

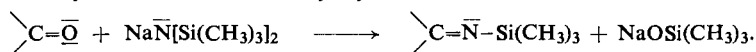
CARL KRÜGER, EUGENE G. ROCHOW und ULRICH WANNAGAT

Über die Einwirkung von Natrium-bis-trimethylsilyl-amid auf Benzophenon, Benzaldehyd und Benzochinon¹⁾

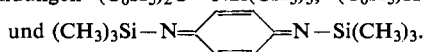
Aus dem Department of Chemistry der Harvard University, Cambridge, Mass.
und dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Aachen²⁾

(Eingegangen am 21. Januar 1963)

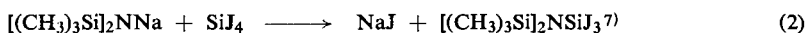
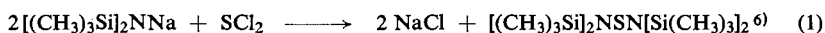
Natrium-bis-trimethylsilyl-amid reagiert mit nicht enolisierbaren Carbonylverbindungen unter primärer Addition und nachfolgender Abspaltung von Natrium-trimethyl-silanolat zu *N*-Trimethylsilyl-carbimid-Derivaten:



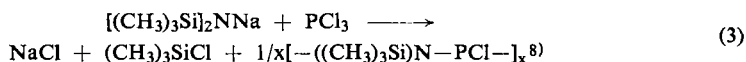
Beschrieben werden Darstellung und Eigenschaften der intensiv gelben bis rotbraunen Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{HC}=\text{N-Si}(\text{CH}_3)_3$



Natrium-bis-trimethylsilyl-amid³⁾ hatte sich wegen seiner Reaktionsfähigkeit und zugleich wegen seiner guten Löslichkeit in unpolaren wie polaren Lösungsmitteln als brauchbares Reagenz zur Silylaminosubstitution herausgestellt. So setzte es sich leicht mit Elementhalogeniden⁴⁾ – besonders bevorzugt mit Siliciumhalogeniden⁵⁾ – um, z. B. gemäß



doch war daneben auch Trimethylchlorsilan-Abspaltung zu beobachten:



Es zeigte sich nun, daß der Anwendungsbereich dieser Verbindung durch seine Reaktion mit Gruppen, die doppelt gebundenen Sauerstoff an einem Nichtmetallatom tragen, wesentlich erweitert werden konnte. Im folgenden soll zuerst über die Umwandlung von >C=O in $\text{>C=N-Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen berichtet werden.

¹⁾ Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen, XXIII.; XXII. Mitteil.: U. WANNAGAT und H. BÜRGER, Angew. Chem. **75**, 95 [1963].

²⁾ Neue Anschrift: (U. W.) Graz, Techn. Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

³⁾ U. WANNAGAT und H. NIEDERPRÜM, Chem. Ber. **94**, 1540 [1961].

⁴⁾ U. WANNAGAT, Angew. Chem. **75**, 173 [1963].

⁵⁾ vgl. U. WANNAGAT und H. NIEDERPRÜM, Z. anorg. allg. Chem. **308**, 337 [1961].

⁶⁾ U. WANNAGAT und H. KUCKERTZ, Angew. Chem. **74**, 117 [1962].

⁷⁾ Dissertat. H. BÜRGER, Techn. Hochschule Aachen 1962.

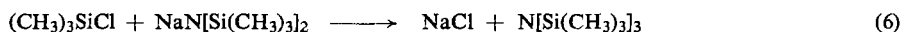
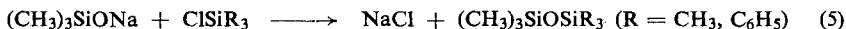
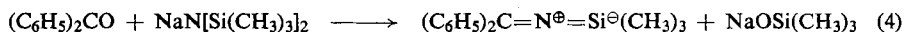
⁸⁾ Dissertat. H. KUCKERTZ, Techn. Hochschule Aachen 1962.

DIE UMSETZUNG VON BENZOPHENON MIT NATRIUM-BIS-TRIMETHYLSILYLAMID

Es hatten sich Anzeichen ergeben, daß Natrium-bis-trimethylsilyl-amid gegen Kohlendioxid nicht ganz unempfindlich ist. Nahe lag es, in Analogie zu Organometallverbindungen, Bildung eines Carbamidsäurederivates $\text{Na}[\text{OCON}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ anzunehmen. Das Experiment zeigte aber, daß in mehrgleisigen Reaktionen u. a. Bis-trimethylsilyl-carbodiimid $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCNSi}(\text{CH}_3)_3$, Dinatriumcyanamid $\text{Na}_2[\text{NCN}]$, Hexamethyldisiloxan $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$, Natriumcyanat, Natriumcarbonat und Tris-trimethylsilyl-amin, $\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$, entstanden waren⁸⁾.

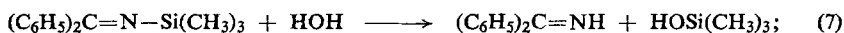
Zur Klärung der Verhältnisse schienen Versuche mit Verbindungen, die nur *eine* Carbonylgruppe enthielten, angebracht.

Tropft man zu einer Lösung von Benzophenon in Benzol bei 70° eine benzolische Lösung von Natrium-bis-trimethylsilyl-amid in geringem Überschuß zu, so tritt sofort Gelbfärbung auf, die nach einiger Zeit in Grün umschlägt. Mehrstündiges Rückflußerhitzen und nachfolgende Destillation ergeben mit Ausbeuten von 60–70% *N*-Trimethylsilyl-diphenylcarbimid („Benzophenonimid“) (I), im Rückstand verbleibt Natrium-trimethylsilanolat. Setzt man vor der Destillation eine äquimolare Menge an Trimethylchlorsilan zu, so steigt die Ausbeute an I auf 85%, gleichzeitig wird das Silanolat in Hexamethyldisiloxan übergeführt, und es bildet sich mit dem $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ -Überschuß ein wenig Tris-trimethylsilyl-amin. Verwendet man hierbei ein anderes Triorganochlorsilan, so erhält man gemischt substituierte Disiloxane.



N-Trimethylsilyl-diphenylcarbimid ist eine intensiv gelbe Flüssigkeit vom Sdp.₁ 99–100°, λ_{max} (in Äther) 3540, 3000 und 2435 Å. Die Absorptionsmaxima sind im Vergleich zu dem silylfreien Grundkörper bathochrom verschoben. Ähnliche Verhältnisse hatten sich bei den tiefblauen silylsubstituierten Azoverbindungen wie z. B. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}^{\ominus}=\text{N}^{\oplus}=\text{Si}^{\ominus}(\text{CH}_3)_3$ ergeben⁹⁾. Anscheinend ist dies durch die Beeinflussung der $n\text{-}\pi^*$ - bzw. $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge der chromophoren Gruppen durch die $\text{Si}=\text{N}(\text{p}_{\pi}\text{-d}_{\pi})$ -Doppelbindung bedingt. Im Protonenresonanzspektrum betragen die chemischen Verschiebungen $\delta_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3} -0.016$; $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5} +7.566$.

N-Trimethylsilyl-diphenylcarbimid ist feuchtigkeitsempfindlich. In ätherischer Lösung nimmt es eine der Gl. (7) äquivalente Menge Wasser auf und geht dabei mit Ausbeuten um 75% in das Diphenylcarbimid (Diphenylketimid, Benzophenonimid) über:



erschöpfende Hydrolyse führt zu Benzophenon.

Für den Reaktionsmechanismus der Umsetzung ergeben sich im Verein mit den Ergebnissen der Reaktionen anderer >CO -Verbindungen, wie in nachfolgenden Mitteilungen näher ausgeführt, die folgenden Schritte:

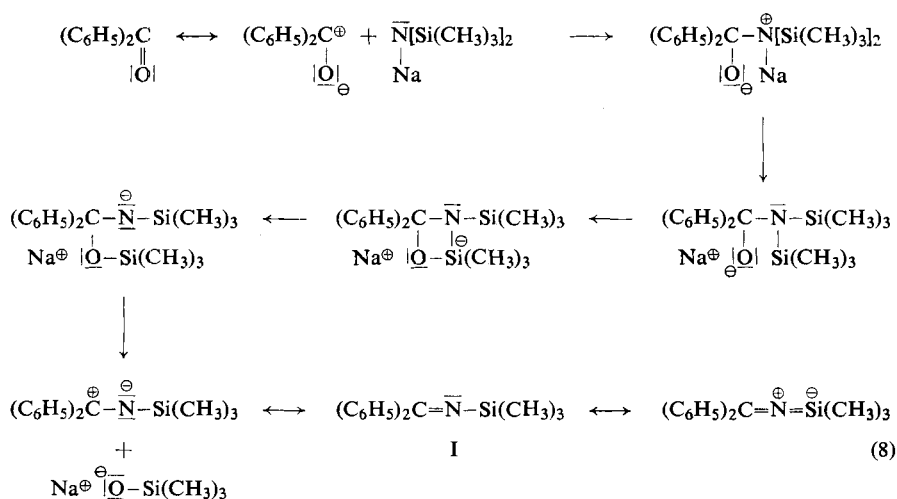
⁹⁾ Dissertat. C. KRÜGER, Techn. Hochschule Aachen 1961.

a) Addition des $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ an Benzophenon, ähnlich einer Grignard-Reaktion.

b) Abstoßen des anfangs weitgehend kovalent an N gebundenen Na-Atoms als Na-Ion.

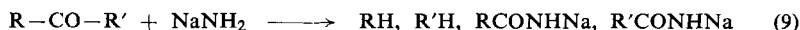
c) Silylwanderung einer $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe an das räumlich benachbarte O-Atom über eine primär koordinative Bindung und unter heterolytischer Dissoziation einer Si—N-Bindung.

d) Anschließende Dissoziation der C—O-Bindung und Ausbildung der $\text{C}=\text{N}(\text{p}_\pi\text{-p}_\pi)$ und $\text{Si}=\text{N}(\text{d}_\pi\text{-p}_\pi)$ -Doppelbindungen.

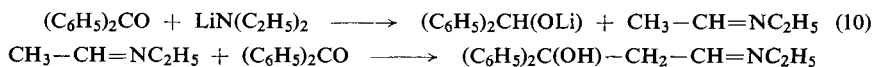


Zwischenstufen dieser Reaktionsfolge lassen sich nicht fassen. Sofort nach Zugabe des $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ zum Benzophenon treten im NMR-Spektrum die SiR_3 -Signale von I sowie von $\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_3$ neben denen des unumgesetzten Ausgangsproduktes auf. Die Umlagerungen im primären Additionsprodukt müssen sehr rasch erfolgen; überschlagmäßig berechnet erbringen sie dem System einen Energiegewinn von 25 kcal/Mol. Ein Überschuß an $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ erhöht die Ausbeute der Umsetzung.

Natrium-bis-trimethylsilyl-amid reagiert somit mit Benzophenon anders als der viel stärker ionogene Grundkörper NaNH_2 , der in Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe C—C-Bindungen spaltet¹⁰⁾:



Auch Lithiumdiäthylamid ist in seiner Reaktionsfolge mit Benzophenon nicht einmal in der primären Addition dem $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ vergleichbar¹¹⁾:

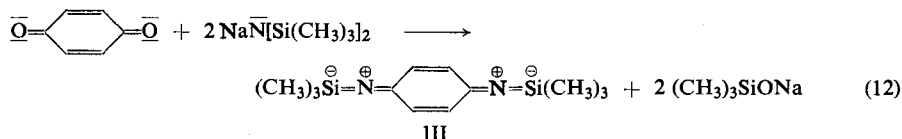
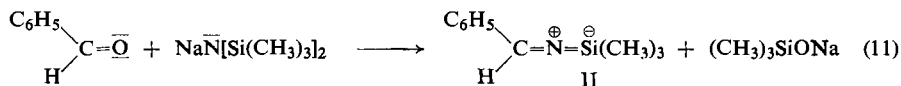


¹⁰⁾ R. LEVINE und W. C. FERNELIUS, Chem. Reviews **54**, 503 [1954]; A. SCHÖNBERG, Liebigs Ann. Chem. **436**, 205 [1924]; Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 580 [1925].

¹¹⁾ G. WITTIG, H. J. SCHMIDT und H. RENNER, Chem. Ber. **95**, 2377 [1962].

REAKTIONEN DES NATRIUM-BIS-TRIMETHYLSILYL-AMIDS MIT BENZALDEHYD UND MIT
 BENZOCHINON

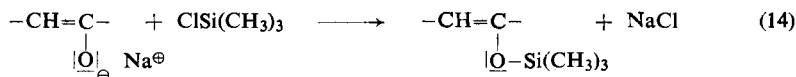
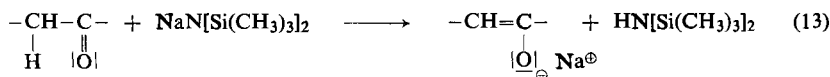
Sowohl Benzaldehyd als auch Benzochinon setzen sich mit $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ in analoger Reaktion um:



Beide Reaktionsprodukte, vor allem aber III, sind relativ empfindlich und nicht leicht in reinem Zustand zu erhalten. Das tiefgelbe, flüssige *N*-Trimethylsilyl-benzalimin (II), Sdp.₁₉ 100 – 102°, hydrolysiert mit Wasser zu Hydrobenzamid, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N})_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$.

Über die Umsetzung von Benzoesäurederivaten mit $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ orientiert die folgende Mitteilung.

Ketogruppen in Nachbarstellung zu CH_2 -Gruppen reagieren mit Natrium-bis-trimethylsilyl-amid nur unter Enolatbildung und Austausch eines Protons, wobei die Enol-Form durch nachfolgende Silylierung stabilisiert werden kann:



Es gelang so, eine Reihe bisher unbekannter Trimethylsiloxy-äthylen-Derivate darzustellen, über die in einer späteren Mitteilung berichtet wird.

Dem OFFICE OF NAVAL RESEARCH gilt unser Dank für ein Stipendium an C. K.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Natrium-bis-trimethylsilyl-amid wurde aus Natriumamid in benzolischer Suspension und käuflichem Hexamethyldisilazan dargestellt³⁾. Die Durchführung der Reaktionen erfolgte in mit Trimethylchlorsilan ausgedämpften Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler unter N_2 -Atmosphäre und sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit.

1. *N*-Trimethylsilyl-diphenylcarbid (I): Zu 36.4 g (0.2 Mol) *Benzophenon* in 400 ccm absol. Benzol wurde bei 70° eine Lösung von 47.7 g (0.2 Mol + 30%) $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ in 250 ccm Benzol langsam zugetropft. Eine sofort auftretende Gelbfärbung schlug im Verlauf 1 Stde. in Grün um, vielleicht infolge Überlagerung der Eigenfarbe des Reaktionsproduktes mit geringen Mengen intermediär entstehenden Ketyls. Nach 7stdg. Rückflußerhitzen, Zugabe von 28.3 g (0.2 Mol + 30%) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in 50 ccm Benzol, wobei sich die Gelbfärbung momentan zurückbildete, und weiterem 4stdg. Rühren unter Rückfluß wurde die

erkaltete Suspension abgenutscht, das Filtrat eingengt und anschließend fraktioniert destilliert. Neben 42.5 g *I* (84%) ergaben sich aus dem Überschuß der Reagenzien 5 g $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$. Im abdestillierten Lösungsmittel ist IR- und NMR-spektroskopisch $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ nachzuweisen. Destilliert man *I* ohne $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Zusatz direkt vom gelösten $(\text{CH}_3)_3\text{SiONa}$ ab, so beträgt seine Ausbeute nur 32 g (64%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NSi}$ (253.4) Ber. C 75.84 H 7.58 N 5.53 Si 11.07
Gef. C 76.05, 76.01 H 7.86, 7.86 N 5.53 Si 10.63

Sdp.₁ 99–100°, n_D^{22} 1.5563, d_4^{30} 0.9949.

IR-Spektrum: 3060 (m), 2940 (m), 2895 (m), 1653 (sst), 1600 (m), 1585 (m), 1490 (s), 1452 (st), 1405 (s), 1363 (s), 1311 (st), 1266 (sst), 1248 (sst), 1190 (m), 1148 (s), 1071 (s), 1027 (s), 1000 (s), 940 (st), 908 (sst), 833 (sst), 785 (st), 755 (sst), 696 (sst)/cm.

Ersetzt man bei der Darstellung von *I* $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ durch $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$, so ergeben sich nach dem Aufarbeiten 39.4 g *I* (77%) sowie 46.4 g (68%) *Trimethylsilyl-triphenylsilyl-oxid*, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Sdp.₁ 150–151°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{OSi}_2$ (348.6) Ber. C 72.36 H 6.94 Gef. C 71.98 H 7.14

NMR- und IR-Spektrum waren identisch mit denen eines auf einem anderen Wege dargestellten $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Tropft man zu 20 g *I* in 150 ccm absol. Äther unter Rühren aus einer Mikrobürette innerhalb 1 Stde. *Wasser* bis zur Entfärbung der gelben Lösung (Verbrauch 1.43 ccm = 100% nach Gl. (7)) und destilliert anschließend, so erhält man 10.6 g (74%) *Diphenylcarbid* (Benzophenonimid), Sdp.₁₋₂ 101–102°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$ (181.2) Ber. C 86.15 H 6.17 N 7.73 Gef. C 86.05 H 6.17 N*) 7.06

*) nach Kjeldahl.

2. *N-Trimethylsilyl-benzaldimin (II)*: Zu 36.6 g (0.2 Mol) $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ in 200 ccm absol. Benzol wurden bei 50° 21.2 g (0.2 Mol) *Benzaldehyd* in 50 ccm Benzol getropft, 3 Stdn. bei 70° gerührt, 21.6 g (0.2 Mol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in 50 ccm Benzol zugegeben, die gelbe Suspension 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, nach Erkalten filtriert, eingengt und mehrmals i. Vak. über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Hierbei ergaben sich 21.7 g (61.3%) an *II*. Sdp.₁₉ 100–102°; n_D^{20} 1.5132.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NSi}$ (177.3) Ber. C 67.74 H 8.53 N 7.92 Si 15.83
Gef. C 67.04, 67.00 H 8.40, 8.37 N 8.25 Si 15.42
Mol.-Gew. 168

NMR-Spektrum: $\delta_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3}$ +0.250; δ_{Phenyl} +7.666 und +8.033 (Hauptsignale); δ_{CH} +9.233.

UV-Spektrum: λ_{max} (in Cyclohexan) 3360, 2480 und 2070 Å.

IR-Spektrum: 3040 (s), 3010 (s), 2940 (m), 2790 (m), 1700 (st), 1652 (sst), 1600 (m), 1585 (st), 1490 (s), 1462 (st), 1312 (m), 1305 (m), 1287 (st), 1246 (sst), 1205 (m), 1172 (s), 1162 (s), 1115 (m), 1168 (m), 1023 (s), 972 (s), 862 (sst), 843 (sst), 773 (st), 758 (sst), 710 (m), 689 (sst)/cm.

Mischt man mit Hilfe eines Magnetrührers 3 g *II* mit 0.5 ccm *Wasser*, wobei Erwärmung und Erstarren zu einer weißen Kristallmasse eintritt, nimmt mit Äther auf, wäscht mit Na_2CO_3 -Lösung und *Wasser*, dunstet nach Trocknen mit CaCl_2 das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus verd. Methanol um, so erhält man 1.35 g (81%) *Hydrobenzamid*, Schmp. 102.5–103.5° (Lit. 101–103°).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (298.4) Ber. C 84.53 H 6.08 Gef. C 84.01 H 6.19

3. *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-*p*-benzochinondiimid (*III*): Die Lösung von 45 g (0.2 Mol + 25%) $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ in 200 ccm absol. Benzol wurde mit einer Lösung von 10.8 g frisch sublimiertem *p*-Benzochinon (0.1 Mol) in 100 ccm Benzol bei Raumtemperatur vereinigt, wobei augenblicklich Rotfärbung eintrat. Nach 12stdg. Rühren wurden 26.5 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zugegeben, weitere 6 Stdn. gerührt, abgenutscht, das Lösungsmittel i. Vak. vertrieben und der Rückstand so schnell wie möglich unter N_2 bei 1 Torr fraktioniert destilliert. Es ergaben sich 9.5 g (20%) an rotbraunen Blättchen von *III*, die unter N_2 noch einmal fraktioniert sublimiert (1 Torr, 90°) wurden. Schmp. 95–97°; licht-, luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Si}_2$ (236.5) Ber. C 57.54 H 8.85 N 11.19 Si 22.51

Gef. C 55.30, 55.28 H 8.55, 8.57 N 10.55 Si 21.86

NMR-Spektrum: $\delta_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3} + 0.225$; $\delta_{\text{CH}} + 6.566$.
