

Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen, 21. Mitt.^{1,2}:

Zweifach silylsubstituierte Carbodiimide

Von

Joachim Pump, Eugene G. Rochow und Ulrich Wannagat

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

(Eingegangen am 11. April 1963)

Durch Umsetzung von Disilbercyanamid mit Organyl- und Alkoxy-halogenasilanen wurden 9 bisher unbekannte zweifach silylsubstituierte Carbodiimide der Stoffgruppen $(R_3SiN)_2C$, $[(RO)_3SiN]_2C$, $(R_2R'SiN)_2C$ und $R_3SiNCNSiR'_3$ dargestellt und in ihrer Struktur über ^{14}N - und 1H -kernmagnetische Resonanzmessungen, IR- und Raman-Spektren eindeutig als Carbodiimid-derivate aufgeklärt.

1. Einführung

Das bisher unbekannte System der zweifach silylsubstituierten Carbodiimide ist 1961/1962 praktisch gleichzeitig und unabhängig voneinander von den Arbeitsgruppen um *Birkofer*³, *Ebsworth*^{4, 5} und *Wannagat*² aufgefunden worden. *Ebsworth* und *Mays* gelangten durch Umsetzung von Disilbercyanamid mit Jodsilan zum Bis-[silyl]-carbodiimid, (I):



Das Bis-[trimethylsilyl]-carbodiimid erhielten *Pump*, *Wannagat*, *Kuckertz* und *Bürger*^{2, 6} auf einem zu (1) analogen Wege aus $Ag_2[NCN]$ und Tri-

¹ 20. Mitt.: *U. Wannagat* und *H. Kuckertz*, *Angew. Chem.* **75**, 95 (1963).

² Zugleich 2. Mitt. über silylsubstituierte Carbodiimide; 1. Mitt. *J. Pump* und *U. Wannagat*, *Ann. Chem.* **652**, 21 (1962); *Angew. Chem.* **74**, 117 (1962); *Österr. Chemiker-Ztg.* **62**, 319 (1961).

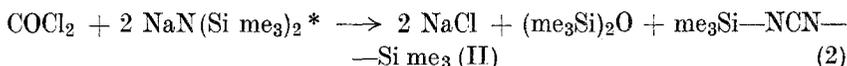
³ *L. Birkofer*, *A. Ritter* und *P. Richter*, *Tetrahedron Lett.* [London] **1962**, 195.

⁴ *E. A. V. Ebsworth* und *M. J. Mays*, *J. chem. Soc.* **1961**, 4879.

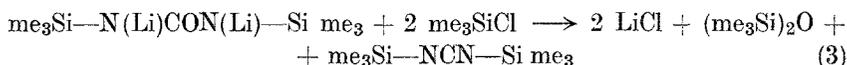
⁵ *E. A. V. Ebsworth* und *M. J. Mays*, *Angew. Chem.* **74**, 117 (1962).

⁶ Dissertationen *J. Pump*, *H. Bürger* und *H. Kuckertz*, T. H. Aachen 1962.

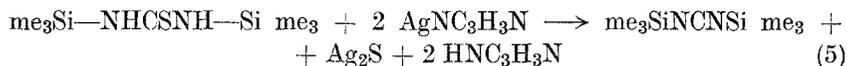
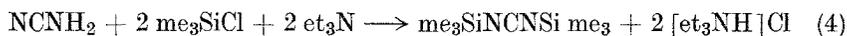
methylchlorsilan oder nach (2) aus Phosgen, CO_2 oder $\text{Si}(\text{NCO})_4$ mit Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid:



oder nach (3) aus metalliertem Bis-[trimethylsilyl]-harnstoff mit Trimethylchlorsilan:



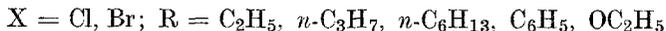
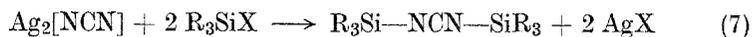
*Birkofer*³ und Mitarbeiter stellten II aus freiem Cyanamid und Trimethylchlorsilan in Gegenwart von Triäthylamin (Rk. 4), aus Bis-[trimethylsilyl]-thioharnstoff wie auch aus Chlorcyan und Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid dar:



Da diese beiden bisher bekannten silylsubstituierten Carbodiimide I und II in ihren Eigenschaften wesentlich von denen organylsubstituierter Carbodiimide abwichen, erschien es uns von Interesse, weitere silylsubstituierte Derivate herzustellen und gegebenenfalls neue Wege zu ihrer Darstellung aufzufinden.

2. Zur Darstellung der neu beschriebenen silylsubstituierten Carbodiimide

Am besten bewährte sich weiterhin die Darstellung über das Disilbercyanamid:



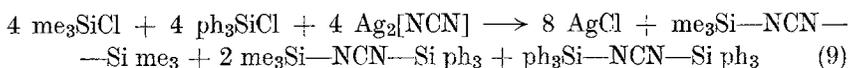
Bei geeigneter Verdünnung in benzolischer Suspension traten anfangs⁶ beobachtete Explosionen nicht mehr auf. Es ließen sich so ohne Schwierigkeiten die zweifach silylsubstituierten Carbodiimide mit $\text{R} = \text{Äthyl-}, n\text{-Propyl-}, \text{Hexyl-}, \text{Phenyl-}$ und Äthoxyl- isolieren. Auch symmetrische Bis-[silyl]-carbodiimide mit verschiedenen Organylgruppen am Si-Atom waren nach



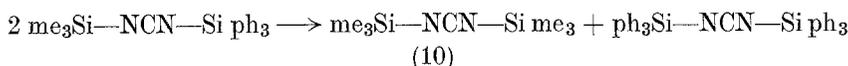
* Unter Verwendung der Symboltechnik für organische Gruppen in *Gmelins* Handbuch der Anorganischen Chemie, Silicium Teil C (Siliciumorganische Verbindungen) bedeuten: me = Methyl, et = Äthyl, ⁿpr = n-Propyl, vi = Vinyl, ph = Phenyl.

mit R = Methyl-, R' = Phenyl oder R = Phenyl-, R' = Methyl- oder R = Phenyl-, R' = Vinyl- gut zugänglich.

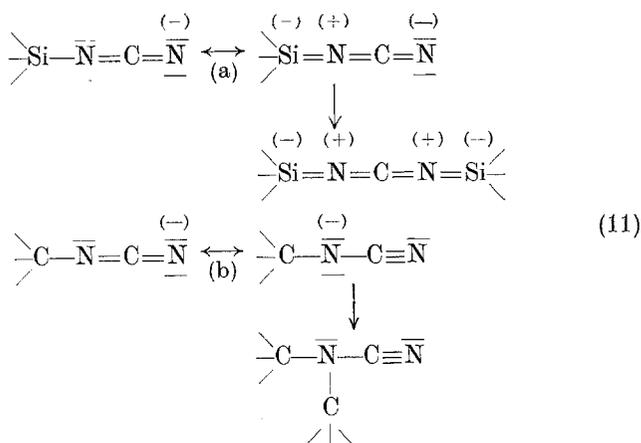
Setzt man ein äquimolares Gemisch von Trimethyl- und Triphenyl-chlorsilan ein, so bilden sich die zu erwartenden drei Carbodiimide etwa im statistischen Verhältnis:



Das unsymmetrisch substituierte Trimethylsilyl-triphenylsilyl-carbodiimid dismutiert jedoch teilweise bei Versuchen zur Isolierung über eine destillative Abtrennung:



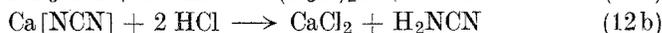
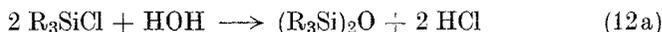
Überraschend ist, daß die Umsetzung des Disilbercyanamids mit Kohlenstoffhalogeniden zu Diorganylcyanamiden, mit Siliciumhalogeniden jedoch zu Disilylcarbodiimiden führt. In der gemeinsamen ersten Reaktionsstufe muß das freie Elektronenpaar des substituierten Stickstoffatoms in einem Fall (a) sehr fest durch $d_\pi-p_\pi$ -Bindung an das benachbarte Si-Atom gebunden sein und für weitere Reaktionen nicht mehr zur Verfügung stehen, im zweiten Fall (b) jedoch infolge induktiven Elektronenschubs der benachbarten Organylgruppen erst recht aktiviert sein:



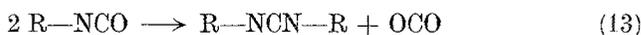
Versuche, das $\text{Ag}_2[\text{NCN}]$ gegen das wohlfeilere Calciumcarbodiimid⁷ („Calciumcyanamid“, „Kalkstickstoff“) auszutauschen, führten zu keinem brauchbaren Ergebnis. In indifferenten organischen Medien, wie Benzol, oder bei direkter Einwirkung der Reaktionspartner erfolgte keine Umsetzung. In Acetonitril sprang die Reaktion auf Zusatz von etwas

⁷ N. G. Vannerberg, Acta chem. scand. **16**, 2263 (1962).

Wasser an, kam aber bald wieder zum Stillstand; die Ausbeuten an zweifach silylsubstituiertem Carbodiimid blieben auch bei erneuter Wasserzugabe unbefriedigend:



Organische Isocyanate sind in jüngster Zeit durch eine Reihe von Phosphorverbindungen katalytisch in entsprechende Carbodiimide gemäß



umgewandelt worden. 3-Phospholin-3-methyl-1-phenyl-1-oxid⁸, ein besonders wirksamer Katalysator, vermochte jedoch selbst bei Sieden unter Rückfluß und über 24 Stdn. hin nicht, Trimethylsilyl-N-cyanat analog (13) umzusetzen. Offensichtlich ist das freie N-Elektronenpaar über $d_\pi-p_\pi$ -Bindungen im $\overset{(-)}{\text{me}_3\text{Si}}=\overset{(+)}{\text{N}}=\overset{-}{\text{C}}=\overset{-}{\text{O}}$ so fest an das Si-Atom gebunden, daß es nicht mehr für eine primäre N \longrightarrow P-Bindung mit dem Katalysator, die den Reaktionsablauf nach (13) auslöst⁹, zur Verfügung steht.

Erfolgreich verliefen aber Versuche, das Trimethylsilyl-N-cyanat mit Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid in Bis-[trimethylsilyl]-carbodiimid nach $2 \text{me}_3\text{SiNCO} + \text{NaN}(\text{Si me}_3)_2 \longrightarrow \text{me}_3\text{Si}-\text{NCN}-\text{Si me}_3 + (\text{me}_3\text{Si})_2\text{O} + \text{Na}[\text{OCN}]$ (14)

überzuführen. Hierüber wird im Zusammenhang mit anderen Ergebnissen später ausführlicher berichtet werden.

3. Physikalische Eigenschaften. Kernmagnetische Resonanzmessungen

Die neu dargestellten zweifach silylsubstituierten Carbodiimide sind bis auf das kristalline, weiße Bis-[triphenylsilyl]-carbodiimid farblose, leichtbewegliche Flüssigkeiten ohne charakteristischen Geruch. Ihre physikalischen Meßwerte faßt im Verein mit $\text{H}_3\text{Si}-\text{NCN}-\text{SiH}_3$ und $\text{me}_3\text{Si}-\text{NCN}-\text{Si me}_3$ Tab. 1 zusammen.

Für $\text{et}_3\text{Si}-\text{NCN}-\text{Si et}_3$ (III) wurde die Dampfdruckkurve zu $\log p$ [Torr] = $-3069/T + 8,547$ ermittelt; hieraus berechnet sich die molare Verdampfungswärme zu 14,20 kcal, die Trouton-Konstante zu 26,2 cal · Mol⁻¹ · grad⁻¹.

⁸ T. W. Campbell, J. J. Monagle und V. S. Foldi, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3673 (1962).

⁹ J. J. Monagle, T. W. Campbell und H. F. McShane, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4288 (1962).

Kernmagnetische Resonanz-Studien des ^{14}N im $\text{me}_3\text{Si}-\text{NCN}-\text{Si me}_3$ (II) gestatten eine eindeutige Beweisführung für das Vorliegen der Carbodiimid-Struktur. Es tritt hierbei nur ein einziges Resonanzsignal bei + 325 ppm Verschiebung mit einer Halbwertsbreite von 32 ppm auf (gegenüber ^{14}N des NO_3^- -Ions einer konz. wäßrigen NH_4NO_3 -Lösung als Standard). Nach Ray, Piette und Hollis¹⁰ findet sich auch im Bis-[cyclohexyl]-carbodiimid $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{NCN}-\text{C}_6\text{H}_{11}$ nur ein einziges Signal bei

Tabelle 1. Physikalische Meßgrößen der Bis-[silyl]-carbodiimide
 $\text{R}_2\text{R}'\text{Si}-\text{NCN}-\text{SiR}'\text{R}_2$

Lfd. Nr.	R	R'	Schmp. (°C)	Sdp., °C bei Torr	n_D bei °C	D_4 bei °C
I		H^5	-74,8	85 760		
II		CH_3^2	-23,5	164 760	1,4351 20	0,8211 25
III		C_2H_5	-59,5	268 741	1,4651 20	0,8625 26
IV		$n\text{-C}_3\text{H}_7$		113—116 2	1,4643 22,5	0,8541 25
V		$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$		230—232 2,5	1,4674 22,5	0,8506 25
VI		C_6H_5	118—121	266 1,5		
VII		OC_2H_5		92—94 2,5	1,4183 22	1,0115 25
VIII	CH_3	C_6H_5		122—124 2,5	1,5462 21,5	0,9998 26
IX	C_6H_5	CH_3		210—212 2,5	1,6061 21,5	1,0844 26
X	C_6H_5	CHCH_2		214—216 2	1,6112 23	1,0844 28
XI	$(\text{CH}_3)_3\text{SiNCNSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$			167—170 2,5	1,5829 23	1,0393 26

+ 240 ppm mit der extrem hohen Halbwertsbreite von 31 ppm, dagegen geben die beiden N-Atome des Diäthylcyanamids $\text{et}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ zwei klar unterscheidbare Resonanzsignale bei + 149 ppm (11,4 ppm Halbwertsbreite) für das Nitril-N-Atom und bei + 258 ppm (Halbwertsbreite 19 ppm) für das Amino-N-Atom.

Die höhere positive (up field) Verschiebung bei $\text{me}_3\text{Si}-\text{NCN}-\text{Si me}_3$ als bei $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{NCN}-\text{C}_6\text{H}_{11}$ läßt sich über den rein induktiven, größeren Elektronenschub des Si im Vergleich zum C deuten. Die beträchtliche Halbwertsbreite gibt Zeugnis von der hohen Unsymmetrie des Elektronenfeldes in der Umgebung des Stickstoff-Kerns, mit dem der Quadrupol in Wechselwirkung gerät.

Die kernmagnetischen Messungen der Protonenresonanz an den dargestellten silylsubstituierten Carbodiimiden sind den chemischen Verschiebungen der entsprechenden Chlorsilane in Tab. 2 gegenübergestellt.

In den Aufnahmen erscheinen die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Protonen stets als scharfes Singulett. Von den komplexen Signalen, die die Wasserstoff-Kerne der $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$ - und der $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}$ -Gruppen verursachen, ist das jeweils stärkste angeführt. Von den symmetrischen Triplets der CH_3 -Gruppen und den Quadruplets der CH_2 -Gruppen im $[(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O})_3\text{SiN}]_2\text{C}$ (VII) werden die Mittelpunkte angegeben.

¹⁰ J. D. Ray, L. H. Piette und D. P. Hollis, J. chem. Phys. 29, 1022 (1958).

In allen Fällen läßt sich beim Übergang von R_3Si-Cl zu $R_3Si-NCN-SiR_3$ eine Verschiebung in Richtung zum höheren Feld feststellen. Die $-N=C=N-$ -Gruppe verhält sich als Ganzes wesentlich weniger elektro-negativ als das Cl-Atom, jedoch elektronegativer als das N-Atom des Hexamethyldisilazans $[(CH_3)_3Si]_2NH$. Dieser Einfluß ist bei den Methyl-

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen der kernmagnetischen Protonen-Resonanz in einigen Bis-[silyl]-carbodiimiden und den analogen Chlorsilanen in ppm

Lfd. Nr.	Vermessene Gruppe (unterstrichen)	Chemische Verschiebung (ppm) in	
		$R_3Si-NCN-SiR_3$	R_3SiCl
II	<u>me</u> ₃ Si	0,157	0,425
VI	<u>ph</u> ₃ Si	7,31	7,39
VII	<u>(meCH₂O)</u> ₃ Si	1,244	1,258
	<u>(meCH₂O)</u> ₃ Si	3,88	3,93
VIII	<u>me</u> ₂ phSi	0,392	0,643
	<u>me</u> ₂ <u>ph</u> Si	7,45	7,55
IX	<u>me</u> ph ₂ Si	0,627	0,867
	<u>me</u> ph ₂ Si	7,31	7,37
X	<u>ph</u> ₂ viSi	7,32	7,38
	<u>ph</u> ₂ viSi	6,18	6,28
XI	<u>me</u> ₃ Si ph ₃ Si	0,158	(0,425)
	<u>me</u> ₃ Si <u>ph</u> ₃ Si	7,39	(7,39)

silylverbindungen, deren Protonen nur über ein C-Atom vom Si-Atom entfernt sind (Si—C—H), viel größer als bei den Phenyl—silyl-verbindingen, deren nächste Protonen bereits über zwei C-Atome vom Si-Atom entfernt stehen (Si—C—C—H). Besonders deutlich zeigt sich dieser Effekt beim Bis-[triäthoxysilyl]-carbodiimid (VII), wo der Unterschied in den chemischen Verschiebungen bei der Methylengruppe (Si—O—C—H) klar erkennbar, bei der Methylgruppe (Si—O—C—C—H) kaum noch meßbar ist.

4. IR- und Raman-Spektren

In Tab. 3 sind das IR- (NaCl- und KBr-Bereich) und das Raman-Spektrum des Bis-[trimethylsilyl]-carbodiimids zusammengestellt. Die Zuordnung folgt im wesentlichen den Arbeiten von *Goubeau* und Mitarbeitern^{11, 12, 13} für Trimethylsilyl-halogenide und -pseudohalogenide.

¹¹ *J. Goubeau* und *H. Sommer*, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 1 (1957).

¹² *J. Goubeau* und *J. Reyhing*, Z. anorg. allg. Chem. **294**, 96 (1958).

¹³ *J. Goubeau*, *E. Heubach*, *D. Paulin* und *I. Widmaier*, Z. anorg. allg. Chem. **300**, 194 (1959).

Im Vergleich zu deren Spektren treten hier neu die IR-Absorptionen bei 2190, 734, 582 und 477 cm^{-1} und die Raman-Frequenzen bei 1516 und 477 cm^{-1} auf. Das Bis-[silyl]-carbodiimid-Molekül hat ein Symmetriezentrum, falls es wie das Silyl-isothiocyanat linear gebaut ist¹⁴ oder eine trans-Konfiguration besitzt, so daß für die Gerüstschwingungen im IR- und Raman-Spektrum ein Alternativverbot besteht. Die IR-Frequenzen entsprechen den Gerüst-Schwingungen, die *Ebsworth* und *Mays*^{4, 5} für das $\text{H}_3\text{SiNCNSiH}_3$ bei 2260 und 795 cm^{-1} fanden. Nur im Raman-Spektrum ist die symmetrische NCN-Valenzschwingung bei 1516 cm^{-1}

Tabelle 3. IR- und Raman-Frequenzen des Bis-[trimethyl-silyl]-carbodiimids und ihre Zuordnung

	IR	Raman
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	2940 m	2964 (10)
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$	2880 s 2640 ss	2900 (10)
$\nu_{\text{as}}\text{NCN}$	2190 sst	
$\nu_{\text{s}}\text{NCN}$		1516 (2d)
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	{ 1442 ss 1400 ss	1454 (1d) 1411 (2b)
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	1250 st	1257 (3)
ρCH_3	{ 836 sst 756 st	846 (2d) 759 (3)
δNCN	734 st	
$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$	692 m	695 (4)
$\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$	630 s breit 582 m	643 (5)
νSiN	477 s	477 (2d)
δCSiN	—	272 (2d)

zu beobachten, die der von *Ebsworth* bei 1494 (oder vielleicht auch bei 1550) cm^{-1} gemessenen entspricht. Die sowohl im IR- als auch im Raman-Diagramm auftretende Schwingung bei 477 cm^{-1} läßt sich keiner Trimethylsilyl-Schwingung zuordnen, sondern geht wahrscheinlich auf die Si—N-Valenzschwingung zurück, die für Trimethylsilyl-isocyanat bei 528 und für das -isothiocyanat bei 433 cm^{-1} liegt.

Von den IR-Aufnahmen im NaCl-Bereich werden in Tab. 4 nur die von III, VI und VII vollständig wiedergegeben. Da die Zuordnung der komplizierten Spektren nicht vollständig ist, sind die Maxima, die auch in den entsprechenden Chlorsilanen auftreten und also auf die Triorgancsilyl-Gruppe zurückgehen, durch das Zeichen „x“ markiert. Beim Übergang vom Chlorsilan zum Bis-[silyl]-carbodiimid tritt stets die starke Bande bei 2200 cm^{-1} neu auf. Die Lage der charakteristischen, starken

¹⁴ E. A. V. *Ebsworth*, R. *Mould*, R. *Taylor*, G. R. *Wilkinson* und L. A. *Woodward*, Trans Faraday Soc. 58, 1069 (1962).

bis sehr starken, antisymmetrischen NCN-Valenzschwingung ist recht konstant. Tab. 5 faßt die Ergebnisse für die bis heute bekannten Verbindungen zusammen:

Tabelle 4. Frequenzen der IR-Absorptionsspektren der Verbindungen III, VI und VII

$(C_2H_5)_3Si-NCN-Si(C_2H_5)_3$		$(C_6H_5)_3Si-NCN-Si(C_6H_5)_3$		$(C_2H_5O)_3Si-NCN-Si(OC_2H_5)_3$	
III		VI		VII	
$\nu_{as}CH_3$	x 2950 st	νCH_{arom}	x 3060 m	$\nu_{as}CH_3$	x 2980 m
$\nu_s CH_3$	x 2920 st			$\nu_s CH_3$	x 2930 m
$\nu_s CH_2$	x 2890 st			$\nu_s CH_2$	x 2890 m
$\nu_{as}NCN$	2200 sst		2180 sst		2230 st
		ph—	{ x 1960 s x 1890 s x 1825 s		x 1900 ss
		$\nu C=C$	{ x 1592 s x 1572 s x 1480 m		x 1485 s
Si et	{ x 1462 m x 1418 m x 1382 s	ph—	x 1430 st x 1375 s x 1333 s x 1303 s		x 1445 s x 1394 m x 1370 s x 1297 s
$\delta_s CH_2$	x 1237 m		x 1260 s x 1184 m x 1157 s		x 1168 m
		ph—	x 1116 st x 1106 st	$\nu COSi$	x 1080 st
		ph—	{ x 1027 s x 998 m		x 970 m x 973 m
	x 1017 st x 1006 st x 973 m		852 s 753 st 734 st		x 787 st 736 m
δNCN	$\nu_{as}SiC_3$ x 744 sst	ph—	x 708 st		
		γCH_{arom}	x 695 st		

5. Chemische Eigenschaften

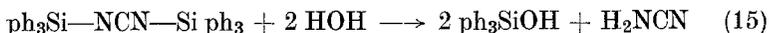
Die dargestellten Bis-[silyl]-carbodiimide zeigen selbst nach mononatiger Lagerung bei Raumtemperatur keine Zunahme der Viscosität infolge Polymerisation, wie sie bei organischen Carbodiimiden beobachtet wird. Sie sind auch thermisch recht stabil und lassen sich teilweise unter Normaldruck bei Temperaturen bis zu 250° ohne Zersetzung destillieren. Bei der Destillation von Bis-[diphenylvinyl]-carbodiimid, (X), polymerisieren stets 15—25% der eingesetzten Substanz, vermutlich über die Vinylgruppen. Bis-[triphenylsilyl]-carbodiimid, (VI), zersetzt sich beim Erhitzen unter Braunfärbung, geht aber bei 1,5 Torr unter langsamem Anstieg des Siedepunkts auf 266° unverändert über.

Am beständigsten gegen Hydrolyse ist das Bis-[triphenylsilyl]-carbodiimid; es zeigt selbst nach zehntägiger Lagerung unter Wasser einen

Tabelle 5. Lage der ν_{as} -NCN-Schwingung in zweifach silyl-substituierten Carbodiimiden

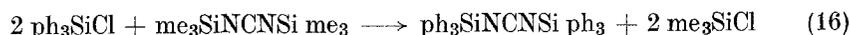
Nr.	Verbindung	IR-Frequenz
I	$H_3SiNCNSiH_3$	2260
II	$me_3SiNCNSi me_3$	2190
III	$et_3SiNCNSi et_3$	2200
IV	$pr_3SiNCNSi pr_3$	2190
V	$(C_6H_{13})_3SiNCNSi(C_6H_{13})_3$	2190
VI	$ph_3SiNCNSi ph_3$	2180
VII	$(etO)_3SiNCNSi(O et)_3$	2230
VIII	$me_2phSiNCNSi me_2 ph$	2200
IX	$meph_2SiNCNSi me ph_2$	2190
X	$ph_2viSiNCN ph_2 vi$	2200
XI	$me_3SiNCNSi ph_3$	2190

unveränderten Schmelzpunkt. In homogener Phase — Lösung in Aceton — wird es aber gleichfalls rasch gespalten. Das dabei nach

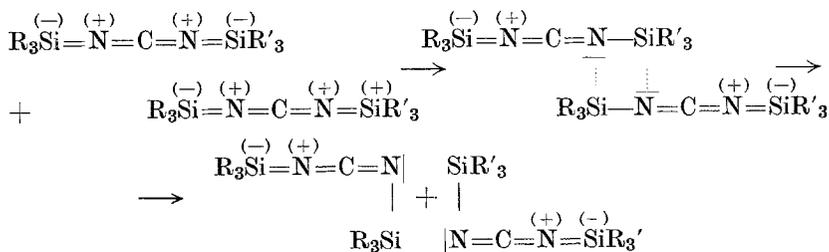


gebildete Cyanamid läßt sich unmittelbar nach Wasserzusatz als schwer lösliches, gelbes $Ag_2[NCN]$ nachweisen.

Erhitzt man Bis-[trimethylsilyl]-carbodiimid 16 Stdn. lang mit Triphenylchlorsilan ohne Zusatz eines Katalysators auf $245-250^\circ$ bei doppeltem Carbodiimidüberschuß und destilliert dabei das gebildete Trimethylchlorsilan laufend ab, so erfolgt zu 75% ein Umsatz nach



Die Carbodiimidgruppe verhält sich damit den Silylhalogeniden und -pseudohalogeniden analog¹⁵. Auch die Dismutierung des Trimethylsilyl-triphenylsilyl-carbodiimids nach (10) dürfte über einen ähnlichen Reaktionsmechanismus ablaufen, bei dem die $d_\pi-p_\pi$ -Bindung zwischen benachbarten SiN-Bindungen vorübergehend gelöst wird:



¹⁵ F. S. Feinberg und E. G. Rochow, J. inorg. nucl. Chem. **24**, 165 (1962).

Die Umsetzung von Bis-[trimethylsilyl]-carbodiimid mit Lithiumalanat verläuft nur zögernd, es findet keine merkliche Hydrierung der C=N-Gruppierung statt. Beim Kochen in Diisopropyläther ließen sich einige Prozent Trimethylsilan abdestillieren, im Rückstand lagen neben vielem unumgesetztem LiAlH_4 ätherunlösliche Metallcyanamide vor, so daß auf eine Reaktion nach



zu schließen ist.

Experimentelles

In einem Einliter-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit Trockenröhrchen sowie Tropftrichter mit N_2 -Einleitung tropfte das Halogensilan in Substanz oder, falls nötig, in benzol. Lösung innerhalb 15—30 Minuten zu dem in siedendem Benzol suspendierten $\text{Ag}_2[\text{NCN}]$. Dabei tritt spontane Temperaturerhöhung auf. Beim anschließenden Erwärmen zum Sieden geht

Tabelle 6. Zahlenangaben zur Darstellung der Bis-[silyl]-carbodiimide

Lfd. Nr.	Eingesetztes Halogensilan		Disilbercyanamid		Benzol ml	Reaktionszeit Stdn.	Ausbeute		
	g	mol	g	mol			g	%	
III	et_3SiCl	35,6	0,233	40,0	0,156	100	2	17,4	54
IV	$^n\text{pr}_3\text{SiCl}$	33,9	0,176	30,0	0,117	100	8	20,0	64
V	$(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{SiBr}$. . .	42,5	0,117	20,0	0,078	100	8	16,3	46
VI	$\text{ph}_3\text{Si}(\text{Cl}, \text{Br})$. . .	75,0	0,237	40,0	0,156	500	18	42,1	64
VII	$(\text{etO})_3\text{SiCl}$	46,7	0,235	40,0	0,156	100	3	21,9	51
VIII	me_2phSiCl	30,0	0,176	30,0	0,117	150	2	14,9	54
IX	$\text{me ph}_2\text{SiCl}$	27,3	0,117	20,0	0,078	125	2	13,7	54
X	$\text{ph}_2 \text{viSiCl}$	28,8	0,117	20,0	0,078	125	4	8,1	30
XI	me_3SiCl	12,8	0,118	40,0	0,156	200	3,5	11,6	26
	$\text{ph}_3\text{Si}(\text{Cl}, \text{Br})$. . .	37,5	0,118						

die leuchtend gelbe Farbe des $\text{Ag}_2[\text{NCN}]$ langsam in Weiß über, doch bleibt der feste Körper infolge Anwendung eines 1,33fachen $\text{Ag}_2[\text{NCN}]$ -Überschusses leicht gefärbt. Nach Filtration über eine Glasfilternutsche, Auswaschen mit wenig Lösungsmittel und Abdestillation des Benzols konnte das resultierende Bis-[silyl]-carbodiimid durch Vakuumdestillation über eine Vigreux-Kolonne rein isoliert werden. Das feste Bis-[triphenylsilyl]-carbodiimid (VI) wurde zur Reinigung mehrfach aus Benzol/Benzin umkristallisiert.

In Tab. 6 sind Einzelheiten zur Versuchsdurchführung zusammengefaßt. Die Ausbeuten beziehen sich auf die sehr rein isolierten Verbindungen der Tab. 1, die Gesamt-Rohausbeuten liegen zweifellos beträchtlich höher. Die Analysen der neu dargestellten Verbindungen sind aus Tab. 7 zu ersehen.

Tabelle 7. Analysenergebnisse der Bis-[silyl]-carbodiimide

Lfd. Nr.	Summenformel	Mol.-Gew.		% C		% H		% Si	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
III	C ₁₃ H ₃₀ N ₂ Si ₂	270,6	255	57,70	57,93	11,18	11,59	20,76	20,01
			261		57,88		11,55		19,83
IV	C ₁₉ H ₄₂ N ₂ Si ₂	354,7	310	64,33	65,18	11,94	12,01	15,84	15,62
					65,24		12,36		
V	C ₃₇ H ₇₈ N ₂ Si ₂	607,2	549	73,19	72,85	12,95	12,96	9,25	8,99
					73,05		13,00		
VI	C ₃₇ H ₃₀ N ₂ Si ₂	558,8	546	79,53	79,20	5,41	5,44	10,05	10,14
			548		79,18		5,50		10,14
VII	C ₁₃ H ₃₀ N ₂ O ₆ Si ₂	366,6	340	42,59	43,10	8,25	8,44	15,32	15,36
			344		43,05		8,18		15,26
VIII	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ Si ₂	310,6	289	65,75	66,06	7,14	7,57	18,09	18,11
			285		66,29		7,83		18,21
IX	C ₂₇ H ₂₆ N ₂ Si ₂	434,7	395	74,60	74,98	6,03	6,16	12,92	12,96
			416		75,10		6,25		
X	C ₂₉ H ₂₆ N ₂ Si ₂	458,7	410	75,93	76,74	5,71	6,09	12,25	11,86
					76,80		6,20		
XI	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ Si ₂	372,6	349	70,91	72,43	6,49	6,60	15,08	14,75
					72,29		6,80		

Wir danken Herrn *R. C. Hopkins*, Cambridge (Mass.), für die Hilfe bei der praktischen Durchführung der NMR-Messungen und ihrer Diskussion.