als farblose, kristalline Verbindung, die in Äther, Acetonitril und Tetrahydrofuran gut löslich ist und bei $4-5^\circ$ schmilzt. Ausbeute 2.67 g (96% d.Th.).

Beim Erwärmen auf $10-15^\circ$ setzt eine sehr rasche Polymerisation ein, wobei in exothermer Reaktion gelbe bis rote Polymerisationsprodukte entstehen.

Die Verbindung ist auch durch Umsetzung von Trimethylchlorasilan mit Kaliumcyanamid in Äther zugänglich. Bei einer Umsetzung von 2.18 g $(CH_3)_3SiCl$ mit 1.6 g $KN(CN)_2$ in 50 ml Äther werden nach einer Reaktionsdauer von 12 Std. bei -25° 2.1 g Dicyanamidotrimethylsilan (76% d.Th.) erhalten. (Gef.: Si, 19.51. $C_5H_9N_3Si$ ber.: Si, 20.17%.)

Die Infrarotspektren werden mit Hilfe eines Ultrarotspektrographen UR 10 der Firma Carl Zeiss Jena aufgenommen.

DANK

Herrn Prof. Dr. K. ISSLEIB sind wir für die stete Förderung dieser Arbeit zu herzlichem Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 H. KÖHLER UND B. SEIFERT, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 253.
- 2 L. BIRCKENBACH UND K. KELLERMANN, *Ber.*, 58 (1929) 786 und folgende Mitt.
- 3 W. MADELUNG UND F. KERN, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 427 (1922) 1.
- 4 H. KÖHLER UND B. SEIFERT, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 352 (1967) 265 und frühere Mitt.
- 5 W. BECK, W. HIEBER UND G. NEUMAIR, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 344 (1966) 285 und vorhergehende Mitt.
- 6 S. TROFIMENKO, *J. Org.-Chem.*, 28 (1963) 217.
- 7 W. BECK, H. S. SMEDAL UND H. KÖHLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 354 (1967) 69.
- 8 H. KÖHLER UND W. BECK, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 9 H. J. EMELEUS UND D. F. TOY, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 269.
- 10 F. A. MILLER UND W. K. BAER, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 73.
- 11 M. KUHN UND R. MECKE, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 3010.