

Über die Reaktion des Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amids mit Cyanaten und Thiocyanaten des Siliciums

Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,
33. Mitt.¹

Von

U. Wannagat, J. Pump* und H. Bürger

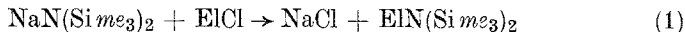
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz
und dem Department of Chemistry der Harvard University, Cambridge, Mass.

(Eingegangen am 4. September 1963)

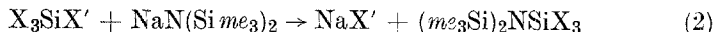
Die Reaktionen von Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid mit Siliciumtetra-N-cyanat, mit Trimethylsilyl-N-cyanat und mit Trimethylsilyl-N-thiocyanat führen stets zu Bis-[trimethylsilyl]-carbodiimid, $(me_3SiN)_2C$. Sie konnten durch systematische Verfolgung der Reaktionsschritte eindeutig aufgeklärt werden. Die NCO-Gruppe verhält sich danach silylsubstituierten Alkali-amiden gegenüber nicht wie ein Pseudohalogenid, sondern nur wie ein Carbonyl-Derivat, während bei N-Thiocyanatgruppen in untergeordnetem Maße auch die Pseudohalogenideigenschaften in Erscheinung treten.

1. Einführung

Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid reagiert mit Elementhalogeniden bei covalenter El—Cl-Bindung meist glatt zu den zweifach silylsubstituierten Amiden dieses Elements²:



Im Falle der Siliciumtetrahalogenide bzw. -monochloridtrihalogenide konnten so dreifach silylsubstituierte Amine mit einer Trihalogenosilylgruppe aufgebaut werden³:



X = H, F, Cl, Br, J; X' = Cl, Br, J

* Cambridge (Mass.).

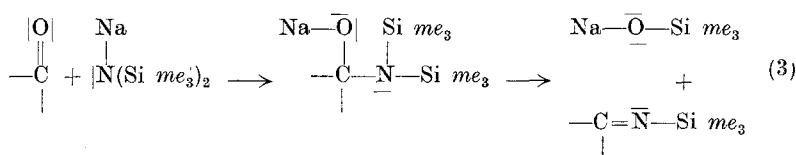
¹ 32. Mitt.: H. Bürger und U. Wannagat, Mh. Chem. **94**, 1006 (1963); zugleich 3. Mitt. über silylsubstituierte Carbodiimide; 2. Mitt.: J. Pump, E. G. Rochow und U. Wannagat, Mh. Chem. **94**, 588 (1963).

² U. Wannagat und H. Niederprim, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961); U. Wannagat, Angew. Chem. **75**, 173 (1963).

³ U. Wannagat, H. Bürger und K. Behmel, unveröffentlicht.

Es interessierte uns nun, ob auf analogem Wege auch Pseudohalogenosilyl-Derivate, wie etwa $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{NSi}(\text{NCO})_3$, zugänglich waren. Die Reaktion von Siliciumtetra-N-cyanat, $\text{Si}(\text{NCO})_4$, mit $\text{NaN}(\text{Si}\text{me}_3)_2$ im Verhältnis 1:1 führte jedoch in überraschender und anfangs unerklärlicher Weise zu Bis-[trimethylsilyl]-carbodiimid, $\text{me}_3\text{SiNCNSi}\text{me}_3$, als einziger flüchtiger bzw. destillierbarer Substanz neben einem festen Körper, der bei der Hydrolyse in SiO_2 überging. Sinnvoll erschien es danach, zuerst die

Reaktion von $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen mit $\text{NaN}(\text{Si}\text{me}_3)_2$ zu studieren. Sie verläuft in der Regel gemäß



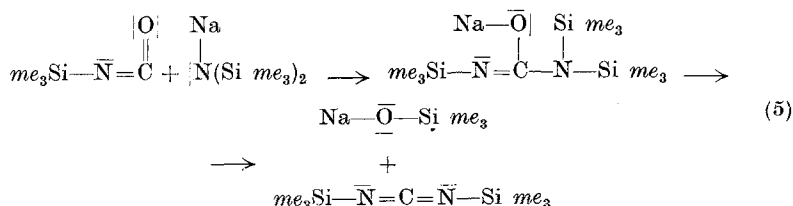
und führt unter Natriumsilanolatbildung zu N-silylsubstituierten Carbimiden, so bei Benzophenon, Benzaldehyd, Benzochinon und zahlreichen Derivaten der Benzoesäure^{4, 5}. Weitere Hinweise für das Reaktionsverhalten des $\text{Si}(\text{NCO})_4$ waren aus der Umsetzung von $\text{NaN}(\text{Si}\text{me}_3)_2$ mit einer einzigen Cyanatgruppe zu erwarten.

2. Reaktion von Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid mit Trimethylsilyl-N-cyanat

Geringe Wahrscheinlichkeit besaß nach den ersten Erfahrungen mit $\text{Si}(\text{NCO})_4$ eine zu (2) analoge Reaktion, die zum Tris-[trimethylsilyl]-amin führen sollte:



eher war ein Reaktionsablauf nach



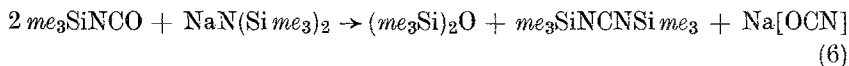
möglich.

Das Experiment ergab wohl das erhoffte Bis-[trimethylsilyl]-carbodiimid, daneben aber in äquimolaren Mengen Hexamethyldisiloxan, $\text{Na}[\text{OCN}]$

⁴ C. Krüger, E. G. Rochow und U. Wannagat, Chem. Ber. **96**, 2132 (1963).

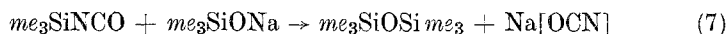
⁵ C. Krüger, E. G. Rochow und U. Wannagat, Chem. Ber. **96**, 2138 (1963).

und unumgesetztes $\text{NaN}(\text{Si me}_3)_2$. $\text{N}(\text{Si me}_3)_3$ war nicht entstanden, Rk. (4) schied somit für die weiteren Betrachtungen aus. Es zeigte sich dann, daß das in der Rk. (5) vorgelegte $\text{NaN}(\text{Si me}_3)_2$ nicht nur ein, sondern zwei Mole me_3SiNCO verbrauchen kann, wobei sich ein quantitativer Umsatz nach



ergab.

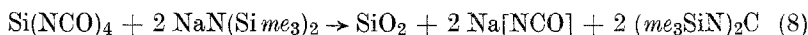
Somit schien primär nach (5) gebildetes NaOSi me_3 rascher mit dem Trimethylsilyl-N-cyanat über



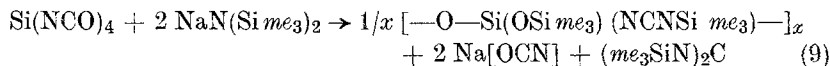
weiterzureagieren als das $\text{NaN}(\text{Si me}_3)_2$ nach Rk. (5) selbst. In der Tat ließ sich Rk. (7) experimentell bestätigen, so daß die Gesamtumsetzung von Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid mit Trimethylsilyl-N-cyanat nach (6) über die beiden Reaktionsschritte (5) und (7) abläuft.

3. Reaktion von Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid mit Sili- ciumtetra-N-cyanat

Aus dem Verhalten des Trimethylsilyl-N-cyanats laut Rk. (6) ließ sich für eine analoge quantitative Umsetzung des $\text{Si}(\text{NCO})_4$ ein molarer Ansatz 1:2 und ein Ablauf der Reaktion nach



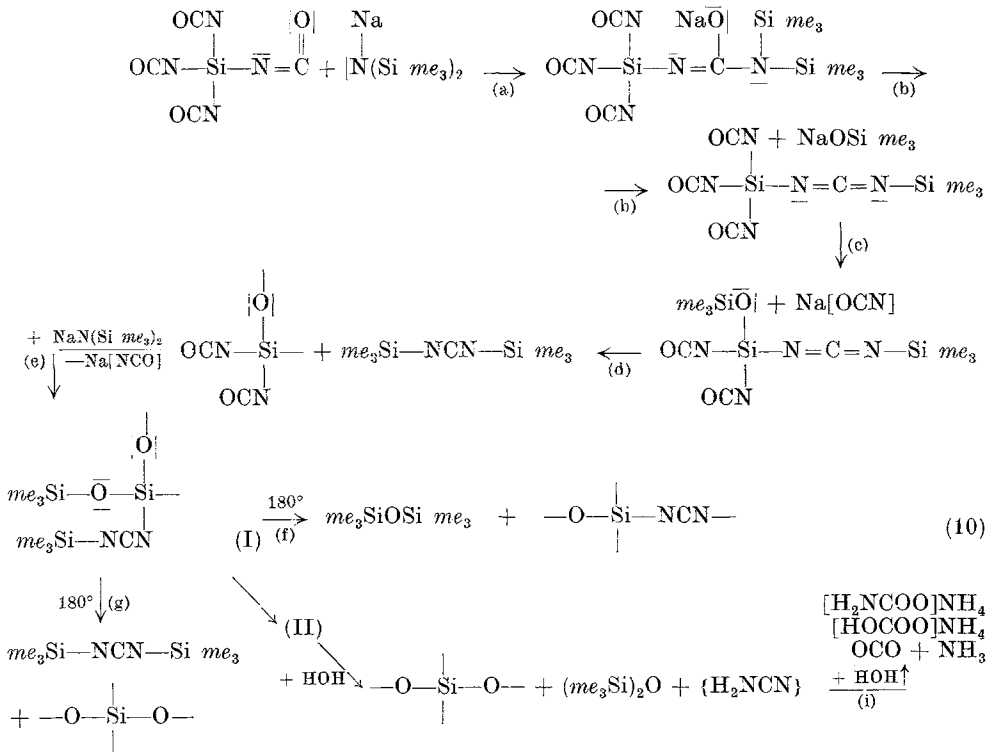
folgern, was mit den anfangs beobachteten Resultaten gut in Einklang zu bringen war. Eine nochmalige sorgfältige Untersuchung dieser Reaktion zeigte aber, daß die Umsetzung unter normalen Bedingungen im wesentlichen nur bis zu der Stufe eines Polysiloxans (I) verläuft (vgl. Skizze 1):



Dieses spaltet bei der Pyrolyse untergeordnete Mengen an $\text{me}_3\text{SiOSi me}_3$ sowie an $\text{me}_3\text{SiNCNSi me}_3$ ab (Rk. 10 f und g) und wird erst bei daran anschließender Hydrolyse (Rk. 10 h) endgültig bis zum SiO_2 abgebaut. Die ---N=C=N--- -Gruppen gehen dabei über die Stufe des NH_2CN hinaus (Rk. 10 i) in NH_2COO^- , HOCO^- , CO_2 , NH_4^+ und NH_3 über. Das reine SiO_2 -Gerüst kann erst nach Abbrauchen mit konz. H_2SO_4 erhalten werden,

zuvor lassen sich immer noch $\text{---Si---O---Si me}_3$ -Gruppen nachweisen.

Skizze 1: Reaktionsschritte der Umsetzung von $\text{Si}(\text{NCO})_4$ mit $\text{NaN}(\text{Si} \text{me}_3)_2$



4. Reaktion von Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid mit Trimethylsilyl-N-thiocyanat

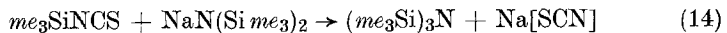
Im Gegensatz zum me_3SiNCO setzt sich das me_3SiNCS in benzol. Lösung nicht bei Raumtemperatur, sondern erst nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß um. Dabei spielen sich nebeneinander zwei Reaktionen ab: Die erste verläuft analog wie beim me_3SiNCO in Gesamtausbeuten von 65—70% über die Reaktionsschritte



so daß sich als Gesamtreaktion



ergibt, die zweite zeigt das me_3SiNCS als Pseudohalogenid und läuft über



zu 25% ab.

Das als Zwischenprodukt formulierte Natrium-trimethylsilyl-thiosilanolat $\text{NaSSi} \textit{me}_3$ ist bisher nicht bekannt und konnte auch von uns nicht abgefangen und isoliert werden. Da das analoge $\text{LiSSi} \textit{ph}_3$, aus $\text{LiSi} \textit{ph}_3$ und S_8 darstellbar⁶, als sehr reaktionsfähige Verbindung beschrieben wurde und die Reaktionsfähigkeit in der Organosiliciumchemie allgemein vom Li zum Na und vom Phenyl zum Methyl hin zunimmt, ist die Lebensdauer des $\text{NaSSi} \textit{me}_3$ in der Reaktionsfolge (11)/(12) wahrscheinlich sehr kurz.

Zur Darstellung von Bis-[trimethylsilyl]-carbodiimid eignet sich Rk. (13) nicht, da $(\textit{me}_3\text{Si})_2\text{S}$ und $(\textit{me}_3\text{SiN})_2\text{C}$ fast den gleichen Siedepunkt besitzen und destillativ nicht getrennt werden können.

Experimenteller Teil

Ausgangssubstanzen

Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid wurde aus Hexamethyldisilazan mit NaNH_2 ², Trimethylsilyl-N-cyanat und -thiocyanat aus Trimethylchlorsilan mit AgNCO ⁷ bzw. AgNCS ⁸, Natriumtrimethylsilanolat aus Trimethylsilanol⁹ mit Na ¹⁰, Silicium-N-tetracyanat aus SiCl_4 mit AgNCO ¹¹ dargestellt.

Umsetzung von Natriumtrimethylsilanolat mit Trimethylsilyl-N-cyanat

Zu der Lösung von 2,24 g (0,02 Mol) $\text{NaOSi} \textit{me}_3$ in 10 ml Benzol tropften unter Schütteln 2,81 g (0,0244 Mol) $\textit{me}_3\text{SiNCO}$. Nach Ende der sofort einsetzenden exothermen Reaktion besaß das Reaktionsgemisch eine gelartige Konsistenz. Das im Ölpumpenvak. zusammen mit dem Benzol in eine Kühlfalle abdestillierte flüchtige Reaktionsprodukt war nach NMR- und IR-Untersuchungen Hexamethyldisiloxan, vermischt mit etwas überschüssigem Trimethylsilyl-N-cyanat. 1,245 g (0,0192 Mol) Natriumcyanat, nachgewiesen durch das in HNO_3 und auch in NH_3 lösliche Silbersalz, den charakteristischen violetten Niederschlag mit Pyridin und Kupferionen und das IR-Spektrum, blieben zurück. Der in Wasser gelöste Rückstand reagierte nicht alkalisch, das Natriumtrimethylsilanolat hatte sich quantitativ umgesetzt.

Umsetzung von Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid mit Trimethylsilyl-N-cyanat

Zur vorgelegten Lösung von 36,7 g (0,2 Mol) $\text{NaN}(\textit{Si} \textit{me}_3)_2$ in 200 ml Benzol tropften unter Rühren innerhalb 40 Min. 46,0 g (0,4 Mol) $\textit{me}_3\text{SiNCO}$, mit 50 ml Benzol verdünnt. Eine sofort eintretende exotherme Reaktion erhöhte die Temperatur spürbar bis zum Ende der Zugabe. Nach anschließendem Rühren über 30 Min. war das $\textit{me}_3\text{SiNCO}$ praktisch verbraucht. Die Integrationswerte des NMR-Diagramms sprachen unter der Annahme, daß alle Trimethylsilyl-Verbindungen in Lösung waren, für die quantitative Verteilung der Reaktionsprodukte nach $(\textit{me}_3\text{SiN})_2\text{C}$ 185 mMol, $(\textit{me}_3\text{Si})_2\text{O}$ 205 mMol und $(\textit{me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ 10 mMol. Die Umsetzung folgte danach zu etwa 93% der Rk. (6), der Rest der eingesetzten Mengen hydrolysierte. Durch wiederholte Kolonnendestillation ließen sich 25,9 g (0,139 Mol) des Bis-

⁶ H. Gilman und G. D. Lichtenwalter, J. org. Chem. **25**, 1064 (1960).

⁷ G. S. Forbes und H. H. Anderson, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1222 (1948).

⁸ H. H. Anderson, J. Amer. chem. Soc. **69**, 3049 (1947).

⁹ G. Greber, E. Reese und J. Tölle, Makromol. Chem. **55**, 87 (1962).

¹⁰ W. S. Tatlock und E. G. Rochow, J. org. Chem. **17**, 1555 (1952).

¹¹ H. H. Anderson, J. Amer. chem. Soc. **66**, 934 (1944).

[trimethylsilyl]-carbodiimids isolieren. Der gelartige Natriumcyanat-Niederschlag setzte sich mit überschüssigem Trimethylchlorsilan nach



zu Trimethylsilyl-N-cyanat und Natriumchlorid (11,4 g; 0,197 Mol) um.

Umsetzung von Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid mit Trimethylsilyl-N-thiocyanat

Bei Zugabe von 18,4 g (0,1 Mol) $\text{NaN}(\text{Si me}_3)_2$, in 100 ml Benzol gelöst, zu 26,2 g (0,2 Mol) me_3SiNCS in 25 ml Benzol trat keine merkliche Erwärmung, nur eine geringe Trübung auf. Im sofort aufgenommenen NMR-Diagramm waren die Signale der Ausgangssubstanzen vorherrschend, dagegen lag nach 2stdg. Rühren und Erhitzen unter Rückfluß nach Aussage der NMR- und IR-Spektren die folgende Zusammensetzung im Reaktionsgemisch vor (in der Reihenfolge fallender chemischer Verschiebung): $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{S}$ 68, $(\text{me}_3\text{Si})_3\text{N}$ 24, me_3SiNCS 24, $(\text{me}_3\text{SiN})_2\text{C}$ 64, $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{O}$ 12, $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ 8 mMol.

Da das me_3SiNCS und das $(\text{me}_3\text{Si})_3\text{N}$ unter den angewandten Bedingungen die gleichen chemischen Verschiebungen aufwiesen, geht die aufgeführte Verteilung zwischen den beiden Verbindungen davon aus, daß sie in äquimolaren Mengen vorliegen mußten: me_3SiNCS und $\text{NaN}(\text{Si me}_3)_2$ wurden im molaren Verhältnis 2:1 ein- und nach Rk. (13) auch umgesetzt. Nach Rk. (14) wurde dagegen nur 1 $\text{NaN}(\text{Si me}_3)_2$ pro 1 me_3SiNCS verbraucht. Vom Reaktionsverhältnis 2:1 ausgehend, mußte somit pro Mol gebildetes Tris-[trimethylsilyl]-amin ein Mol me_3SiNCS unumgesetzt bleiben.

Das Reaktionsgemisch wurde außerdem destillativ getrennt, die dabei erhaltenen Ergebnisse decken sich gut mit der oben angeführten NMR-spektroskopischen Verteilung. Der vor der Destillation abfiltrierte weiße Salz-Niederschlag erwies sich als nahezu reines NaSCN (8,8 g; 0,109 Mol).

Umsetzung von Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid mit Siliciumtetra-N-cyanat

Zu einer Suspension von 36,6 g (0,2 Mol) $\text{NaN}(\text{Si me}_3)_2$ in 175 ml Petroläther (Sdp. 33/35°), auf 0° gekühlt, tropften langsam 19,6 g (0,1 Mol) $\text{Si}(\text{NCO})_4$. Die exotherme Reaktion wurde durch 1stdg. Rückflußerhitzen vervollständigt, das weiße Reaktionsgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß über eine Glasfritte abfiltriert und viermal mit 30 ml Lösungsmittel nachgewaschen. Es hinterblieb ein Rückstand (I nach Skizze 1) von 24,1 g. Die petroläther. Lösung wurde über eine 20 cm-Füllkörperkolonne vom Lösungsmittel befreit und anschließend bei einem Rücklaufverhältnis von 1:10 fraktioniert. Im Vorlauf befanden sich dem IR-Spektrum nach neben 0,7 g $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{O}$ und 1,4 g $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ bereits 3,1 g $(\text{me}_3\text{SiN})_2\text{C}$, der Hauptlauf bestand aus reinem Bis-[trimethylsilyl]-carbodiimid, 13,0 g, Sdp.₁₃ 60°. Im Destillationsrückstand (4 g) befanden sich weitere 2 g an $(\text{me}_3\text{SiN})_2\text{C}$, so daß sich davon insgesamt 18,1 g (0,097 Mol) gebildet hatten. Beim Erhitzen des Rückstandes I über 12 Std. auf 180° destillierten 3,2 g eines Gemisches von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{O}$ und $(\text{me}_3\text{SiN})_2\text{C}$ ab. Der verbleibende feste weiße Körper II wurde anschließend in einem Soxhlet-Extraktor fünfmal mit jeweils 200 ml Wasser ausgezogen. Hierbei entwichen ca. 2,5 g NH_3 , 0,5 g $\text{NH}_4[\text{NH}_2\text{COO}]$ sublimierten in den Kühler, in der Hülse verblieben 5,5 g eines wasserunlöslichen Rückstandes, aus dem nach Abrauchen mit konz. H_2SO_4 4,7 g an reinem SiO_2 entstanden, im wäßrigen Auszug befanden sich 12,3 g eines Gemisches von $\text{Na}[\text{OCN}]$ (überwiegend) und Na_2CO_3 .