

Neue Darstellungsmethode von Cyaniden, Cyanaten und Thiocyanaten des Siliciums und Kohlenstoffs

Von W. SUNDERMEYER

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Halogenverbindungen des Siliciums und des Kohlenstoffs werden durch Einleiten in Schmelzen von Alkali-(Erdalkali-)halogeniden, in denen Cyanide, Cyanate oder Thiocyanate der Alkalimetalle gelöst sind, in die entsprechenden Cyano-, Cyanato- und Thiocyanatverbindungen überführt. Die nach diesem auch präparativ vorteilhaften Verfahren dargestellten Silicium-Pseudohalogenide sind gemäß ihren physikalischen Konstanten mit den bisher bekannten identisch; die analog gewonnenen Verbindungen des Kohlenstoffs weisen eindeutig Normalstruktur auf.

Summary

Halogen compounds of silicon and carbon react with cyanides, cyanates or thiocyanates of alkali metals, which are dissolved in fused alkali (alkaline earth) halogenides, yielding the corresponding cyano-, cyanato- and thiocyanato-derivatives. The silicon pseudohalides prepared by this method show identity in their physical properties with those compounds already described in the literature; the analogous prepared derivatives of carbon have normal structure.

Geschmolzene Salze als Lösungsmittel erlauben einerseits das Arbeiten bei höheren Temperaturen, andererseits sind sie auf Grund ihrer physikalisch-chemischen Beschaffenheit eine wertvolle Ergänzung zu den herkömmlichen nichtwäßrigen bzw. wasserähnlichen Lösungsmitteln. Im Gegensatz zu diesen liegen geschmolzene Salze zumeist ausschließlich in Ionenform vor und weisen gegenüber dem festen Salzkristall bis zu 20% „Leerstellen“ auf²⁾. Die hierdurch statistisch gesehen nicht vollständig erreichte Koordinationszahl des einzelnen Ions und dessen polarisierende

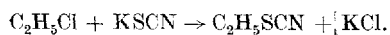
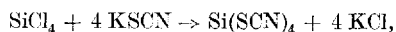
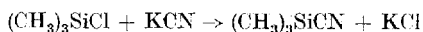
¹⁾ I. Mitteilung: W. SUNDERMEYER u. O. GLEMSER, Angew. Chem. **70**, 625 (1958); II. u. III. Mitteilung: W. SUNDERMEYER u. O. GLEMSER, Angew. Chem. **70**, 628 (1958).

²⁾ H. BLOOM u. J. O. M. BOCKRIS, Modern Aspects of Electrochemistry, No. 2, Butterworths Scientific Publications, London 1959.

Wirkung auf in diesen „Leerstellen“ zwischenzeitlich atom-(molekular-) dispers gelöste Metalle oder gasförmig umzusetzende Substanzen führt zu teilweise unerwartet rasch und vollständig ablaufenden Reaktionen. Auch stellen Salzschnmelzen ein gutes, oft das einzige Lösungsmittel dar, in welchem man viele Stoffe ohne Zersetzung (nicht solvolysiert) umsetzen kann¹⁾.

Verfahren

In der Schmelze eines eutektischen Gemisches von Lithiumchlorid und Kaliumchlorid (58 Mol-% LiCl, Smp. 354,3 °C), die vorher in bekannter Weise entwässert wird³⁾, lösen sich die Cyanide, Cyanate und Thiocyanate der Alkali- und Erdalkalimetalle, beispielsweise KCN, KOCN und KSCN klar und farblos in großer Menge auf. Die Salze sind hier völlig dissoziiert, wobei die Anionen CN⁻, OCN⁻ und SCN⁻ mit ihrer entsprechend unsymmetrischen Verteilung der Elektronen zum C, O und S hin vorliegen. Bringt man in diese Schmelze Halogenverbindungen verschiedener Elemente, z. B. des Siliciums oder Kohlenstoffs, so entstehen die entsprechenden Pseudohalogenide in teils quantitativer Ausbeute unter gleichzeitiger Bildung von Alkalihalogenid, z. B. nach



Sorgt man dabei für die Einhaltung des Eutektikums, was durch Abfiltrieren der kaliumchloridreichen Phase oder durch Nachfüllen von Lithiumchlorid erreicht wird, so können laufend neue Ansätze unter Zugabe des Alkalipseudohalogenids durchgeführt werden.

Sollen Thiocyanate dargestellt werden, kann darüber hinaus bei wesentlich niedrigerer Temperatur gearbeitet werden. Bei 123,5 °C schmilzt ein Gemisch von Kaliumrhodanid und Natriumrhodanid (30 Mol-% NaSCN), das ab 140 °C auch direkt als Ausgangsschmelze verwendet werden kann. Die sofort entstehenden Alkalihalogenide lösen sich zunächst, um bei steigender Konzentration als filtrierbare Kristalle auszufallen.

³⁾ D. C. BARDWELL, J. Amer. chem. Soc. **44**, 2499 (1922); D. L. MARICLE u. D. N. HUME, J. electrochem. Soc. **107**, 354 (1960).

Die Darstellung von Pseudohalogeniden in der Schmelze ist gegenüber früheren Methoden⁴⁾ in solchen Fällen von Vorteil, in denen entweder das umzusetzende salzartige Pseudohalogenid wie z. B. KCN, AgCN usw. in organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist und daher weniger vollständig reagiert oder sich die umzusetzende Halogenverbindung wie R_xSiCl_{4-x} , RCl usw. oder das Endprodukt mit dem als Lösungsmittel verwendeten Medium (z. B. Wasser für Kaliumcyanid) zersetzt. Weiterhin kann man von den Alkalipseudohalogeniden direkt ausgehen, die im Gegensatz zu den bisher zumeist benutzten Silbersalzen leichter zugänglich sind. Auch liegt bei den Alkalicyaniden, -cyanaten und -thiocyanaten eindeutig die Normalstruktur vor, so daß oftmals die gewünschten Endprodukte ebenfalls Normalstruktur besitzen. Während beispielsweise Methyljodid mit Silbercyanid⁵⁾ oder Kupfer(I)-cyanid⁶⁾ zum Methylisocyanid reagiert⁷⁾, entsteht bei der Reaktion von Methylchlorid mit Kaliumcyanid in der Schmelze reines Acetonitril, desgleichen aus Butylbromid Butylcyanid. In der Rhodanidschmelze bilden sich primär aus Äthylchlorid quantitativ Äthylthiocyanat, aus Butylbromid Butylthiocyanat, die sich erst sekundär bei längerer Einwirkung der hohen Temperatur teilweise in die isomeren Senföle umlagern. Trimethylchlorsilan reagiert mit Kaliumcyanid in der Schmelze zum Trimethylcyanosilan, dem nach neuesten Untersuchungen⁸⁾ vorwiegend die Normalstruktur zugesprochen wird. Bedenkt man, daß das Silicium hier eine geringe $\Delta+$ -Ladung aufweist, während der Kohlenstoff im freien Cyanid-Ion (in der Schmelze) einen etwas größeren Anteil an der Verteilung der negativen Ladung hat als der Stickstoff⁹⁾, so könnte dies zur Erklärung beitragen. Die hier dargestellten Pseudohalogenide des Siliciums sind mit den bisher bekannten identisch (IR-Spektrum, Siede- bzw. Schmelzpunkt). Ob sich aber im Falle der Cyanate und Thiocyanate¹⁰⁾ des Siliciums auf Grund der hier beschriebenen Darstellungsweise und den Normalstrukturen der

⁴⁾ BEILSTEINS Handbuch der organischen Chemie, Julius Springer Verlag, 4. Aufl.; z. B. Bd. II, S. 183 und Bd. III, S. 175ff.; J. GOUBEAU u. D. PAULIN, Chem. Ber. **93**, 1111 (1960); Zusammenstellung in W. NOLL, Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, 1960.

⁵⁾ A. GAUTHIER, Annalen der Chemie und Pharmacie **152**, 222 (1869).

⁶⁾ H. IRVING u. M. JONASSON, J. chem. Soc. [London] **1960**, 2095.

⁷⁾ A. G. MACDIARMID, J. inorg. nucl. Chem. **2**, 88 (1956), glaubt in Analogie hierzu für das entsprechend dargestellte Siliciumcyanid die Iso-Struktur ($=SiNC$) annehmen zu können.

⁸⁾ T. A. BITHER, W. H. KNOTH, R. V. LINDSEY u. W. H. SHARKEY, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4151 (1958).

⁹⁾ K. FAJANS, Chimia (Zürich) **13**, 349 (1959).

¹⁰⁾ Vgl. hierzu J. GOUBEAU, E. HEUBACH, D. PAULIN u. I. WIDMAIER, Z. anorg. allg. Chem. **300**, 194 (1959).

analog gebildeten Kohlenstoffverbindungen entsprechend neue Gesichtspunkte in bezug auf deren Struktur ergeben, bleibt nachfolgenden Untersuchungen vorbehalten.

Zu erwähnen ist, daß man mit Trimethylecyanosilan und den anderen Pseudohalogenverbindungen des Siliciums unter Rückbildung der entsprechenden Chlorsilane Cyanierungen usw. durchführen kann¹¹⁾.

Apparatur

Zweckmäßig arbeitet man mit den hier verwendeten Schmelzen in einem 3-l-Becher aus Jenaer Duranglas mit Planschliffdeckel, welcher leicht in einen passenden Ofen mit Widerstandsheizung gesetzt werden kann.

In den Deckel wird ein Gaseinleitungsrohr (a) eingesetzt, dessen Ende z. B. unter der trichterförmig erweiterten Öffnung eines Wirttschen Rührers¹²⁾ zur einmaligen intensiven Verteilung des Gases in der Schmelze liegt. Wesentlich wirkungsvoller ist die Verwendung eines Intensivrührers nach dem Zentrifugalprinzip (etwa 2000 U/min) (b), der das aus der Schmelze austretende Gas durch die eigene Achse ansaugt und mehrmals durch die Flüssigkeit bläst, bevor es den Reaktionsraum verläßt. Strömungsbrechende Einbauten (c) sind dabei von großem Vorteil. Auf dem Gaseinleitungsrohr befindet sich ein von außen beheizter mit RASCHIG-Ringen gefüllter Raum (d), der die aus einem Tropftrichter mit Druckausgleich (e) zugegebene Substanz verdampft. Bei der Umsetzung mancher Substanzen, z. B. der Chlorsilane in Rhodanidschmelzen ist es ratsam, diese direkt auf die Schmelzoberfläche zu tropfen und dann durch den Begasungsrührer in die flüssige Phase zu bringen, da die Reaktion so schnell vor sich geht, daß das Einleitungsrohr infolge der Bildung von Alkalihalogeniden verstopfen würde. Ein Ableitungsrohr (f) führt zu den entsprechenden Kondensationsgefäßen und Fallen. U. u. wird in den Verdampfer ein Inertgas zudosiert, was bei etwas temperaturempfindlicheren Substanzen (z. B. den Organothiocyanaten) ratsam ist.

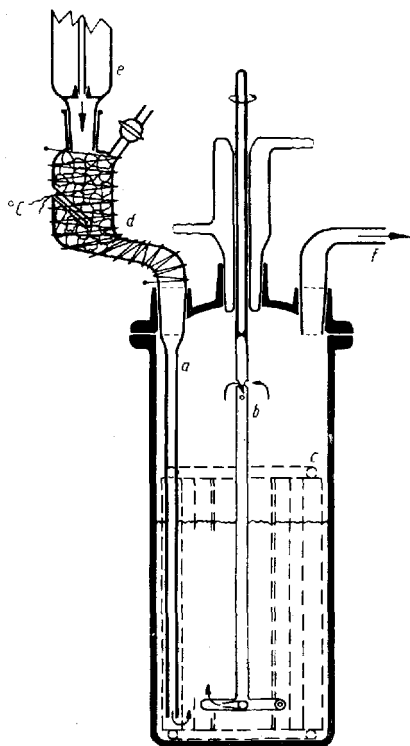


Abb. 1. Reaktionsgefäß für Schmelzen. a) Einleitungsrohr; b) Begasungsrührer; c) Strömungsbrecher (gestrichelt); d) Verdampfer; e) Tropftrichter; f) Ableitung

¹¹⁾ E. C. EVERS, W. O. FREITAG, W. A. KRINER u. A. G. MACDIARMID, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5106 (1959).

¹²⁾ H. LUX, Anorganisch-chemische Experimentierkunst, S. 177, Leipzig 1954.

Versuchsergebnisse

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$. 1550 g einer eutektischen Schmelze von Lithium- und Kaliumchlorid wurden gemeinsam mit 235 g Lithiumchlorid zum späteren Einhalten des Eutektikums erschmolzen und bei 450–500 °C im Chlorwasserstoffstrom entwässert. Mit Stickstoff wurde nachgespült. Nachdem in kleineren Portionen zugegeben 260 g Kaliumcyanid unter ständigem Rühren aufgelöst waren, wurden bei 400 °C in 4 Stunden 435 g Trimethylchlorsilan dampfförmig eingeleitet. Neben 23 g zurückgewonnenem Trimethylchlorsilan wurden 300 g Trimethylcyanosilan mit einem Siedepunkt von 117,5 °C erhalten. Ausbeute 80%, bezogen auf umgesetztes $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Die Schmelze war nur leicht honiggelb verfärbt, geringe darauf schwimmende Verunreinigungen konnten abgesaugt werden.

CH_3CN . Die im vorigen Beispiel verwendete Schmelze wurde mit Chlorwasserstoff behandelt, mit Stickstoff gespült und mit 300 g Kaliumcyanid versetzt. Innerhalb von 5 Stunden wurden 195 g Methylchlorid eingeleitet und durch den Begasungsrührer intensiv mit der Schmelze in Kontakt gebracht. 103 g reines Acetonitril (Kp. 81,5 °C), wurden neben 8 g Methylchlorid erhalten, was einer Ausbeute von 67% entspricht. — Wesentlich stärkere thermische Zersetzung erfolgte bei der analogen Darstellung von $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CN}$ aus $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$, wobei jedoch ebenfalls eindeutig die Reaktion zum normalen Nitril nachgewiesen werden konnte.

$(\text{CH}_3)_3\text{SiSCN}$. 1850 g einer Schmelze bestehend aus 30 Mol-% Natriumrhodanid und 70 Mol-% Kaliumrhodanid (Smp. 123,5 °C) wurden verflüssigt und mit Stickstoff ausgeblasen. Um die bereits erwähnte Verstopfung des Einleitungsrohres durch Alkalihalogenid-Bildung zu vermeiden, wurden bei 150 °C innerhalb von 2 Stunden 217 g Trimethylchlorsilan auf die Oberfläche der Schmelze getropft. Der Begasungsrührer bewirkte die Verteilung in der Schmelze. 31 g Trimethylchlorsilan und 202 g Trimethylthiocyanatosilan wurden erhalten (Kp. 143 °C). Das entspricht einer Ausbeute von 90% bezogen auf umgesetztes Trimethylchlorsilan. Die Schmelze blieb honigbraun und war klar durchsichtig. Sie konnte von dem sich nach Beendigung des Rührens rasch absetzenden Kristallbrei (vornehmlich Alkalihalogenide) abfiltriert und zu weiteren Versuchen verwendet werden.

$\text{Si}(\text{SCN})_4$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{SCN})_2$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{SCN})_3$. Durch die eben beschriebene Schmelze wurden 73 g Siliciumtetrachlorid geleitet. 102 g Siliciumtetrathiocyanat konnten isoliert und nach Umkristallisieren aus Benzol durch Schmelzpunktsbestimmung (141 °C) und Analyse identifiziert werden. Die Ausbeute betrug demnach etwa 93%. — In gleicher Weise wurden aus Dimethyldichlorsilan mit 90% Ausbeute Dimethyldithiocyanatosilan (Kp. 217 °C) und aus Methyltrichlorsilan mit 75% Ausbeute Methyltrithiocyanatosilan erhalten (Kp. 267 °C).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCN}$. Bei etwa 200 °C wurde Äthylchlorid durch eine NaSCN-KSCN -Schmelze geleitet und daraus reines Äthylthiocyanat gebildet. Bei Wiederholung des Versuches im Becher wurde zur Steigerung des Umsatzes wieder mit Begasungsrührer gearbeitet. Von 173 g Äthylchlorid wurden 170 g verbraucht, wobei mit einer Ausbeute von 90% 207 g Äthylthiocyanat (Kp. 144,5 °C) entstanden. Die Schmelze (ungefähr 1,5 kg) blieb klar honiggelb. Lediglich auf der Oberfläche schwamm eine leicht zu entfernende dunkelbraune Schicht. Durch den intensiven Kontakt mit der heißen Schmelze hatten sich wie zu erwarten geringe Mengen Äthylsenföl gebildet.

$(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$. In 1600 g einer Lithiumchlorid-Kaliumchlorid-Schmelze wurden 250 g Kaliumcyanat gelöst und mit einem Begasungsrührer 335 g Trimethylchlorsilan bei 400 °C dampfförmig in die Schmelze geleitet. Die Destillation des in der wassergekühlten Vorlage gesammelten Produktes ergab 75 g Trimethylchlorsilan und 262 g Trimethylcyanatosilan mit einem Siedepunkt von 91 °C. Die Ausbeute bezogen auf umgesetztes Trimethylchlorsilan betrug 95%.

Si(NCO)₄. In der gleichen Schmelze wurden weitere 300 g Kaliumcyanat gelöst und bei 400 °C 158 g Siliciumtetrachlorid eingeleitet. Mit einer Ausbeute von nur 55% wurde Siliciumtracyanat (-iso-?) erhalten, während sich — wie bei der hohen Temperatur und Normaldruck zu erwarten — der Rest thermisch zersetzte und als leicht zu entfernende lose Flocken auf der Schmelze schwamm. Das Produkt destillierte bei 65–70 °C (25 Torr), was einem Siedepunkt von 185 °C bei 760 Torr entsprach und hatte einen Schmelzpunkt von 25,5 °C. Die Identität und Reinheit der Substanzen wurde in jedem Einzelfall durch Aufnahme des IR-Spektrums untersucht, wofür ich Herrn Dr. W. MEISE und Mitarbeitern zu Dank verpflichtet bin.

Die Reinigung der Schmelzen, die nicht länger als die Destillation eines herkömmlichen Lösungsmittels dauert, erfolgt durch Einleiten des entsprechenden Halogenwasserstoffes, in speziellen Fällen des Halogens selbst. Dabei setzen sich zumeist die Kohlenstoff- und Siliciumverunreinigungen als mit einem Saugheber aus Quarz entfernbare Flocken ab. Sind wider Erwarten Schwermetallsalze hineingelangt, so lassen sich diese (ebenso Wasser) vor Ingebrauchnahme leicht durch kurzzeitige Elektrolyse entfernen. Bei endgültiger Beendigung eines Versuches wird die gesamte Schmelze auf eine emaillierte flache Schale gehiebert und nach dem Erstarren gut verschlossen aufbewahrt. Das Arbeiten in geschmolzenen Salzen erweist sich somit nicht nur als wissenschaftlich interessant, sondern stellt in vielen Fällen eine brauchbare präparative Methode dar.

*Göttingen, Anorganisch-chemisches Institut der Universität und
Leverkusen, Anorganisch-Wissenschaftliches Laboratorium der Farben-
fabriken Bayer AG.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Mai 1961.