

Mono- und Bis(trimethylsilyl)formamid

(Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,
82. Mitt.¹)

Von

Günter Schirawski² und Ulrich Wannagat³

Aus dem Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Universität Braunschweig

(Eingegangen am 5. Juli 1969)

Die Umsetzung von Formamid mit Hexamethyldisilazan (Rk. 3) oder mit Trimethylsilylcyanid (Rk. 1) in Benzol ergibt Trimethylsilylformamid (I). Dieses läßt sich nach Metallierung durch nachfolgende Umsetzung mit Trimethylchlorsilan bei -65° in mäßiger Ausb. (30%) in Bis(trimethylsilyl)formamid (II) überführen (Rk. 13). Den NMR- und IR-Spektren nach liegt II in der N,N-, nicht in der N,O-Bis(trimethylsilyl)-carbonsäureamid-Struktur vor. Die direkte Umsetzung von Formamid mit Hexamethyldisilazan ergibt in hoher Ausbeute Triazin (Rkk. 5, 6). Diese Methode ist allen anderen Triazin-Synthesen überlegen.

Mono- and Bis-(trimethylsilyl)-formamide (LXXXIInd Contribution to the Chemistry of Silicon—Nitrogen Compounds)

Reactions of formamide with hexamethyldisilazane (equ. 3) or with trimethylsilylcyanide (equ. 1) in benzene give trimethylsilylformamide (I). After metallation of I and succeeding reaction with trimethylchlorosilane at -65° , bis(trimethylsilyl)formamide (II) can be isolated with 30% yield (equ. 13). Infrared as well as nmr spectra point to a N,N-, not to a N,O-bis(trimethyl-

¹ 81. Mitt.: A. Blaschette, G. Schirawski und U. Wannagat, Inorg. Nucl. Chem. Letters (im Druck).

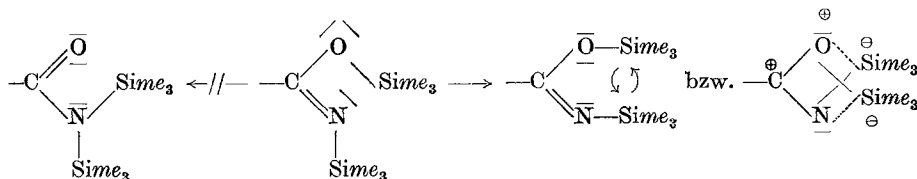
² Mit Auszügen aus der Dissertation G. Schirawski, Techn. Univ. Braunschweig 1969.

³ Sonderdrucke über U. W., D-33 Braunschweig (Germany), Pockelsstr. 4, Institut für Anorganische Chemie der Techn. Universität.

silyl)derivative in the compound II. The solvent free reaction of formamide with hexamethyldisilazane leads in high yield to triazine (equ. 5, 6); this method is superior to all other triazine syntheses.

1. Einleitung

Zweifach trimethylsilylsubstituierte Carbonsäureamide wurden erstmalig in den Arbeitskreisen um *Birkofer*⁴ sowie um *Rochow* und *Wannagat*⁵ synthetisiert. Sie erwiesen sich aus zwei Gründen als von allgemeinerem Interesse. So wurde einmal das Bis(trimethylsilyl)acetamid zum bisher wirkungsvollsten Silylierungsmittel⁶. Zum andern zeigen die NMR-Spektren der meisten Bis(trimethylsilyl)carbonsäureamide bei tiefen Temperaturen (-20°) zwei Signale, die bei Temperaturerhöhung ($> +20^{\circ}$) zu einem einzigen Signal verschmelzen^{5, 7}. Diese Erscheinung wurde anfangs als Übergang der N,O-Bis(trimethylsilyl)-struktur (tiefe Temperatur) in die N,N-Bis(trimethylsilyl)-struktur angesehen⁵, später aber als Übergang in ein Austauschgleichgewicht der Trimethylsilylgruppen⁷ bzw. als Verschmelzen zu einem Resonanzmesomeren gedeutet⁸:



Zahlreiche bis(trimethylsilyl)substituierte Carbonsäureamide sind bisher untersucht worden. Das einfachste unter ihnen, das Bis(trimethylsilyl)formamid, war jedoch noch unbekannt. Über seine Synthese und seine Eigenschaften wird im folgenden berichtet.

2. Trimethylsilylformamid (I)

Diese Verbindung ist bisher nur in einem Patent kurz beschrieben worden^{9, 10}.

⁴ L. Birkofer, A. Ritter und W. Gießler, Angew. Chem. **75**, 93 (1963).

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

⁶ J. F. Klebe, H. Finkbeiner und D. M. White, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3390 (1966).

⁷ J. Pump und E. G. Rochow, Chem. Ber. **97**, 627 (1964).

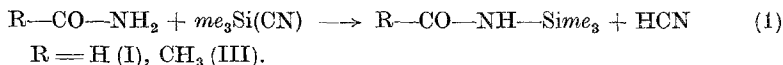
⁸ me = Methyl-, bu = Butyl-, ph = Phenyl.

⁹ P. L. de Benneville und M. J. Hurwitz, U.S. Pat. 2 876 209 (3. 3. 1959).

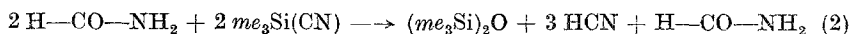
¹⁰ M. J. Hurwitz und P. L. de Benneville, U.S. Pat. 2 876 234 (3. 3. 1959).

Wir stellten sie auf zwei verschiedenen Wegen her:

1. Durch Umsetzung von Formamid mit Trimethylsilylcyanid in Benzol:



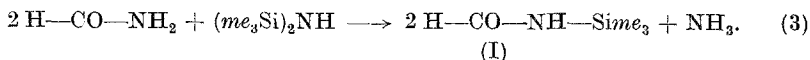
Während Reaktion (1) mit Acetamid in hohen Ausbeuten ablief, blieb sie beim Formamid unbefriedigend. Die direkte Einwirkung der Reaktionspartner verläuft im wesentlichen nach der Gleichung



und nur bei Verdünnen mit Benzol sind Ausbeuten an I bis zu 25% zu erzielen.

Die bisher noch nicht beschriebene Silylierung mit Trimethylsilylcyanid ist eine elegante Methode, da das zweite Reaktionsprodukt HCN infolge seiner Flüchtigkeit leicht aus dem Reaktionsansatz vertrieben werden kann. Indessen ist die Silylierungskraft des me_3SiCN geringer als erhofft; die Substituierung auch des zweiten Amidprotons findet beim Erwärmen stöchiometrischer Mengen von Acet- oder Formamid mit Trimethylsilylcyanid nicht mehr statt.

2. Durch Umsetzung von Formamid mit Hexamethyldisilazan in Ausbeuten bis zu 65%:



Auch hierbei arbeitet man am vorteilhaftesten in benzolischem Medium und entfernt das entstandene Ammoniak durch einen Stickstoffstrom aus dem Reaktionsgemisch; sonst überwiegt Reaktion (6).

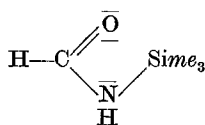
Trimethylsilylformamid ist eine farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, Brechungsindex n_D^{20} 1,4322, Dichte D_4^{20} 0,916 g · cm⁻³. Sie siedet unter vermindertem Druck bei 33°/0,05 Torr (Lit.⁹ 84—85°/21 Torr). Unter Normalbedingungen steigt der Siedepunkt infolge Zersetzung zu Triazin, Hexamethyldisiloxan und Wasser bis auf 145° ständig an.

Die Analyse der Verbindung war nicht ganz überzeugend, steht aber im Einklang mit der Formel C₄H₁₁NOSi; Molgew. ber. 117,2, gef. 120 (kryoskop. in Benzol); %C ber. 40,85, gef. 41,69; %H ber. 9,38, gef. 9,71; %Si ber. 23,91, gef. 22,85; Molrefraktionen nach *Lorentz—Lorenz* MR_L ber. 33,30, gef. 33,28, nach *Eisenlohr* MR_E ber. 166,55, gef. 167,83.

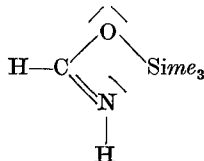
Im ¹H-NMR-Spektrum fanden sich die in Lage und Intensität erwarteten Signale für die Trimethylsilyl- ($\tau = 9,65$) und die CH-Protonen ($\tau = 1,57$ ppm). Das NH-Proton war nicht zu identifizieren. Das CH-Protonensignal zeigte auf eine Aufspaltung von 3 Hz, vielleicht infolge Kopplung mit dem NH-Proton.

Das IR-Spektrum ist in Tab. 1 registriert und zugeordnet; es steht in Einklang mit der Formel I.

Ob I in der Amid (Ia)- oder in der Iminoäther (Ib)-Struktur vorliegt, läßt sich aus den spektroskopischen Daten nicht eindeutig entnehmen, doch besitzt I a die größere Wahrscheinlichkeit

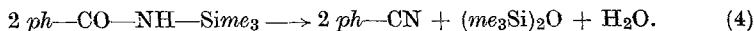


(Ia)

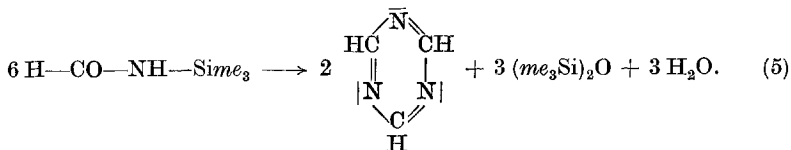


(Ib)

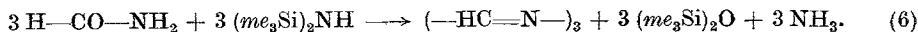
Einige Trimethylsilylcarbonsäureamide — wie z. B. das Trimethylsilylbenzamid — zerfallen beim Erhitzen in das entsprechende Nitril¹¹:



Der beim Trimethylsilylformamid zu beobachtende thermische Zerfall führt jedoch nicht zu HCN, sondern in hohen Ausbeuten zu 1,3,5-Triazin:

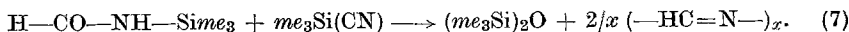


Diese Zersetzung erfolgt bereits — mit Triazinausbeuten bis zu 80% —, wenn man bestimmte Bedingungen bei der Umsetzung von Formamid mit Hexamethyldisilazan einhält:

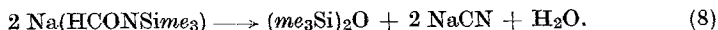


Da Formamid und Hexamethyldisilazan Handelsprodukte sind, liegt in Rk. (5) die bisher einfachste und ergiebigste Triazinsynthese vor; sie ist allen anderen beschriebenen Triazinsynthesen überlegen.

In Gegenwart von Trimethylsilylcyanid zersetzt sich Trimethylsilylformamid nicht zu Triazin, sondern zu fester, schwarzer „polymerer Blausäure“:

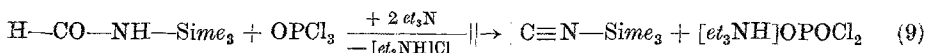


Auch das Natriumsalz des Trimethylsilylformamids, durch dessen Metallierung mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid nach Rk. (11) erhältlich, zerfällt beim Erhitzen unter Hexamethyldisiloxanbildung:

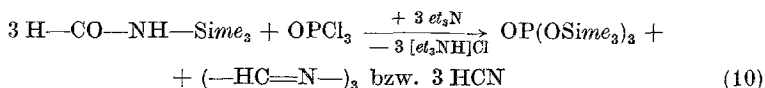


¹¹ J. Pump und U. Wannagat, Mh. Chem. **93**, 352 (1962).

Versuche, analog zur Nitrilsynthese nach *Ugi et al.*¹² aus Trimethylsilylformamid mit Phosphoroxidtrichlorid und Triäthylamin zum Trimethylsilyl-isocyanid zu gelangen:



verliefen ergebnislos; aus den aufgefundenen Reaktionsprodukten muß vielmehr auf folgende Hauptreaktion geschlossen werden:



3. Bis(trimethylsilyl)formamid (II)

Eine Reihe von Methoden II zu gewinnen, blieb erfolglos. So vermochte

a) Trimethylsilylcyamid das Formamid ähnlich wie das Acetamid nur einfach zu silylieren,

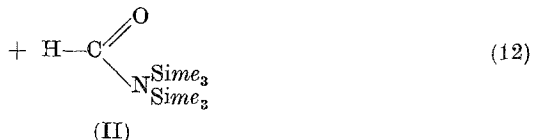
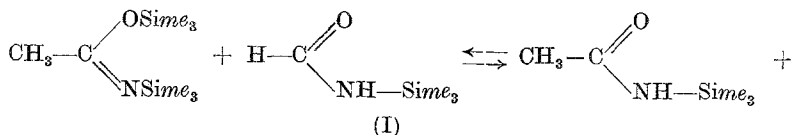
b) die vermutlich (vgl. Rk. 8) nach



entstehende Natriumverbindung des Trimethylsilylformamids mit Trimethylchlorosilan nicht so weiterzureagieren, daß dabei II isoliert werden konnte,

c) auch eine Umsetzung von HCONH_2 mit 2 *buLi* und nachfolgende Reaktion mit Trimethylchlorosilan nur komplizierte Umlagerungen unter Tiefgrünfärbung des Ansatzes zu bewirken,

d) das Bis(trimethylsilyl)acetamid, das bisher als stärkstes Silylierungsmittel angesehen wurde, das Trimethylsilylformamid nur in begrenztem Maße in das Bis(trimethylsilyl)formamid überzuführen. Aus dem nach links verschobenen Gleichgewicht

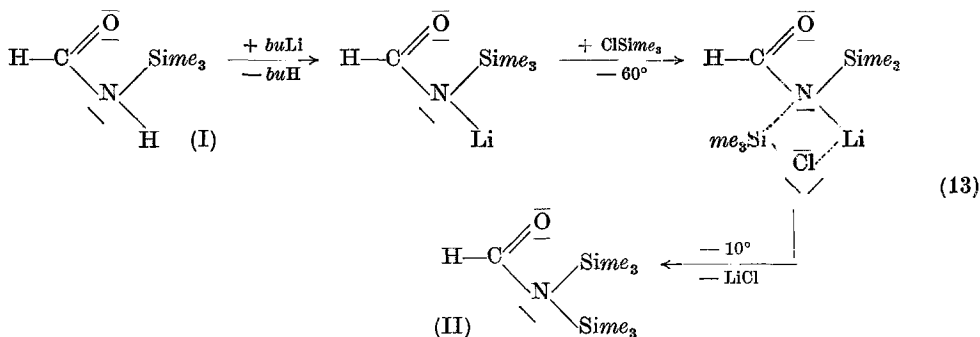


gelang es selbst über eine Drehbandkolonne nicht, II abzutrennen.

Letzten Endes führten die Metallierung des Trimethylsilylformamids mit Butyllithium und die anschließende Umsetzung mit Trimethylchlorosilan zum Erfolg. Hierbei mußte die Temperatur während der gesamten

¹² *I. Ugi* und *R. Meyr*, Chem. Ber. **93**, 239 (1960); Angew. Chem. **70**, 702 (1958); **77**, 492 (1965).

Dauer des Versuches auf -60° gedrückt bleiben, um ein zu starkes Anwachsen der Nebenreaktionen zu verhindern:



Das in Äther bei -60° unlösliche, weiße Li-Derivat von I bildete mit Trimethylchlorsilan nach mehrstündiger Einwirkung bei -60° einen löslichen Komplex, aus dem sich bei -10° schlagartig Lithiumchlorid abschied. Die Ausbeute an II lag nach Aufarbeitung des Ansatzes bei 30%.

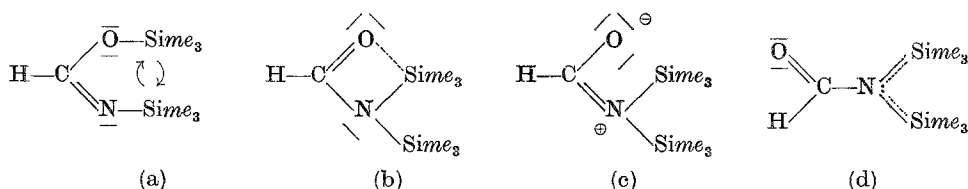
Als Nebenprodukt fiel ein Li-haltiges Salz unbekannter Konstitution an, das mit dem Trimethylchlorsilan nicht reagiert hatte. Es war nur bei -20° längere Zeit haltbar, um ab 20° in äther. Medium rasch über grün gefärbte Zwischenprodukte in schwarze, unlösliche Massen überzugehen.

Bis(trimethylsilyl)formamid ist eine bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeit, Brechungsindex n_D^{20} 1,4388, Dichte D^{20} 0,883 g · cm⁻³. Sie siedet bei 57°/13 Torr, unter Normaldruck bei 154°, also wesentlich tiefer als das Mono(trimethylsilyl)formamid, und erstarrt bei 16—17° zu farblosen Kristallen. Sie ist thermisch erstaunlich beständig: 17stdg. Erwärmen auf 110° in Ampullen läßt sie unzersetzt, und erst bei 175° über 26 Stdn. erfolgt eine Umwandlung in Hexamethyldisiloxan und schwarze, „verkohlte“ Rückstände.

Die Elementaranalyse war hier wie bei I nicht völlig überzeugend, ließ aber im Verein mit den weiteren Daten keine andere Formel als C₇H₁₉NOSi₂ zu. Molgew.: ber. 189,39, gef. 192 (kryoskop. in Benzol); %C ber. 44,39, gef. 42,61; %H ber. 10,11, gef. 9,54; %N ber. 7,40, gef. 6,83; %Si ber. 29,65, gef. 30,32. Molrefraktionen MR_L ber. 56,33, gef. 56,11; MR_E ber. 270,4, gef. 271,1.

Im ¹H-NMR-Spektrum werden bei Raumtemperatur nur 2 Signale registriert: das des CH-Protons bei $\tau = 1,43$ und ein einziges weiteres für die 18 Trimethylsilylprotonen bei $\tau = 9,59$ ppm. Dieses letztere war auch bei -50° nur geringfügig verlagert (9,63 ppm) und nicht aufgespalten

wie bei der Mehrzahl der zweifach silylsubstituierten Carbonsäureamide⁷. Von den beiden möglichen Folgerungen:



1. Vorliegen eines raschen Austauschgleichgewichts nach (a) selbst bei -50° oder

2. Ausbleiben sterischer Hinderungen wie in (b) und (c) und freie Rotation um die C—N-Achse infolge Vorliegens einer reinen N,N-Bis-(trimethylsilyl)-Struktur (d), entscheidet das IR-Spektrum (vgl. Tab. 1) zugunsten der letzteren.

Tabelle 1. IR-Spektren des Mono-(I) und des Bis(trimethylsilyl)-formamids (II)

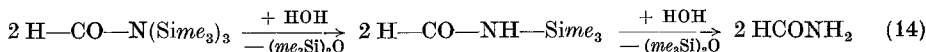
vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach

I	II	Zuordnung	I	II	Zuordnung
245 s		δ_{as} C ₃ SiX		916 m	?
264 s		ρ C ₃ SiX		989 vs	ν_{as} SiNSi
341 vs		δ_s C ₃ SiX	1190 w	1184 s	δ CH
	306 s	δ SiNSi		1214 vs	ν CN
	389 s		1254 s	1261 vs	δ_s CH ₃ Si
	443 s		1387 s		δ NH
480 s	522 s	δ OCN		1390 w	?
	592 m	ν_s SiNSi	1448 s	1415 m	δ_{as} CH ₃
635 m	639 s	ν_s C ₃ Si	1668 vs	1667 vs	ν CN ν CO
	668 m	ν_s C ₃ Si	1672 vs		
668 m		?			?
681 m	693 m	ν_{as} C ₃ Si	2870 s		
705 m		ν_{as} C ₃ Si	2908 m	2907 s	ν_s CH ₃
734 s		ν SiN (γ NH?)	2966 vs	2964 s	ν_{as} CH ₃
760 s	772 s	ρ_s Si(CH ₃) ₃	3290 vs		ν NH
854 s	855 vs	ρ_{as} Si(CH ₃) ₃			

Fehlte bei den oben erwähnten⁷ zweifach silylsubstituierten Carbonsäureamiden mit aufgespaltenen *me*₃Si-Signalen stets die starke ν_{as} SiNSi-Bande bei etwa 950 cm^{-1} , so ist sie in II ausgeprägt (bei 989 cm^{-1}) vorhanden, und daneben lassen sich noch ν_s SiNSi bei 592 sowie δ SiNSi bei 306, 389 und 443 cm^{-1} erkennen.

Auch das thermische Verhalten von II (l. c.) spricht für das Vorliegen der Struktur (d): die leichte Bildung von $O(\text{Sime}_3)_2$ [wie aus Struktur (a) heraus] ist nicht mehr vorgegeben.

Von Wasser wird II im sauren Bereich wie die übrigen zweifach silylsubstituierten Carbonsäureamide stufenweise gespalten:



Experimenteller Teil

1,3,5-Triazin aus Formamid und Hexamethyldisilazan (Rk. 6)

32 g (0,2 Mol) Hexamethyldisilazan und 9,5 g (0,21 Mol) Formamid wurden unter leichtem Rückfluß 3 Stdn. erhitzt, wobei nach 10 Min. Gelb-, schließlich Braunfärbung eintrat. Es hatten sich danach ein Sublimat im Kühler sowie 2 flüssige Phasen im Reaktionskolben gebildet. Bei der Destillation der flüssigen Phase schied sich erneut Sublimat im Kühler ab, und eine milchig-trübe Flüssigkeit ging bei 95—98° über. Es handelte sich hierbei um 35,9 g Hexamethyldisiloxan und wenig Wasser.

Das Sublimat (4,5 g) wurde gesammelt, im Wasserstrahlvakuum bei 50° erneut sublimiert und schließlich als 1,3,5-Triazin erkannt. Ausb. 83%, Schmp. 81° (Lit.¹³: 81—84°, sehr rein 85—86°); $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$: Molgew. ber. 81,08, gef. 88 (ebullioskop. in Äther); %C ber. 44,44, gef. 43,48; %H ber. 3,72, gef. 3,74; %N ber. 51,84, gef. 52,22.

Trimethylsilylacetamid (III) über Trimethylsilylcyanid (Rk. 1b)

a) Zu 10 g (0,17 Mol) Acetamid in 60 g Benzol tropften in 2 Stdn. 16 g (0,17 Mol) Trimethylsilylcyanid. Der Ansatz erwärmte sich leicht. 3 Stdn. später wurde zuerst das Benzol abdestilliert, dann fraktioniert destilliert: 19,3 g (86%) III, Sdp.₂₃ 96°, Schmp. 49° (Lit.¹¹: 48—49°) an.

b) Zur Schmelze von 10 g Acetamid tropften innerhalb 30 Min. 16 g Trimethylsilylcyanid. Der Ansatz färbte sich unter stark exothermer Reaktion nach wenigen Min. braun. In einer Kühlfalle konnten 4,0 g (87%) HCN aufgefangen werden. Die fraktionierte Vakuumdestillation führte zu einer Hauptfraktion (80°/15 Torr) von III (17,4 g; 78%).

c) Zur Schmelze von 5 g (0,085 Mol) Acetamid tropften innerhalb 30 Min. 16 g (0,17 Mol) Trimethylsilylcyanid. Die Aufarbeitung wie unter b) ergab nur 9,6 g (86%) III neben 8 g nicht umgesetztem Trimethylsilylcyanid und etwa 2 g HCN; Bis(trimethylsilyl)acetamid hatte sich hierbei nicht gebildet.

Trimethylsilylformamid (I)

a) Gemäß Rk. (3) wurden 97 g (2,16 Mol) Formamid und 170 g (1,06 Mol) Hexamethyldisilazan in 500 ml Benzol 6 Stdn. unter leichtem Rückfluß gehalten, dabei stets ein trockener N_2 -Strom durch den Ansatz geleitet. Die leicht gelb gewordene Flüssigkeit ergab nach Abdestillieren des Benzols und des Hexamethyldisilazans und nach Rektifikation über eine Vigreux-Kolonne bei 33°/0,05 Torr 157 g (63%) I.

¹³ Ch. Grundmann, Angew. Chem. 75, 396 (1963).

b) Gemäß Rk. (1a) wurden 12,6 g (0,28 Mol) Formamid und 27,8 g (0,28 Mol) Trimethylsilyleamid in 20 g Benzol 2 Stdn. auf 80° unter Rückfluß erwärmt. Der Ansatz hatte sich nach 30 Min. schwarz gefärbt (vgl. Rk. 7). Die Vakuumdestillation ergab u. a. eine bei 45°/5 Torr siedende Fraktion von 7,5 g (23%) I.

(Rkk. 9 bzw. 10): Zu 40 g I und 150 ml Triäthylamin in 150 ml Äther tropften langsam 26 g OPCl_3 , wobei der Äther heftig zu sieden begann und nach kurzer Zeit ein sich von Weiß nach Braun verfärbender Niederschlag ausfiel. Nach 2stdg. Rühren und Filtrieren ergab die frakt. Destillation u. a. — neben 5 g nichtumgesetztem I — als Hauptfraktion 18 g Tris(trimethylsilyl)phosphorsäure; im Vorlauf befanden sich 2 g HCN, etwas Triazin hatte sich kristallin im Kühler abgesetzt.

Bis(trimethylsilyl)formamid (II)

a) (Rk. 13). Zu 50 g (0,43 Mol) I in 1000 ml Äther tropften innerhalb 1 Stde. bei — 65° 195 g einer 15proz. Lösung von Butyllithium in Benzin. Nach kurzer Zeit fiel ein weißer Niederschlag aus. Es wurde noch 24 Stdn. bei — 65°, dann 2 Stdn. bei 20° weitergerührt. Nach erneutem Abkühlen auf — 65° und Zutropfen von 46,5 g (0,43 Mol) Trimethylchlorsilan entstand durch 12stdg. Rühren eine klare Lösung, aus der nach Wegnahme der Kühlung bei — 10° schlagartig LiCl ausfiel. Nach weiterem 2stdg. Rühren bei 20° wurde filtriert, zweimal mit je 50 ml Äther gewaschen und das Lösungsmittel bei 40° abdestilliert. Beim Einengen fielen farblose, Li-haltige Kristalle aus, die sich rasch über Tiefgrün nach Braunschwarz verfärbten. Erneutes Filtrieren und mehrfache fraktionierte Vakuumdestillation über eine Drehbandkolonne führten zu 24 g (0,13 Mol; 30%) II; ein Teil des eingesetzten I hatte sich nicht umgesetzt.

b) (Rk. 12). 27 g (0,133 Mol) Bis(trimethylsilyl)acetamid und 10 g (0,085 Mol) I wurden 12 Stdn. bei 40° gerührt. Die anschließende Fraktionierung über eine Drehbandkolonne bei 30 Torr ließ keine saubere Trennung der 4 Komponenten der Gleichgewichtsrk. (12) zu. Das dabei gebildete II befand sich in den ersten Anteilen der Destillation. Es schien sich rund ein Drittel des eingesetzten I zu II umgesetzt zu haben.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Jonas, Leverkusen, für die Bereitstellung von Trimethylchlorsilan, Herrn Dozent Dr. H. Bürger und Herrn Dr. M. Murray, Braunschweig, für Aufnahme und Diskussion der IR- und NMR-Spektren sowie dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln.