

N,N'-BIS-TRIMETHYLSILYL-CARBODIIMID

L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter¹

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Received 2 February 1962)

DURCH Entschwefelung des N,N'-Bis-trimethylsilyl-thioharnstoffs

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{N}(\text{H})\cdot\text{CSN}(\text{H})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (I), den wir erstmals aus Thioharnstoff und Trimethylchlorsilan $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (II) synthetisiert haben, liess sich in 50% Ausbeute ein Carbodiimid mit siliciumorganischen Substituenten, das N,N'-Bis-trimethylsilyl-carbodiimid $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ (III) gewinnen.

Wegen der extremen Hydrolyseempfindlichkeit von III durfte beim Dehydrosulfieren von I kein Wasser auftreten. Das üblicherweise verwendete Quecksilber- bzw. Bleioxyd ersetzten wir daher durch Silberimidazol.

III stellt eine wasserklare Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von $52^\circ/12$ Torr dar.

Die mit III isomere Verbindung, das ebenfalls noch nicht beschriebene N,N-Bis-trimethylsilylcyanamid $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCN}$ (IV) hofften wir aus Silbercyanamid (Ag_2NCN) (V) und Trimethylchlorsilan (II) zu erhalten.

Aus Cyanamid (VI) selbst und II erwarteten wir das gleichfalls noch ausstehende Mono-N-trimethylsilyl-cyanamid $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHCN}$. In beiden Fällen reagierten die Komponenten zwar vorzüglich, es liessen sich aber nur Produkte isolieren, die mit dem aus I gewonnenen III völlig identisch waren. Die Ausbeuten betragen jeweils 80% d.Th.

¹ 13. Mittel. Über siliciumorganische Verbindungen; 12. Mittel.
L. Birkofer, A. Ritter und H. Wieden, Chem. Ber. im Druck.

Auch der Versuch, aus Hexamethyldisilazan-Na $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{Na})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (VII)² und Bromcyan (BrCN) (VIII) zu einer Verbindung zu gelangen, die sich mit der Struktur IV hatte vereinbaren lassen, führte wiederum nur zu der Substanz III.

Als Beleg für die Carbodiimidstruktur von III dienen uns das Dipolmoment ($D = 1.48$), das Infrarotspektrum und der sich gut in die Reihe der Carbodiimide einfügende Siedepunkt. Cyanamide siedens aufgrund ihrer grösseren Polarität höher als die entsprechenden Carbodiimide.

Da wir an anderer Stelle über das N,N'-Bis-trimethylsilyl-carbodiimid (III) und seine chemischen Umsetzungen in grösserem Zusammenhang berichten werden, seien hier lediglich einige vergleichende Angaben über die Dipolmomente und Siedepunkte einer Reihe von Carbodiimiden und Cyanamiden gemacht: (s. Tabelle 1)

TABELLE 1

Carbodiimid	Dipolmoment D	Sdp. Torr	Cyanamid	Dipolmoment D	Sdp. Torr
Diäthyl-		24.5°/10 ⁴	Cyanamid	4.52 ³	
Di-n-propyl		53-54°/10 ⁴	Diäthyl-		68°/10 ⁴
Di-iso-propyl	2.08 ³	40°/10 ³	Di-n-propyl-		88-90°/10 ⁴
Di-t-butyl-		47.5-48.5°/10 ⁵	Di-iso-propyl	4.76 ³	70°/15 ³
III	1.48	52°/12			
Di-phenyl-carbodiimid	1.89 ⁶	163-165°/11 ⁴	Di-phenyl-cyanamid		235-240°/60 ⁷

² Dargestellt nach U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

³ W.C. Schneider, J. Amer. Chem. Soc. 72, 761 (1950).

⁴ H. Brederick und E. Reif, Chem. Ber. 81, 426 (1948).

⁵ E. Schmidt, W. Striewsky und F. Hitzler, Liebigs Ann. 560, 222 (1948).

⁶ E. Bergmann und W. Schütz, Z. Phys. Chem. Abt. B 19, 389 (1932).

⁷ J. v. Braun, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 1438 (1900).

VI in 50 ml Äther wurden unter Rühren bei 20° innerhalb 1 Stde. zu einer Lösung von 22 g (0.2 Mol) II und 20.2 g (0.2 Mol) Triäthylamin in 50 ccm Äther getropft und anschliessend die Lösung von Triäthylaminhydrochlorid durch Druckfiltration befreit. Die Destillation lieferte 15.1 g III, was einer Ausbeute von 81% entspricht.

(d) Aus Bromcyan (VIII) und Hexamethyldisilazan-Na (VII). Eine Lösung von 45.8 g (0.25 Mol) VII in 150 ml Benzol vereinigte man bei 75° während 30 Min. unter Rühren mit 31.8 g (0.3 Mol) VIII, welches in 100 ml Benzol gelöst war. Nach weiterem 30 Min. langem Rühren wurde das Reaktionsgemisch wie üblich filtriert und fraktioniert destilliert, wobei 12 g III, entsprechend 25.7% Ausbeute erhalten werden konnten.