

Beiträge zur Chemie der Kohlensäurederivate, 3. Mitt.¹:

Neue Synthesen von Tris(trimethylsilyl)cyanurat,
N-Chlorsulfinylimid und Chloreyan

Edgar Nachbaur^{a,*}, Walter Kosmus^a, Hans J. Krannich^b
und Wolfgang Sundermeyer^b

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Graz,
A-8010 Graz, Österreich

^b Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg,
D-6900 Heidelberg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 1. Februar 1978. Angenommen 14. Februar 1978)

Chemistry of Carbonic Acid Derivatives III. Novel Syntheses of Tris(trimethylsilyl)cyanurate, N-Chlorsulfinylimide and Cyanogen Chloride

Tris(trimethylsilyl)cyanurate (**I**) has been prepared in high yields by silylation of cyanuric acid with trimethylsilyl cyanide, as well as by the reaction of trichloroisocyanuric acid with trimethylsilyl cyanide or trimethylsilylsulfinylimide. The latter reactions, yielding Cl—CN and Cl—NSO resp. as the only by-products, are convenient methods for synthesizing these pseudohalogen—chloride compounds in a very pure state. Starting from *N*-chlorocarbonyl isocyanate **I** is formed in high yields by a complex reaction with trimethylsilylsulfinylimide too. Based on IR, Raman and ¹H-NMR data the O-silyl structure of **I** was confirmed. The formation of products with N-silyl or N,O-silyl structure was never observed.

Einleitung

Über die Darstellung von Tris(trimethylsilyl)cyanurat (**I**) berichten erstmals *Dergunov et al.*², die diese Verbindung in der Reaktion von Cyanursäure mit Hexamethyldisilazan bei Temperaturen von über 200 °C erhielten. An Hand des IR-Spektrums konnten sie die O-Silylstruktur dieser Verbindung sicherstellen. Die Bildung des Cyanurates in der genannten Reaktion widerspricht den allgemeinen Erwartungen, da in einer Vielzahl von Untersuchungen gezeigt werden konnte, daß beim Einsatz von Cyanursäure zur Darstellung von

Organischen bzw. auch Zinnorganischen Derivaten jeweils die entsprechenden N-substituierten Isocyanurate gebildet werden.

Bei der Darstellung von silylierten Carbonsäureamiden und -imiden³⁻¹² wurde die Bildung beider Formen, d. h. der O-Silyl-, wie auch der N-Silylderivate nachgewiesen.

So konnte bei den zweifach silylierten Carbonsäureamiden⁶ auf Grund von ¹H-NMR- und IR-Messungen das Auftreten von gemischten, d. h. O,N-silylierten Formen, bei gleichzeitig raschem Austausch zwischen den an Sauerstoff und Stickstoff gebundenen Silylgruppen, wahrscheinlich gemacht werden, lediglich das Bis(trimethylsilyl)-formamid⁷ scheint ausschließlich in der N,N-Bis(trimethylsilyl)-Struktur vorzuliegen.

Dagegen tritt das disilylierte Amid der Trifluoressigsäure allein in der N,O-substituierten Form auf, was durch ¹H-, ¹⁹F- und ²⁹Si-NMR-Messungen erkannt wurde^{11, 12}.

Im Falle der Silylphtalimide und der Silylsuccinimide^{8, 9} konnte an Hand molekülspektroskopischer Untersuchungen das alleinige Auftreten der N-Silylverbindung nachgewiesen werden, obwohl bei entsprechender Resonanzstabilisierung das Auftreten der O-Silylstruktur in cyclischen Amiden¹³ ebenfalls möglich wäre.

Nachdem aus theoretischen Überlegungen eine Instabilität der N-Silylstruktur des Tris(trimethylsilyl)esters der Isocyanursäure nicht gefolgert werden kann, war es von besonderen Interesse andere Silylierungsreaktionen zu untersuchen, die eine Bildung des noch unbekannten N-Tris(trimethylsilyl)isocyanurates erwarten lassen.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Darstellung der gesuchten Verbindung **II** wurden die in folgenden angeführten Synthesewege eingeschlagen, wobei in allen Fällen ausschließlich die O-Silylverbindung **I** erhalten werden konnte.

a) Ausgehend von Cyanursäure, die Umsetzungen mit Trimethylsilyleyanid und Trimethylchlorsilan, entsprechend nachstehenden Gleichungen:



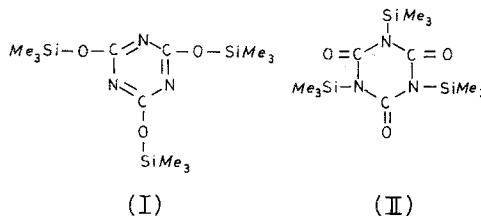
In der Reaktion von Cyanursäure mit Trimethylchlorsilan wurde kein Umsatz festgestellt. Dieser Befund bestätigt die Beobachtungen von *Pump* und *Wannagat*³, wonach Umsetzungen dieser Art immer dann versagen, wenn den Stickstoffatomen Carbonylgruppen benachbart sind.

b) Ausgehend von N-Trichlorisocyanursäure die Umsetzungen mit Trimethylsilyleyanid und Trimethylsilylsulfinylimid.

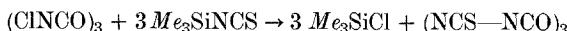
Diese Reaktionen liefern gleichzeitig in hoher Ausbeute und sehr reiner Form die Chlorpseudohalogenide Cl—CN und Cl—NSO und sind daher den bisherigen Darstellungsmethoden für diese Verbindungen überlegen:



In der Reaktion von *N*-Trichlorisocyanursäure mit Trimethylsilylisothiocyanat erfolgt keine Bildung von **I**, vielmehr reagieren diese

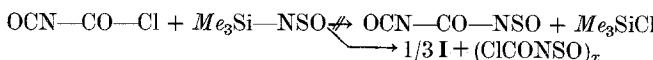


Komponenten unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan zu *N*-Trirhodanoisocyanursäure ab¹⁴:



Über die *N*-Trirhodanoisocyanursäure, deren Eigenschaften und Struktur, wird in einer späteren Arbeit berichtet. Versuche, in denen *N*-Trichlorisocyanursäure mit $\text{Me}_3\text{Si—NCO}$, $\text{Me}_3\text{Si—NSOF}_2$, $\text{MeSi}(\text{NCO})_3$, $\text{Si}(\text{NCO})_4$ und $\text{Cl—SO}_2—\text{NCO}$ zur Reaktion gebracht wurde, schlugen fehl, auch vielständiges Erhitzen am Rückfluß erbrachte in allen diesen Fällen keinen Umsatz.

c) Bei dem Versuch *N*-Isocyanatoformyl-sulfinylimid darzustellen, eine Substanz, die wir kürzlich auf anderem Wege erhalten¹⁵, entsteht **I** in über 80 %iger Ausbeute in der Reaktion von Chlorcarbonylisocyanat mit Trimethylsilylsulfinylimid:



d) Versuche *N*-Tris(trimethylsilyl)isocyanurat durch katalytische Trimerisierung von Trimethylsilylisocyanat zu erhalten, führten in allen Fällen zu keinem Ergebnis.

Experimenteller Teil

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit dem Gerät C-60-HL der Firma JEOL aufgenommen (Lösungsmittel: CH_2Cl_2 , Standard: *TMS*, ext.), die IR-Spektren mit dem Spektrometer, Typ 457 der Firma Perkin-Elmer, die Raman-Spektren mit einem Gerät der Firma Coderg (Typ Ph 1) und die Massenspektren mit dem Modell CH-7 der Firma Varian-MAT.

Tabelle 1. *Schwingungsspektren von Tris(trimethylsilyl)-cyanurat (Wellenzahlen in cm^{-1})*

IR-Spektrum (Lösung in CCl_4)	Raman-Spektrum (Festsubstanz)	Zuordnung
2983 w	2999 m	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	2975 m	
2905 w	2905 vs	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
	2712 w	
1716 w		
1559 m, sh	1550 w	$\nu(\text{CN})$
1535 s		
1398 vs	1419 w	
	1381 w, sh	
1270 w, sh	1274 w	
1259 s	1260 w	δCH_3
	1225 w	
1137 s		$\nu \text{C}—\text{O}—\text{Si}$
	989 m	
855 vs	862 w	$\rho_{\text{as}}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
	837 w	
751 w	771 w	$\rho_{\text{s}}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
	724 w	
	699 w	
	635 s	$\nu_{\text{s}}\text{C}_3\text{Si}$
	572 w	
	441 s	
	297 m	
	226 s	
	169 s	

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter.

Trimethylsilylcyanid wurde nach ¹⁶ in einer LiCl/KCl Schmelze, in der sich KCN befand, durch Einleiten von Trimethylsilylchlorid hergestellt.

Trimethylsulfinylimid wurde nach ¹⁷ durch Umsatz von Tris(trimethylsilyl)amin mit Thionylchlorid erhalten. Chlorcarbonylisocyanat wurde uns dankenswerterweise von Herrn Dr. H. Hagemann¹⁸, Bayer AG., Leverkusen, überlassen; *N*-Trichlorisocyanursäure wurde nach ¹⁹ durch Einleiten von Chlorgas in eine wäßrige Lösung von Trinatriumcyanurat bei 0 °C hergestellt.

Alle anderen Reagenzien sind Handelsware.

Tris(trimethylsilyl)cyanurat I

1. 2,6 g Cyanursäure wird mit überschüssigem Trimethylsilylcyanid solange am Rückfluß erhitzt, bis sämtliche Cyanursäure in Lösung gegangen ist und keine HCN-Entwicklung mehr stattfindet. Nach Abdestillieren des nicht verbrauchten Trimethylsilylcyanids wird der feste Rückstand durch Vakuum-

sublimation (90 °C/0,1 Torr) gereinigt. Ausb. 6,8 g, 98%. Wasserempfindliche Kristalle; Schmp. 102—103 °C.

2. In 30 ml Trimethylsilylcyanid wird unter Kühlung (10 °C) 4,6 g *N*-Trichlorisocyanursäure eingetragen, die sich rasch auflöst. Nun wird langsam die Reaktionstemperatur erhöht, die Reaktion setzt spontan unter starker Wärmeentwicklung ein und das in quantitativer Ausbeute entstehende Cl—CN über eine *Vigreux*-Kolonne abdestilliert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei 1. Ausb. 6,7 g, 99%.

3. In 30 ml Trimethylsilylsulfinylimid wird unter Röhren 11,7 g *N*-Trichlorisocyanursäure eingebracht, die beim langsamem Aufheizen der Reaktionsmischung spontan unter starker Wärmeentwicklung in Lösung geht und abreagiert. Das quantitativ gebildete Cl—NSO (Ausb. 14,6 g) wird über eine *Vigreux*-Kolonne abdestilliert und die verbleibende Lösung wie unter 1. beschrieben weiter aufgearbeitet. Ausb. an I: 98%.

4. 16 g Trimethylsulfinylimid und 12 g Chlorcarbonylisocyanat werden in eine 100 ml Vakuumkirsche einkondensiert. Beim langsamem Erwärmen auf Zimmertemp. fällt ein weißer, voluminöser Niederschlag aus, der bei weiterem Röhren mit positiver Wärmetönung wieder in Lösung geht. Man erhält eine gelbbraune, hochviskose, aber glasklare Flüssigkeit. Anschließend wird solange abgepumpt, bis ein orangebrauner Feststoff zurückbleibt, der dann einer Vakuumsublimation unterworfen wird. Ausb. an I: 11 g; 84% bezogen auf eingesetztes Chlorcarbonylisocyanat.

$(Me_3Si—OCN)_3$ (345,5). Ber. C 41,70, H 7,8, N 12,16.
Gef. C 41,73, H 7,90, N 12,37.

Schwingungsspektrum: siehe Tab. 1.

¹H-NMR-Spektrum: $\tau = 9,12$ ppm.

MS (70 eV): $m/e = 345$ (48%, *M*), 330 (17%, *M*-15), 215 [7%, $(Me_3SiNCO)_2$ -15], 188 (5%, ?), 147 (56%, $Me_3SiOSiMe_2$), 100 (21%, Me_2SiNCO), 73 (100%, Me_2Si), 45 (12%, SiOH); metastabiler Übergang: 345—330; gef.: $m^x = 315$, ber.: 315,6.

Dank

Herrn Dr. *R. Geist* danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, der Alexander von Humboldt-Stiftung für die Förderung durch ein Forschungsstipendium (*E. N.*).

Literatur

- 1 2. Mitt., *E. Nachbaur*, Mh. Chem. **97**, 361 (1966).
- 2 *Yu. I. Dergunov, I. A. Vostokov, A. S. Gordetsov und V. A. Gal'perin*, Zh. Obschh. Khim. **46** (7), 1573 (1976).
- 3 *J. Pump und U. Wannagat*, Mh. Chem. **93**, 352 (1962).
- 4 *L. Birkhofer, 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. Pump und E. G. Rochow*, Chem. Ber. **97**, 627 (1964).
- 7 *G. Schirawski und U. Wannagat*, Mh. Chem. **100**, 1901 (1969).
- 8 *A. F. Janzen und E. A. Kramer*, Canad. J. Chem. **49**, 1011 (1971).
- 9 *A. F. Janzen und E. A. Kramer*, Canad. J. Chem. **49**, 3456 (1971).
- 10 *L. Birkhofer und P. Sommer*, J. Organometal. Chem. **35**, C15 (1972).
- 11 *S. P. v. Halasz und O. Glemser*, Chem. Ber. **103**, 553 (1970).
- 12 *W. Lidy und W. Sundermeyer*, Chem. Ber. **109**, 2544 (1976).

- ¹³ *A. E. Pierce*, Silylation of Org. Comp., Rockford/III., USA, 1968, S. 63.
- ¹⁴ *E. Nachbaur* und *W. Kosmus*, unveröffentlichte Versuchsergebnisse.
- ¹⁵ *H. J. Krannich*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1977.
- ¹⁶ *W. Sundermeyer*, Z. anorg. allg. Chem. **313**, 290 (1962).
- ¹⁷ *O. J. Scherer* und *P. Hornig*, Angew. Chem. **78**, 776 (1966).
- ¹⁸ *H. Hagemann*, Angew. Chem. **83**, 906 (1971).
- ¹⁹ *E. Nachbaur* und *W. Gottardi*, Mh. Chem. **97**, 115 (1966).