

Beiträge
zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen, 16. Mitt.^{1,*}

N-Silyl-carbonamide und N-Silyl-carbamidsäureester

Von

Joachim Pump² und Ulrich Wannagat³

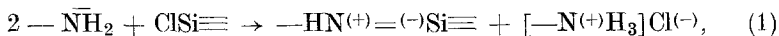
Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen
Hochschule Aachen

(Eingegangen am 29. Dezember 1961)

Die durch direkte Silylierung von Carbonamidgruppen mit Halogensilanen nicht zugänglichen Verbindungen der Gruppierung $R-\text{CONHSiR}'_3$ konnten durch Umsetzung von Säureamiden oder Säurechloriden mit Hexamethyldisilazan gewonnen werden. So wurden Derivate mit $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CONHSiR}'_3, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{OCH}(\text{CH}_3)_2$; $R' = \text{CH}_3$ (vgl. Tab. 1) dargestellt und in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften näher studiert.

1. Einführung

Reagieren $-\text{NH}_2$ -Gruppen allgemein leicht mit Halogensilanen zu N-Silylaminoderivaten



so versagen diese Umsetzungen, wenn den N-Atomen CO-Gruppen, wie etwa in den Carbonsäureamiden, benachbart sind. Selbst Siliciumtetrachlorid bildet mit Harnstoff nur eine Additionsverbindung $\text{SiCl}_4 \cdot 6 \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ⁴, ohne daß dabei normale kovalente Si—N-Bindungen entstehen. Nach-

* Herrn Prof. Dr. A. Zinke zum 70. Geburtstag gewidmet.

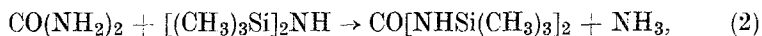
¹ 15. Mitt.: U. Wannagat und H. Kuckertz, *Angew. Chem.* **74**, 117 (1962).

² Auszug aus der Dissertation J. Pump, Techn. Hochsch. Aachen 1962.

³ Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Techn. Hochsch. Graz, Rechbauerstr. 12.

⁴ U. Wannagat, R. Schwarz, H. Voss und K. G. Knauff, *Z. anorg. allgem. Chem.* **277**, 73 (1954).

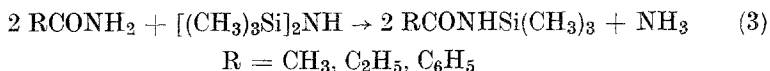
dem es uns gelungen war, Harnstoff mit Hexamethyldisilazan in den *N,N'*-Bis-[trimethylsilyl]-harnstoff überzuführen⁵,



lag es nahe, diese Methode auf Carbonsäureamide zu übertragen⁶.

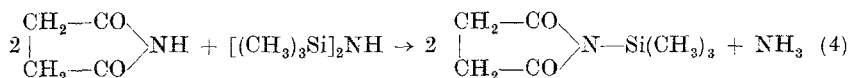
2. Die Silylierung von Carbonsäureamiden mit Hexamethyldisilazan

Erhitzt man Carbonsäureamide mit einem Überschuß (doppelte Menge) von Hexamethyldisilazan unter Rückfluß, so setzt mehr oder minder rasch Ammoniakentwicklung ein, und es bilden sich mit hoher Ausbeute *N*-Trimethylsilylcarbonamide:



Zur Anwendung gelangten Acet-, Propion- und Benzamid. Der Verlauf der Reaktion läßt sich an der NH_3 -Entwicklung kontrollieren. Ist diese beendet, destilliert man das überschüssige Hexamethyldisilazan ab und reinigt die entstandenen Produkte durch fraktionierte Vakuumdestillation.

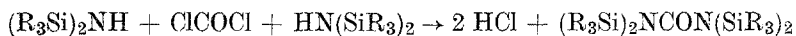
In analoger Reaktion setzte sich auch das Imid der Bernsteinsäure um:



Nicht dagegen ließen sich überraschenderweise das einfachste Dicarbonsäurediamid, das Oxamid $\text{H}_2\text{NCOCONH}_2$ — gewissermaßen ein um eine CO-Gruppe vermehrter Harnstoff — und nur schwierig und unter teilweiser Zersetzung das Urethan mit Hexamethyldisilazan silylieren. Hier führte eine Umkehrung des anfangs vergeblich angewandten Prinzips ($\text{RCONH}_2 + \text{ClSiR}_3$), nämlich die Umsetzung von Säurechloriden mit Silylaminen ($\text{RCOCl} + \text{H}_2\text{NSiR}_3$) zum Ziele.

3. Darstellung *N*-silylierter Carbonamidgruppen aus Säurechloriden mit Hexamethyldisilazan

Phosgen hatte sich mit Hexamethyldisilazan nicht wie erhofft zu silylsubstituierten Harnstoffen, sei es gemäß



oder gemäß



⁵ U. Wannagat, J. Pump und C. Krüger, Z. anorg. allgem. Chem. (im Druck).

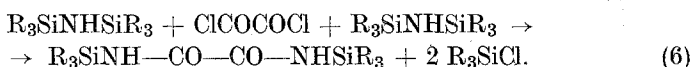
⁶ Vorl. Mitt. vgl. J. Pump und U. Wannagat, Österr. Chemiker-Ztg. **62**, 319 (1961).

sondern im wesentlichen nach

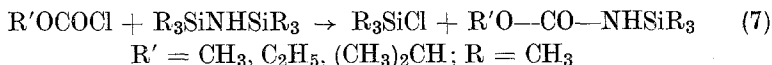


umgesetzt⁵.

Es überraschte daher, daß das Oxalylchlorid mit — hierbei in geringem Unterschub eingesetztem — Hexamethyldisilazan in exothermer Reaktion ohne Schwierigkeiten zu dem über Oxamid vergeblich gesuchten N,N'-Bis-[trimethylsilyl]-oxamid führte:

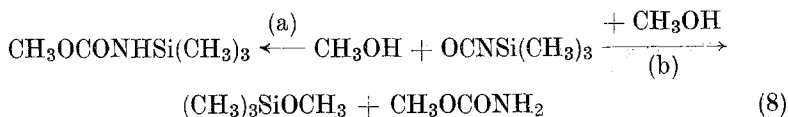


In ähnlicher Reaktion konnten daraufhin auch Chlorkohlensäureester und Hexamethyldisilazan zu N-silylsubstituierten Carbamidsäureestern umgesetzt werden:

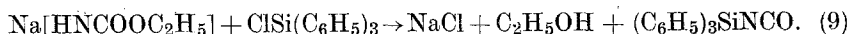


Die Ausbeuten lagen jeweils bei 80%.

Zu silylsubstituierten Carbamidsäureestern zu gelangen hatten vergeblich die Arbeitskreise um *Goubeau*⁷ und *Gilman*⁸ versucht. So reagiert Trimethylsilyl-N-cyanat mit CH_3OH nicht unter Addition (a), sondern als Pseudohalogenid des Siliciums unter Methanolyse⁷ (b)

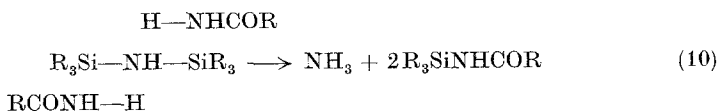


und auch die Umsetzung des Na-Urethans mit Triphenylchlorsilan ergab praktisch nur Triphenylsilyl-N-cyanat⁸:



4. Betrachtungen über den Reaktionsmechanismus

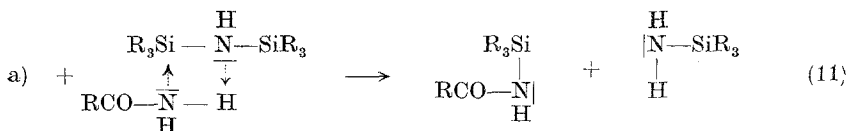
Die relativ einfache Umsetzungsgleichung zwischen Säureamiden und Hexamethyldisilazan (Rkk. 2; 3) läßt auf den ersten Blick vermuten, daß die Silylgruppen des Hexamethyldisilazans lediglich gegen H-Atome der Säureamidgruppen ausgetauscht werden:



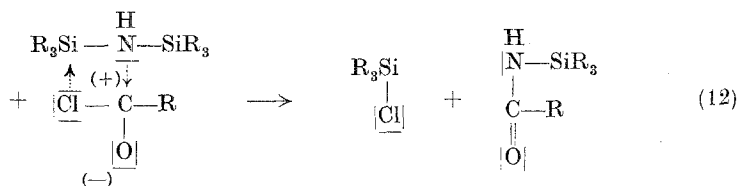
⁷ J. *Goubeau* und D. *Paulin*, Chem. Ber. **93**, 1111 (1960).

⁸ H. *Gilman*, B. *Hofferth* und A. W. *Melvin*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3045 (1950).

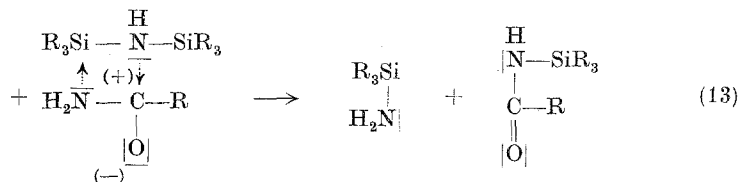
Bei näherer Betrachtung müßte aber die Gesamtreaktion in die folgenden Teilschritte aufgegliedert werden:



Die Spaltung der Si—N-Bindung des Hexamethyldisilazans würde sich hierbei durch den elektrophilen Angriff des protonierten Carbonamidwasserstoffs auf das N-Atom des Disilazans im Verein mit dem nucleophilen Eingriff des Elektronenpaares des Carbonamidstickstoffs in die Si-*d*-Orbitale des Disilazans deuten lassen, wie sie auch durch HOH oder HCl bewirkt werden. Im Vergleich mit der Darstellung der —CONHSiR₃-Gruppierung über Säurechloride und Hexamethyldisilazan, die gemäß



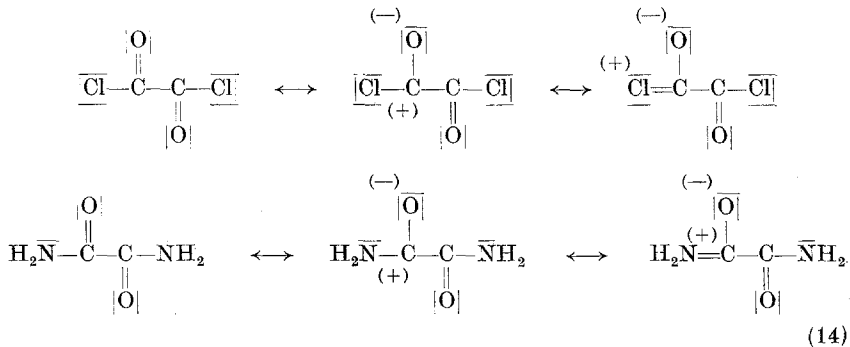
ablaufen wird, ist aber auch ein Reaktionsmechanismus



zu diskutieren. Er führt zu den gleichen Zwischenprodukten wie in (11 a), nur entstammt dort das letzten Endes entweichende NH₃ dem (R₃Si)₂NH, hier (13) dem Säureamid. Welcher Reaktionsweg von den Verbindungen tatsächlich eingeschlagen wird, ließe sich durch Verwendung von ¹⁵N erkennen, wobei R₃Si—¹⁵NH—SiR₃ ebenso gut wie RCO—¹⁵NH₂ zur Anwendung kommen könnte.

Sollte sich der Reaktionsmechanismus (13) bewahrheiten, hätte man im Hexamethyldisilazan eine Sonde in der Hand, das Gewicht der Carbeniumstrukturen in den mesomeren Grenzformeln der Säurechloride und Säureamide abzutasten. Diese müßte dem Experiment nach z. B. im Oxalylechlorid ausgeprägter sein als im Oxamid, das sicher leichter in eine

Ammoniumstruktur ausweichen kann als das Oxalylchlorid in eine Struktur mit formal (+1)-wertigem Chlor:



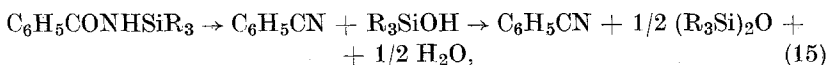
5. Chemische und physikalische Eigenschaften der N-Silyl-carbonamide und -carbamidsäureester

Die nach Kap. 2 und 3 dargestellten Verbindungen sind in Tab. 1 aufgezählt. Sie stellen farblose Flüssigkeiten oder Kristalle dar, die auch als feste Substanzen erstaunlich niedrig siedend und durch Sublimation

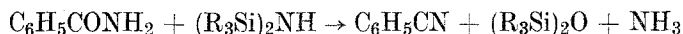
Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der N-Silylcarbonamide und -carbamidsäureester

Lfd. Nr.	Verbindung	Schmp. °C	Sdp. °C	Sdp. Torr	n_D^{20}	d_4^{25} g · cm ⁻³
I	(CH ₃) ₃ Si—NH—CO—CH ₃	48—49	124	83—85	—	—
II	(CH ₃) ₃ Si—NH—CO—C ₂ H ₅	66—67	132	98—100	—	—
III	(CH ₃) ₃ Si—NH—CO—C ₆ H ₅	117—121	—	—	—	—
IV	(CH ₃) ₃ Si—N(CO—CH ₂ —) ₂	—	72—73	2	1,4749	1,0635
V	(CH ₃) ₃ Si—NH—CO—CO—NH—Si(CH ₃) ₃	108—110	—	—	—	—
VI	(CH ₃) ₃ Si—NH—CO—OCH ₃	—	66—67	15	1,4267	0,9630
VII	(CH ₃) ₃ Si—NH—CO—OC ₂ H ₅	—	73	12	1,4261	0,9356
VIII	(CH ₃) ₃ Si—NH—CO—OCH(CH ₃) ₂	—	80	13	1,4220	0,9100

gereinigt werden können. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sind sie gut löslich und gegen Wasser relativ stabil, doch hydrolysiert das N-Trimethylsilyl-succinimid IV bereits an feuchter Luft und setzt sich beim Schütteln mit Wasser unter Erwärmung um. Die N-Silyl-carbamidsäureester besitzen einen angenehm aromatischen Geruch. Das Trimethylsilylbenzamid III zerfällt teilweise bereits bei der Darstellung:



wobei das Wasser das im Überschuß eingesetzte Disilazan angreift, so daß bei langem Kochen gemäß Rk. (3) eine Umsetzung nach



erfolgt.

Von allen dargestellten Verbindungen wurden die Infrarotspektren registriert. In Tab. 2 sind die Frequenzen dreier charakteristischer Substanzen zusammen mit denen des Bis-[trimethylsilyl]-harnstoffs angeführt und, soweit möglich, zugeordnet. Zur ausführlichen Abbildung und Diskussion vgl. *J. Pump*².

Tabelle 2. Wellenzahlen der IR-Absorptionsspektren einiger silylsubstituierter Carbonamide (R = CH₃)

Zuordnung	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{---}\bar{\text{N}}\text{---SiR}_3 \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{---}\bar{\text{C}}\text{---}\bar{\text{N}}\text{---SiR}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array} \right]_2$ V	$\text{R---}\bar{\text{C}}\text{---}\bar{\text{N}}\text{---SiR}_3$ $\begin{array}{c} \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ I	$\text{RO---}\bar{\text{C}}\text{---}\bar{\text{N}}\text{---SiR}_3$ $\begin{array}{c} \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ VI
νNH	3310 m	3350 m	3260 m	3300 m
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	2950 s	2940 m	2940 s	2960 m
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$	2890 s	2870 s	2880 s	2900 s
Amid I	1615 st	1665 st	1635 st	1700 st
			1510 s	
Amid II	1495 st		1455 st	1460 st
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1405 s	1405 st	1405 m	1405 st
			1360 s	
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	1266 m	1262 s	1258 m	1265 m
		1250 m	1245 st	1250 st
$\nu\text{C---O}$	1217 s?			1224 st
				1195 m
			1050 s	1086 m
			1003 s	
	914 s		943 s	938 m
$\nu_{\text{as}}\text{SiN(C)}$	850 st	850 st	866 st	870 st
ρCH_3	832 m		841 st	844 st
	799 s	804 s		792 m
	747 s		755 s	750 m
			738 m	
	726 m	721 s	730 m	
		707 s		
$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$	702 m	691 s	690 m	702 m

Experimentelles

a) *Ausgangssubstanzen*: Hexamethyldisilazan wurde nach *Sauer* und *Hasek*⁹ aus frisch destilliertem Trimethylchlorsilan mit Ammoniak in äther. Lösung mit 70% Ausb. dargestellt; Sdp. 124—126°, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4080$. Die übrigen

⁹ *R. O. Sauer* und *R. H. Hasek*, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 241 (1946).

Ausgangsprodukte standen über den Handel zur Verfügung und wurden, falls ihre Reinheit nicht ausreichend erschien, noch einmal destilliert oder umkristallisiert.

b) *Einzelheiten zur Darstellung der Verbindungen I—VIII*: Apparatur: Rundkolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler, darauf bei I—IV Gasableitungsrohr, das das gebildete NH_3 über einen Paraffinöl-Blasenzähler und ein Trockenröhrchen in eine Waschflasche mit vorgelegtem H_2SO_4 führte. Die H_2SO_4 -Menge war so bemessen, daß nach Entwicklung von etwa 105 bis 110% der nach (3) oder (4) berechneten NH_3 -Menge Methylrot als Indikator umschlug. Die Hauptmenge des NH_3 entstammt diesen Reaktionen, doch tritt gegen Ende der Umsetzungen ein langsamer Zerfall der bereits gebildeten $-\text{CONHSiR}_3$ -Gruppen in Nitril, Disiloxan und Wasser (analog Rk. 15) ein; dieses entwickelt mit dem überschüssigen Disilazan Disiloxan und zusätzliches Ammoniak.

Die Carbonamide wurden vorgelegt, die Säurechloride zum Hexamethyldisilazan zugetropft. Nach Ablauf der Reaktion wurde über 25—40 cm hohe Füllkörperkolonnen destilliert. Das bei den Ansätzen zur Darstellung von V—VIII entstehende R_3SiCl konnte in Kühlfallen praktisch quantitativ abgefangen und jeweils über Brechungsindex und IR-Spektrum identifiziert werden. Die Verbindungen I—VIII ließen sich allgemein von den geringen Beimengungen an unumgesetzten Ausgangssubstanzen und Zersetzungsprodukten leicht, nur bei I etwas umständlicher reinigen. Einzelheiten über den jeweiligen Reaktionsansatz und -verlauf können Tab. 3 entnommen werden.

Tabelle 3. Daten zur Darstellung und Ausbeute der N-Silylcarbonamide und -carbaminsäureester

Ausgangssubstanz	Eingesetzte Menge		Hexamethyldisilazan eingesetzt		Reaktionsdauer, Stdn.	% Ausbeute	Lfd. Nr.	Gefundenes R_3SiCl (erwartet 0,45 Mol) + überschüssiges RCOCl (0,05 Mol)		
	g	Mol	g	Mol				ber. g	gef. g	n_D^{20}
CH_3CONH_2	35,5	0,6	96,8	0,6	40	80	I			
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CONH}_2$	44,0	0,6	96,8	0,6	168	37	I			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$	72,8	0,6	96,8	0,6	40	73	II			
$(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{NH}$	72,8	0,6	96,8	0,6	1,5	90	III			
$(\text{COCl})_2$	39,6	0,4	64,6	0,4	1,5	83	IV			
CH_3OCOC	31,5	0,25	72,8	0,45	16	94	V	52,1	52,4	1,3909
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOC}$	47,3	0,5	72,8	0,45	16	77	VI	53,6	56,5	1,3862
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OCOC}$	54,5	0,5	72,8	0,45	16	78	VII	54,4	52,8	1,3915
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OCOC}$	61,3	0,5	72,8	0,45	16	64	VIII	55,0	54,2	1,3908

c) *Analysen und Messung der physikalischen Konstanten* wurden wie in früheren Mitteilungen der Veröffentlichungsreihe durchgeführt; es ergaben sich keine Abweichungen. Die Analysenergebnisse der Verbindungen I—VIII können aus Tab. 4 ersehen werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der deutschen chemischen Industrie für apparative Unterstützung.

Tabelle 4. Analysen der N-Silyl-carbonamide und -carbaminsäureester

Lfd. Nr.	Summenformel	Mol.-Gew.		% C		% H		% N		% Si	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	$C_5H_{13}ONSi \dots$	131,3	142	45,75	45,25	9,98	9,98	10,67	10,71	21,40	21,47
II	$C_6H_{15}ONSi \dots$	145,3	148	49,61	45,12	10,41	10,29	9,64	10,59	19,33	21,50
III	$C_{10}H_{15}ONSi \dots$	193,3	157	62,14	49,52	7,82	10,55	7,24	9,58	14,53	19,70
IV	$C_7H_{13}O_2NSi \dots$	171,3	182	49,09	62,09	7,65	7,89	8,18	7,33	14,51	14,51
V	$C_8H_{20}O_2N_2Si_2 \dots$	232,3	—	41,34	48,84	8,67	7,76	12,05	8,45	16,40	16,55
VI	$C_5H_{13}O_2NSi \dots$	147,3	158	40,78	48,75	8,90	8,68	9,51	8,58	16,72	16,72
VII	$C_6H_{15}O_2NSi \dots$	161,3	160	44,68	41,35	9,37	8,73	8,69	12,18	17,42	17,50
VIII	$C_7H_{17}O_2NSi \dots$	175,3	—	47,96	40,51	9,78	8,71	8,00	9,65	16,02	15,78
				47,34	40,68	9,69	9,32	8,02	8,61	15,75	15,75