

WALTER FINK

Beiträge zur Chemie der Si—N-Bindung, V¹⁾

Zur Reaktion von Isocyanat mit der Si—N-Bindung

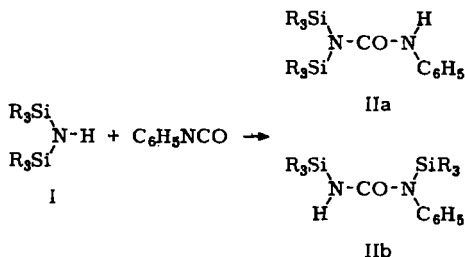
Aus der Monsanto Research SA, Zürich

(Eingegangen am 13. November 1963)

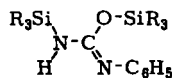
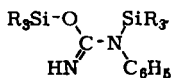
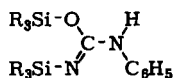
Isocyanate reagieren mit Silazanen und Silylaminen — auch bei Vorliegen von Si—NH-Gruppierungen — unter Sprengung der Si—N-Bindungen und Bildung von Silylharnstoff- und Silylbiuret-Verbindungen.

Die Reaktion von Isocyanaten mit cyclischen Silazanen hatte unter Sprengung der Si—N-Bindungen zu Verbindungen mit dem 1-Sila-2.4.6-triaza-cyclohexandion-(3.5)-Gerüst geführt¹⁾. Im Zusammenhang damit untersuchten wir die Umsetzung von Isocyanat mit Hexamethyldisilazan und mit Silylamin. Da unsere Resultate im Widerspruch zu kürzlich publizierten Ergebnissen stehen, denen zufolge Silazane mit Isocyanaten an der NH-Gruppierung des Silazans reagieren²⁻⁴⁾, soll über sie kurz berichtet werden.

Hexamethyldisilazan (I) reagiert mit Phenylisocyanat im Molverhältnis 1:1 zu einer Verbindung mit der Summenformel $C_{13}H_{24}N_2OSi_2$ (II)⁴⁾, die in den Isomeren *N,N*-Bis-trimethylsilyl-*N'*-phenyl-harnstoff (IIa) und *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-*N*-phenyl-harnstoff (IIb) vorliegen kann.

R = hier und im folgenden stets CH_3

Die sich formal von IIa und IIb ableitenden Isoformen



¹⁾ IV. Mitteil.: W. FINK, Chem. Ber. 97, 1424 [1964], vorstehend.

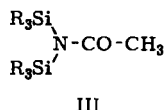
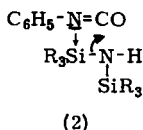
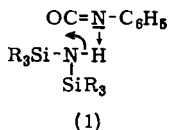
²⁾ C. R. KRÜGER und E. G. ROCHOW, Angew. Chem. 74, 588 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. 1, 458 [1962].

³⁾ U. WANNAGAT und H. NIEDERPRÜM, Z. anorg. allg. Chem. 308, 340 [1961].

⁴⁾ U. WANNAGAT, H. BÜRGER, C. KRÜGER und J. PUMP, Z. anorg. allg. Chem. 321, 208 [1963].

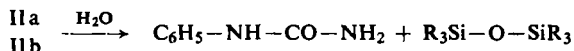
brauchen nicht berücksichtigt zu werden, da im IR-Spektrum der Verbindung sowohl die Si—O—C- als auch die N=C-Valenzschwingung, die normalerweise im Bereich 1020 bis 1120/cm bzw. 1640—1690/cm liegen, fehlen.

IIa ist zu erwarten, wenn die N—H-Bindung in I wie die anderer sek. Amine mit dem Isocyanat nach (1) reagiert. Die Bildung von IIb erfordert jedoch eine Reaktion der NCO-Gruppe mit der Si—N-Bindung unter Sprengung letzterer nach (2):

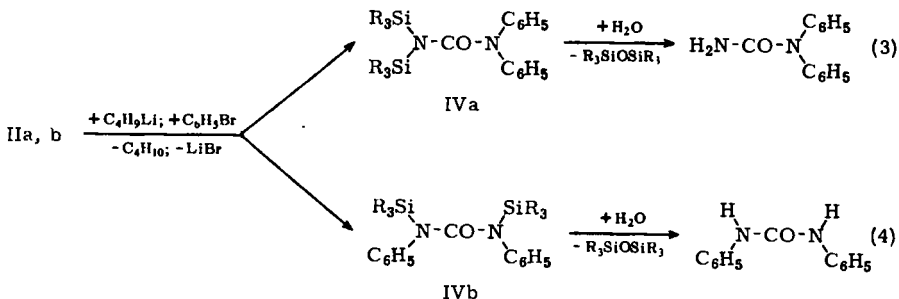


Im IR-Spektrum von II fehlt die asymmetrische Si—N(Si)-Valenzschwingung bei 900—1000/cm, die bei IIa zu erwarten ist (im Bis-trimethylsilyl-acetamid (III) findet sie sich bei 945/cm). Das NMR-Spektrum von II zeigt bei einer chemischen Verschiebung von -6.8 und -8.1 Hz⁵⁾ die scharfen Signale zweier verschiedener (CH₃)₃Si-Gruppen im Flächenverhältnis 1:1, die bei normaler Auflösung eben noch getrennt zu erkennen sind. Dieser Befund spricht für IIb, setzt jedoch voraus, daß in IIa die beiden Trimethylsilylgruppen gleichwertig sind (keine Behinderung der Rotation um die C—N-Achse). Dies trifft wahrscheinlich zu, da das von Bis-trimethylsilyl-acetamid (III)⁶⁾ als Vergleichssubstanz aufgenommene NMR-Spektrum nur *ein* Signal für die (CH₃)₃Si-Gruppe zeigt (chemische Verschiebung: (CH₃)₃Si -8.0 Hz, CH₃CO -117 Hz⁵⁾). Damit wird das Vorliegen von IIb sehr wahrscheinlich.

Eine Bestätigung für IIb ist auf chemischem Wege erhältlich. Die Hydrolyse von II führt zu *N*-Phenyl-harnstoff und Hexamethyldisiloxan. Da sowohl IIa als auch IIb die gleichen Hydrolysenprodukte liefern, erlaubt die Hydrolyse keine Aussage über



die Struktur von II. Der an Stickstoff gebundene Wasserstoff in II läßt sich jedoch (nach vorheriger Metallierung mit Butyllithium) durch den Phenylrest ersetzen. Man sollte die sich von IIa und IIb ableitenden Verbindungen IVa oder IVb erhalten, deren unterschiedliche Hydrolysenprodukte die Festlegung der Struktur von II erlauben:

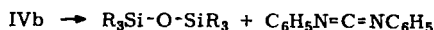


⁵⁾ Bei 60 MHz, Si(CH₃)₄ als innerer Standard.

⁶⁾ L. BIRKOFER, A. RITTER und W. GIESSLER, Angew. Chem. 75, 93 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 96 [1963].

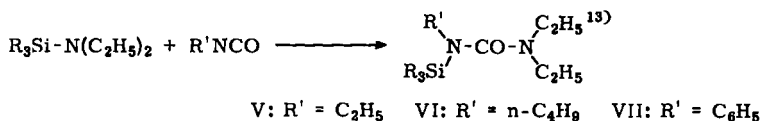
IVa sollte als Hydrolysenprodukt *N,N*-Diphenyl-harnstoff (Gl. (3)), IVb aber *N,N'*-Diphenyl-harnstoff (Gl. (4)) liefern. Es wurde der symmetrische Harnstoff in quantitativer Ausbeute isoliert⁷⁾.

Dabei wird die Si—N-Bindung nicht erst bei der Hydrolyse gelöst; vielmehr zerfällt IVb schon unter den Bedingungen der Darstellung in Hexamethyldisiloxan und Diphenylcarbodiimid.



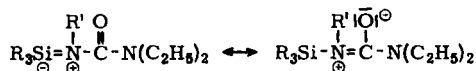
IVb verhält sich ähnlich wie die nicht isolierbaren persilylierten Harnstoffe¹¹⁾.

Silylamine mit tertiärem Stickstoff (keine N—H-Bindung) reagieren mit Isocyanat ebenfalls an der Si—N-Bindung zu silylierten Harnstoffen (V, VI, VII)¹²⁾, z. B.:



Die Reaktion ähnelt derjenigen von Silylaminen mit CO₂ und CS₂¹⁴⁾ oder Keten¹⁵⁾, das mit Silylaminen — auch in Gegenwart von N—H-Bindungen — ausschließlich an der Si—N-Bindung reagiert¹⁶⁾.

V, VI und VII sind destillierbare Verbindungen, in denen die normalerweise durch d_π-p_π-Bindungsanteile verstärkte Si—N-Bindung (linke Grenzformel) durch die Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in die N—C-Bindung (rechte Grenzformel)



deutlich geschwächt ist. Die 3d-Orbitale des Siliciums sind daher nucleophilen Angriffen leicht zugänglich (extrem hydrolysenempfindlich). Damit erklärt sich auch die

7) Die Reaktionsweise von Phenylisocyanat bei der Umsetzung mit I läßt vermuten, daß auch in anderen Fällen, bei denen Silazane mit der NCO-Gruppe umgesetzt wurden, die Struktur der Reaktionsprodukte ähnlich der von IIb ist⁸⁾. Die Verwendung von Isocyanaten zur quantitativen Bestimmung des Silazanwasserstoffs²⁾ und zum Struktur-beweis von Si—NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen^{9, 10)} sollte daher mit Vorsicht gehandhabt werden.

8) A. HAAS, *Angew. Chem.* **75**, 676 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 552 [1963].

9) H. BOCK, *Z. Naturforsch.* **17b**, 423 [1962].

10) W. WANNAGAT, C. KRÜGER und H. NIEDERPRÜM, *Z. anorg. allg. Chem.* **321**, 198 [1963].

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

12) Monsanto Company, St. Louis (Erf. W. FINK), Schweizer Pat. Anmeldung 13412/62.

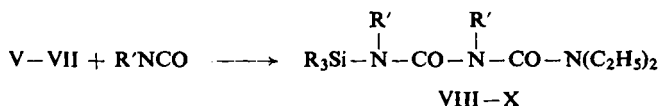
13) Isothiocyanate reagieren in gleicher Weise.

14) H. BREEDERVELD, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **81**, 276 [1962].

15) W. LIMBURG und H. W. POST, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **81**, 430 [1962].

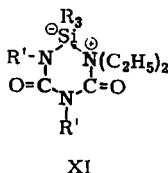
16) Die Reaktion von Hexamethyldisilazan mit Keten liefert nicht, wie W. LIMBURG und H. W. POST¹⁵⁾ annahmen, Bis-trimethylsilyl-acetamid (III) (Reaktion mit der N—H-Bindung), sondern R₃Si·CH₂·CO·NH·SiR₃ (Reaktion mit der Si—N-Bindung).

leicht erfolgende Weiterreaktion der Silylharnstoffe V, VI und VII mit überschüss. Isocyanat zu den silylierten Biuretverbindungen VIII–X.



VIII: $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ IX: $\text{R}' = n\text{-C}_4\text{H}_9$ X: $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$

Während X kristallin anfällt und leicht gereinigt werden kann, zersetzen sich VIII und IX während der Destillation in Umkehrung der Bildungsgleichung. Die Si–N-Bindung in diesen Verbindungen ist weitaus hydrolysenbeständiger als die in den Silylharnstoffen. Auch läßt sie sich nicht mehr (oder nur sehr schwer) durch weiteres Isocyanat aufsprengen. Die Stabilisierung der Si–N-Bindung erfolgt durch Einlagerung des freien Elektronenpaares der endständigen Aminogruppe in die Orbitale des Siliciums (wahrscheinlicher intra-, gemäß XI, als intermolekular).



Ich danke den Herren H. U. KELLENBERGER und A. WENGER für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Versuche, Herrn Dr. H. SCHMIDBAUR (Marburg) für Aufnahme und Auswertung von NMR-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N,N-Diäthyl-trimethylsilylamin¹⁷⁾ (Sdp. 126°, n_D^{20} 1.4109) und Bis-trimethylsilyl-acetamid⁶⁾ (III) (Sdp.₄₂ 74.5°, n_D^{20} 1.4172) wurden nach bekannten Verfahren dargestellt. Hexamethyldisilazan¹⁸⁾ und die einzelnen Isocyanate¹⁹⁾ wurden durch den Handel bezogen und vor ihrer Verwendung destilliert.

N,N'-Bis-trimethylsilyl-*N*-phenyl-harnstoff (IIb): 32.3 g (0.20 Mol) Hexamethyldisilazan werden bei 0° mit 23.8 g (0.20 Mol) Phenylisocyanat versetzt und 2 Stdn. bei dieser Temperatur gerührt. Nach 4–6stdg. Stehenlassen bei 20–25° hat sich der Kolbeninhalt zu einer Kristallmasse verfestigt. Da bereits unter diesen Reaktionsbedingungen etwas mehr Phenylisocyanat umgesetzt wird, als dem molaren Verhältnis 1:1 entspricht, wird das überschüss. Silazan im Laufe von 2 Stdn. bei 50°/0.1 Torr abdestilliert. Die Kristalle (53.4 g = 95%) werden bei 60°/0.01 Torr sublimiert; Schmp. 69°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OSi}_2$ (280.5) Ber. C 55.67 H 8.63 N 9.99

Gef. C 55.60 H 8.51 N 9.75

Mol.-Gew. 275, 286 (ebullioskop. in Äther)

IR-Spektrum: 3420 (s), 3000 (st), 2890 (st), 1650 (st), 1607 (m), 1460 (st), 1435 (st), 1255 (m), 1220 (m), 895 (m), 850 (st)/cm.

Zur Metallierung von IIb (45.7 g = 0.16 Mol) wird dieses in N_2 -Atmosphäre in 100 ccm Toluol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 0.16 Mol Butyllithium in 50 ccm Toluol versetzt. Nach 1½stdg. Erwärmen auf 50–60° fügt man dem Ansatz 25.6 g (0.16 Mol)

¹⁷⁾ R. O. SAUER und R. H. HASEK, J. Amer. chem. Soc. 68, 241 [1946].

¹⁸⁾ PENINSULAR CHEM. RESEARCH, inc. Gainesville, Florida, U.S.A.

¹⁹⁾ FLUKA AG, Chemische Fabrik, Buchs SG-Schweiz.

Brombenzol zu, kocht 3 Stdn. unter Rückfluß, zentrifugiert das ausgeschiedene LiBr (14.6 g = 100% Umsatz) ab und destilliert Toluol und *Hexamethyldisiloxan* i. Vak. in eine auf 0° gekühlte Vorlage. Der Rückstand wird mit H₂O/Aceton (3:1 Gewichtsteile) aufgekocht; nach dem Erkalten der Lösung wird *N,N'-Diphenyl-harnstoff* abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert. Schmp. 239°.

Zur Darstellung der trimethylsilylsubstituierten Harnstoff- und Biuret-Verbindungen V—X wurden als Standardansatz 14.5 g (0.10 Mol) reines (CH₃)₃SiN(C₂H₅)₂ vorgelegt und mit der jeweiligen Menge reinem Isocyanat unter Feuchtigkeitsausschluß und unter Rühren versetzt. Stark exotherm verlaufende Reaktionen wurden durch Außenkühlung gemäßigt, die bei Raumtemperatur langsam ablaufenden Umsetzungen durch Erwärmen beschleunigt. Die Verbindungen V, VI und VII wurden durch Destillation über eine Drehbandkolonne gereinigt.

N-Trimethylsilyl-N-äthyl-N',N'-diäthyl-harnstoff (V): 7.1 g (0.10 Mol) Äthylisocyanat, 1/2stdg. Erwärmen auf 110°. Ausb. 20.3 g (94%), Sdp.₁ 65.5°, n_D^{20} 1.4478.

C₁₀H₂₄N₂OSi (216.4) Ber. C 55.50 H 11.18 N 12.94

Gef. C 55.50 H 11.25 N 12.71

Mol.-Gew. 209, 218 (Kryoskop. in Benzol)

IR-Spektrum: 3000 (st), 1630 (st), 1485 (st), 1420 (st), 1385 (st), 1260 (m), 1230 (s), 1200 (m), 1160 (m), 1125 (m), 1080 (st), 1035 (st), 975 (st), 950 (st)/cm.

N-Trimethylsilyl-N-n-butyl-N',N'-diäthyl-harnstoff (VI): 9.90 g (0.10 Mol) *n*-Butylisocyanat, 1stdg. Erwärmen auf 40°. Ausb. 21.8 g (89%), Sdp._{1.1} 84°, n_D^{20} 1.4510.

C₁₂H₂₈N₂OSi (244.4) Ber. C 58.96 H 11.54 N 11.46

Gef. C 59.02 H 11.52 N 11.10

Mol.-Gew. 234, 238 (Kryoskop. in Benzol)

IR-Spektrum: 3000 (st), 2980 (st), 2900 (m), 1635 (st), 1475 (st), 1415 (st), 1385 (st), 1255 (st), 1220 (s), 1185 (m), 1155 (m), 1125 (m), 1075 (s), 1040 (st), 990 (s), 975 (s), 930 (s)/cm.

N-Trimethylsilyl-N-phenyl-N',N'-diäthyl-harnstoff (VII): 11.9 g (0.10 Mol) Phenylisocyanat, Kühlen mit Eis und anschließendes Erwärmen auf 40°. Ausb. 23.1 g (87%), Sdp._{0.04} 95°, Schmp. 24—26°, n_D^{20} 1.5058.

C₁₄H₂₄N₂OSi (264.4) Ber. C 63.58 H 9.15 N 10.59

Gef. C 63.27 H 9.10 N 10.51

Mol.-Gew. 253, 248 (Kryoskop. in Benzol)

IR-Spektrum: 3000 (st), 2905 (s), 1635 (st), 1595 (st), 1495 (m), 1450 (m), 1385 (m), 1350 (s), 1315 (s), 1275 (st), 1260 (st), 1175 (m), 1075 (m), 1055 (m), 975 (s), 955 (s)/cm.

1-Trimethylsilyl-1.3.5.5-tetraäthyl-biuret (VIII): 15.0 g (0.21 Mol) Äthylisocyanat. 3stdg. Erwärmen auf 130° und Entfernen überschüss. Isocyanats bei 25°/1 Torr. Ausb. 28.6 g (100%), n_D^{20} 1.4630.

C₁₃H₂₉N₃O₂Si (287.4) Ber. C 54.31 H 10.17 N 14.62 Gef. C 53.21 H 10.80 N 14.01²⁰⁾

1-Trimethylsilyl-5.5-diäthyl-1.3-di-n-butyl-biuret (IX): 21.0 g (0.21 Mol) *n*-Butylisocyanat, 3stdg. Erwärmen auf 170° und Entfernen überschüss. Isocyanats bei 50°/1 Torr. Ausb. 32.1 g (93%), n_D^{20} 1.4685.

C₁₇H₃₇N₃O₂Si (343.5) Ber. C 59.43 H 10.85 N 12.23 Gef. C 59.11 H 10.61 N 11.31²⁰⁾

²⁰⁾ Auf die Bestimmung des Mol.-Gewichtes sowie auf die Wiedergabe des IR-Spektrums wurde verzichtet, da die Substanzen nicht rein erhältlich waren.

l-Trimethylsilyl-5.5-diäthyl-1.3-diphenyl-biuret (*X*): 24.0 g (0.20 Mol) Phenylisocyanat, Kühlen mit Eis und anschließendes Erwärmen auf 40°. Ausb. 31.3 g (81 %), Schmp. 108–109° (aus Hexan).

$C_{21}H_{29}N_3O_2Si$ (383.5) Ber. C 65.76 H 7.62 N 10.96

Gef. C 65.58 H 7.82 N 11.01

Mol.-Gew. 388, 375 (kryoskop. in Benzol)

IR-Spektrum: 3000 (st), 2940 (st), 1705 (st), 1650 (st), 1595 (st), 1515 (st), 1450 (m), 1390 (m), 1370 (s), 1310 (s), 1275 (st), 1235 (s), 1215 (s), 1175 (m), 1075 (s)/cm.
