

CARL KRÜGER, EUGENE G. ROCHOW und ULRICH WANNAGAT

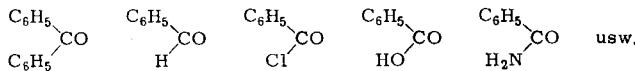
Über die Reaktion von Natrium-bis-trimethylsilyl-amid mit Derivaten der Benzoesäure^{1,2)}

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

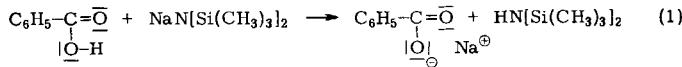
(Eingegangen am 21. Januar 1963)

Natrium-bis-trimethylsilyl-amid reagiert mit Benzoesäure und einigen ihrer Derivate unter H/Na- oder O/NSi(CH₃)₃-Austausch, wobei meist das *N*-O-Bis-trimethylsilyl-Derivat der Benzmidsäure, C₆H₅C(NH)OH, entsteht. *N,N*-Bis-trimethylsilyl-carbonamid-Gruppen, —CO—N[Si(CH₃)₃]₂, lagern sich bereits im Augenblicke ihrer Bildung in isomere —C[OSi(CH₃)₃]=N—Si(CH₃)₃-Einheiten um.

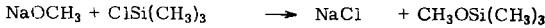
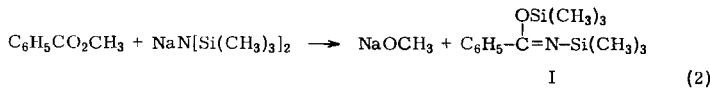
Die Reaktion des Natrium-bis-trimethylsilyl-amids mit Benzophenon, Benzaldehyd und Benzochinon hatte unter O/NSiR₃-Austausch zu Verbindungen mit *N*-silylsubstituierten Carbimid-Gruppierungen geführt²⁾. Es lag nahe, die Anwendungsbreite dieses Verfahrens auch bei Benzoesäure und ihren Derivaten zu prüfen:



Benzoesäure reagiert mit NaN[Si(CH₃)₃]₂ nur unter Na/H-Austausch:



Das entstandene *Natriumbenzoat* setzt sich auch nicht in reiner Form mit einem Überschuß an NaN[Si(CH₃)₃]₂ weiter um. Dagegen reagiert *Benzoesäure-methylester* leicht gemäß:

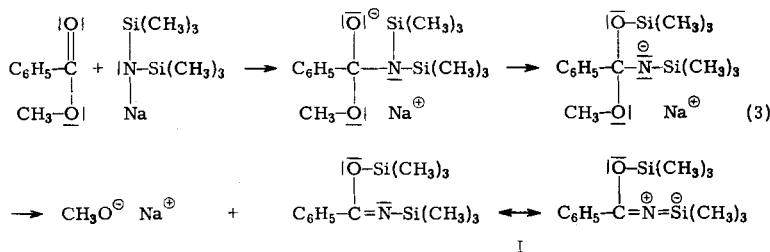


Die Erfahrungen mit Benzophenon²⁾ ließen sich auf den wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus dieser Umsetzung übertragen:

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

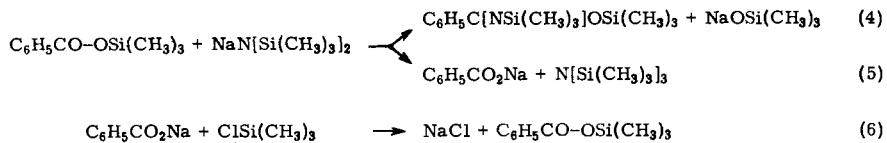
¹⁾ Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen, XXIV.

²⁾ XXIII. Mitteil.: C. KRÜGER, E. G. ROCHOW und U. WANNAGAT, Chem. Ber. **96**, 2132 [1963], vorstehend.

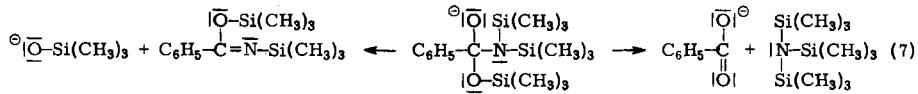


Im Zwischenzustand der Reaktionskette findet sich anstelle der Phenylgruppe beim Benzophenon die Methoxygruppe beim Benzoësäureester. Da die Phenylgruppe fest haftet, wird dort zur Stabilisierung des Moleküls eine Silanolatgruppe $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$, hier aber die anscheinend lockerere Methylatgruppe CH_3-O^- anstelle von $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ abgestoßen. Es konnte in keinem Falle $\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_3$ statt NaOCH_3 in den Reaktionsprodukten nachgewiesen werden.

Setzt man statt des Methylesters bei der Umsetzung den *Benzoesäure-trimethylsilylester* ein, so bildet sich jetzt neben I das Natrium-trimethylsilanolat. Die Reaktion läuft aber nicht eingleisig; so wurden in noch besserer Ausbeute neben I Natriumbenzoat und Tris-trimethylsilyl-amin aufgefunden:

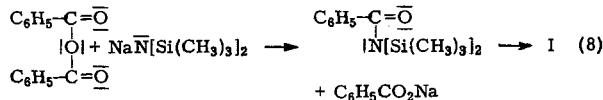


Hier erfolgt der Zerfall des primären Additionsproduktes offensichtlich doppelwegig:



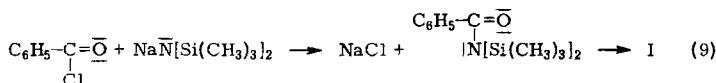
Auch bei vielen anderen Reaktionen hatte sich das Tris-trimethylsilyl-amin jeweils durch eine hohe Bildungstendenz ausgezeichnet.

Benzoesäureanhydrid wird bei der Reaktion mit $\text{NaN}[Si(CH_3)_3]_2$ gespalten, die Bruchstücke reagieren dann in bekannter Weise zu Natrium-benzoat und I als Endprodukt(en) weiter:

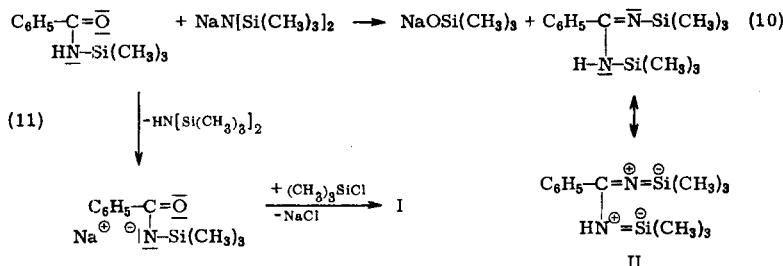


In der Umsetzung von *Benzoylchlorid* mit $\text{NaN}[Si(CH_3)_3]_2$ hofften wir, zu dem mit I isomeren *N,N*-Bis-trimethylsilyl-benzamid zu gelangen, aber auch hier erfolgte spontane Umlagerung zu I³⁾:

3) nach Versuchen von J. PUMP.



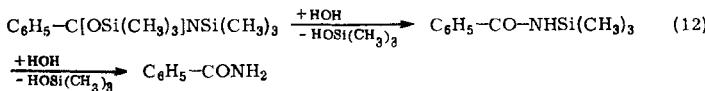
Schließlich führte die Reaktion von $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ mit *Benzamid* bzw. mit *N*-Trimethylsilyl-benzamid⁴⁾ zu dem mit I isosteren *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-benzamidin (II), doch trat hier als nahezu gleichstarke Konkurrenzreaktion (11) ein Na/H-Austausch auf, und nach Weiterbehandlung des Reaktionsansatzes mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wurde wieder I erhalten:



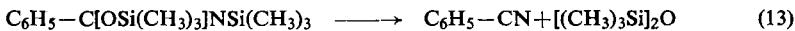
Positiv verliefen auch Versuche zum O/NSiR₃-Austausch bei CO₂ und bei C₆H₅NCO. Hierüber wird in späteren Mitteilungen berichtet.

EIGENSCHAFTEN UND STRUKTURBEWEIS VON *N*-TRIMETHYLSILYL-BENZIMIDSÄURE-TRIMETHYLSILESTER (I) UND *N,N'*-BIS-TRIMETHYLSILYL-BENZAMIDIN (II)

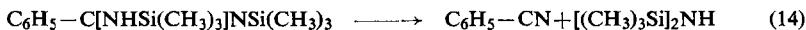
N-Trimethylsilyl-benzimidsäure-trimethylsilylester (I) ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit mit Sdp.₃ 67–68°, sehr hydrolyseempfindlich und auch thermisch instabil. Bereits bei kurzem Stehenlassen an der Luft scheiden sich feine Nadeln von *N*-Trimethylsilyl-benzamid ab; nachhaltige Behandlung mit Wasser führt zu Benzamid:



Beim Erhitzen auf 200° unter Rückfluß erfolgt thermische Dissoziation nach:

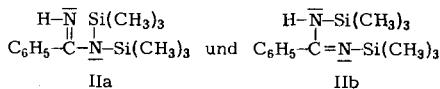
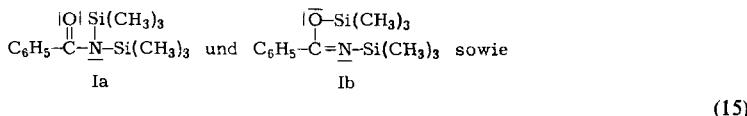


N,N'-Bis-trimethylsilyl-benzamidin (II) kristallisiert aus der Schmelze in Nadeln, Schmp. 73–75°, und lässt sich i. Vak. überraschend leicht destillieren, Sdp.₁₅ 126 bis 128°. Es ist noch empfindlicher als I, die Hydrolyse führt ebenfalls über *N*-Trimethylsilyl-benzamid zu Benzamid, die thermische Dissoziation zu Benzonitril:



Zur Strukturaufklärung von I und II wurden IR- und NMR-Spektren herangezogen. Der Darstellung nach kamen die beiden isomeren Formen

⁴⁾ J. PUMP und U. WANNAGAT, Mh. Chem. 93, 352 [1962].



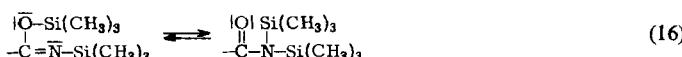
in Frage. Ihre chemischen Eigenschaften sprachen vornehmlich für Ib und IIb.

Im IR-Spektrum von I fehlt die sehr intensive $\nu_{as}\text{Si}-\text{N}(\text{Si})$ -Bande im Bereich 950–1000/cm, wie sie bei Ia vorliegen sollte, dafür tritt eine starke Bande bei 840/cm auf. Diese ließe sich früheren Ergebnissen zufolge^{5,6)} einer $\nu_{as}\text{Si}-\text{N}(\text{C})$ -Schwingung zuordnen, wahrscheinlicher ist sie jedoch auf die $\rho_{as}\text{SiC}_3$ -Schwingung zurückzuführen. Die ebenfalls in I registrierte sehr starke Bande bei 1120/cm ist charakteristisch für eine C—O—Si-Gruppierung⁷⁾.

Die Frequenzbereiche der C=O- und der C=N-Schwingungen liegen zu nahe beieinander, um eine definitive Entscheidung zugunsten von Ia oder Ib zu ermöglichen. Die charakteristische Wellenzahl für eine —CO—NR₂-Gruppierung findet sich bei 1645/cm⁸⁾, sie wurde auch im C₆H₅—NH—CO—N[Si(CH₃)₃]₂ bei 1650/cm vermessen⁶⁾. Sie gerät damit in den Bereich der Ketamine und Guanidine (1500–1680/cm); Ketimin/Enamin-Tautomerie lässt sich nach P. L. PICKARD und G. W. POLLY⁹⁾ infolge Bandenüberlappung nicht festlegen. Die in I beobachtete starke Bande bei 1695/cm kann aus den bisher vorliegenden IR-spektroskopischen Angaben nicht eindeutig zugeordnet werden.

Das IR-Spektrum des sehr hydrolysenempfindlichen II konnte nur im kurzweligen Bereich aufgenommen werden und zeigt eine N—H-Bande an.

Die NMR-Spektren der beiden Isosteren Verbindungen I und II sind nahezu identisch. Hier interessieren vor allem zwei eng beieinander liegende Signale bei 6.5 und 16.5 Hz (60 MHz; Si(CH₃)₄ als innerer Standard), deren Integration ein Verhältnis der Methyl-Protonen zu den Phenyl-Protonen wie 9 : 9 : 5 ergibt. Wir werten sie als Beweis für die Strukturen Ib und IIb: die beiden Si(CH₃)₃-Gruppen zeigen infolge der Bindung an N und an O unterschiedliche chemische Verschiebungen. Bei Temperaturerhöhung erfolgt keine relative Änderung der δ-Werte, die beiden Signale zeigen nur eine vergrößerte Halbwertsbreite, schließlich tritt ein neues Signal bei ungefähr 8 Hz auf. Dieser Vorgang ist vollkommen reversibel. Er spricht für eine CHAPMAN-Umlagerung¹⁰⁾ gemäß



⁵⁾ U. WANNAGAT, C. KRÜGER und H. NIEDERPRÜM, Z. anorg. allg. Chem. 314, 80 [1962].

⁶⁾ U. WANNAGAT, H. BÜRGER, C. KRÜGER und H. PUMP, Z. anorg. allg. Chem. 321, 208 [1963].

⁷⁾ A. LEE SMITH, Spectrochim. Acta [London] 16, 87 [1960].

⁸⁾ W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, 3. Auflage, S. 386. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1962.

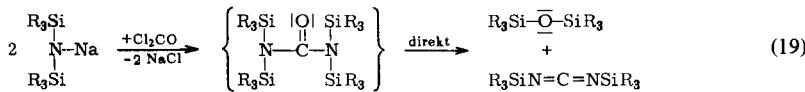
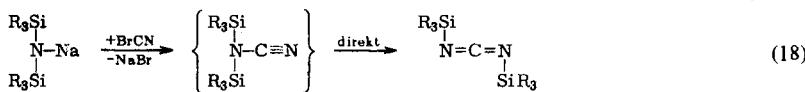
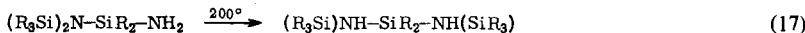
⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 5169 [1954].

¹⁰⁾ A. W. CHAPMAN, J. chem. Soc. [London] 127, 1992 [1925].

wobei das Gleichgewicht bei Normaltemperatur auf der Seite der energetisch begünstigten Strukturen I b und II b liegt.

Die beobachtete Aufspaltung der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Signale ist nicht auf einen fare-range-effect der CO-Gruppe in I a (bzw. der C=NH-Gruppe in II a) infolge gehinderter Rotation um die C—N-Achse zurückzuführen, zumal die durch das einsame Elektronenpaar am N wirkte Energiebarriere einer freien Rotation um die C—N-Achse infolge Ausbildung von $\text{SiN-p}_\pi\text{-d}_\pi$ -Doppelbindungsanteilen in den Strukturen I a und II a weitgehend eingeschränkt sein sollte. Auch bedingt diese Rotationsbarriere im *N,N*-Dimethyl-formamid, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, bei γ -ständigen Protonen zum N, nur eine Spaltung der CH_3 -Bande von 5.4 Hz¹¹⁾, während in I diese Spaltung bei δ -ständigen Protonen — und auch größerem räumlichem $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{C}$ -Abstand für I a als für $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ — 10 Hz beträgt. Ferner führt z. B. Temperaturerhöhung von *N,N*-Dimethyl-acetamid, $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, zu einem Auseinanderwandern der beiden Signale, bis sie sich schließlich bei 63° infolge nunmehr ungehinderter Rotation um die CN-Achse zu einem einzigen Signal vereinigen.

Silyumlagerungen aus einer $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiR}_2-\text{NH}_2$ heraus sind häufig zu beobachten, so z. B. bei^{12) 13) 14)}



Wir danken dem OFFICE OF NAVAL RESEARCH, Washington, für die Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N-Trimethylsilyl-benzimidäsäure-trimethylsilylester (I):

1. Es wurden zu 36.6 g (0.2 Mol) $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ in 300 ccm Benzol bei 70° unter Röhren 27.2 g (0.2 Mol) Benzoesäure-methylester in 50 ccm Benzol getropft, wobei langsam Gelbfärbung auftrat, 8 Stdn. unter Röhren und Rückfluß erhitzt, 21.6 g (0.2 Mol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in 50 ccm Benzol zugegeben, weitere 8 Stdn. unter Röhren erhitzt, nach dem Erkalten filtriert, eingeengt (im Vorlauf des Lösungsmittels ließ sich $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$, Sdp. 54°, IR- und NMR-spektroskopisch nachweisen) und mehrmals i. Vak. über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert.

Neben etwas Benzoesäure-methylester und Benzonitril ergaben sich 27 g I (51%).

2. Zu 38.8 g (0.2 Mol) Benzoesäure-trimethylsilylester in 100 ccm Benzol wurden 36.6 g (0.2 Mol) $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, in 300 ccm Benzol gelöst, zugetropft, wobei unter schwacher Erwärmung langsame Reaktion einsetzte, 2 Stdn. erhitzt, 21.6 g (0.2 Mol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zuge-

11) W. D. PHILLIPS, J. chem. Physics **23**, 1363 [1954].

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

13) L. BIRKOFER, A. RITTER und P. RICHTER, Tetrahedron Letters [London] **5**, 195 [1962].

14) J. PUMP und U. WANNAGAT, Liebigs Ann. Chem. **652**, 21 [1962].

geben, 1 Stde. erhitzt, wobei sich die zähe Suspension auflockerte, vom NaCl abgenutscht, das Lösungsmittel abgetrieben und die verbleibende Lösung mehrfach fraktioniert destilliert. Hierbei erhielten wir 10.2 g (22%) $[(CH_3)_3Si]_3N$, 17.8 g (34%) I sowie 22.6 g (58%) Benzoesäure-trimethylsilylester, der nicht unumgesetztes Ausgangsmaterial war, sondern sich im Verlauf der Reaktion gemäß (5 und 6) erneut gebildet hatte, wie es NMR-Aufnahmen, zu verschiedenen Zeitpunkten an den benzolischen Lösungen vorgenommen, bestätigten.

Sdp. 3 67–68°, n_D^{23} 1.4851, d_4^{24} 0.9278.

NMR-Spektrum: $\delta_{Si(CH_3)_3}$ +0.110 und +0.276, δ_{phenyl} +7.400 und +7.533 (Hauptsignale).

IR-Spektrum: 3020(s), 2940(m), 2890(s), 1695(sst), 1605(s), 1588(s), 1493(m), 1460(m), 1408(m), 1255(sst Sch), 1248(sst), 1175(m), 1120(sst), 1070(m), 1025(m), 970(s), 931(m), 840(sst), 793(m), 756(sst), 698(sst), 667(m)/cm.

$C_{13}H_{23}NOSi_2$ (265.5)	Ber. C 58.82	H 8.73	N 5.28	Si 21.16
	Gef. C 58.79, 58.77	H 8.75, 8.59	N 5.16	Si 20.89
	Mol.-Gew. 257			

Beim Stehenlassen an der Luft scheiden sich Nadeln von *N*-Trimethylsilyl-benzamid ab, deren Schmp., IR- und NMR-Spektrum mit einer nach $C_6H_5CONH_2 + HN[Si(CH_3)_3]_2$ dargestellten⁴⁾ Probe identisch sind.

$C_{10}H_{15}NOSi$ (193.3) Ber. C 62.14 H 7.82 Gef. C 61.58 H 7.80

Schüttelt man eine Lösung von 2.65 g I in 50 ccm Äther einige Minuten mit 0.5 ccm Wasser, dunstet das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Methanol um, erhält man quantitativ Benzamid, Schmp. 129° (Lit. 130°).

C_7H_7NO (121.1) Ber. C 69.40 H 5.83 Gef. C 68.87 H 5.57

Erhitzt man 6.9 g I 12 Stdn. unter N_2 und Rückfluß und destilliert dann, so erhält man 3.8 g (92%) $[(CH_3)_3Si]_2O$, Sdp. 98–100°, und 2.5 g (94%) Benzonitril, Sdp. 189–191°, deren Identität über IR- und NMR-Spektren sichergestellt wurde.

N,N'-Bis-trimethylsilyl-benzamidin (II): Zu 38.6 g (0.2 Mol) *N*-Trimethylsilyl-benzamid in 100 ccm Benzol wurde bei 20° eine Lösung von 36.6 g (0.2 Mol) $NaN[Si(CH_3)_3]_2$ in 500 ccm Benzol getropft, wobei sich augenblicklich ein farbloser Niederschlag abschied, die Suspension 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht, mit 21.6 g (0.2 Mol) $(CH_3)_3SiCl$ versetzt, weitere 3 Stdn. erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Durch mehrmalige fraktionierte Destillation erhielt man 12.5 g (24%) II neben 17.8 g (34%) I. Schmp. 73–75° (geschlossenes Röhrchen); Sdp.₁₅ 126–128°.

NMR-Spektrum: $\delta_{Si(CH_3)_3}$ +0.100 und +0.274, δ_{phenyl} +7.283 und +7.416 (Hauptbanden).

IR-Spektrum: 3400(m)/cm (= NH).

Analysenmethoden und Messung der physikalischen Daten: Zur Bestimmung von C, H, Si, N, Mol.-Gew. sowie zur Messung von n_D und d vgl. ¹⁵⁾.

Die IR-Spektren wurden kapillar oder in CCl_4 -Lösung von einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 221 aufgenommen. Zur Aufzeichnung der Absorption im sichtbaren und UV-Bereich diente ein Cary 14 Recording Spectrophotometer. Kernresonanzaufnahmen wurden mit Hilfe eines Varian A 60 High Resolution Spectrometers angefertigt.

¹⁵⁾ U. WANNAGAT und H. NIEDERPRÜM, Z. anorg. allg. Chem. 308, 337 [1961].