

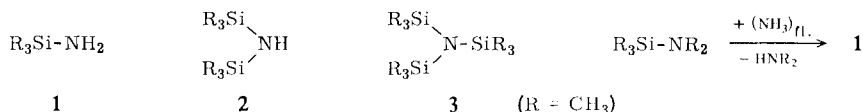
Nils Wiberg und Wilfried Uhlenbrock

Notiz zur Darstellung von Trimethylsilylamin<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. April 1971)

Während Bis(trimethylsilyl)-amin (**2**)<sup>2)</sup> und Tris(trimethylsilyl)-amin (**3**)<sup>3)</sup> schon länger bekannt sind, konnte unseres Wissens das als Reaktionszwischenstufe häufig postulierte Mono(trimethylsilyl)-amin (**1**) noch nicht in Substanz dargestellt werden. Wir fanden nun in der Umsetzung von (Trimethylsilyl)dimethylamin mit flüssigem Ammoniak in Kohlenwasserstoffen einen einfachen Zugang zu dieser in der Reihe der Trimethylsilylderivate des Ammoniaks noch fehlenden Verbindung.



Reines Silylamin **1**, welches IR-, NMR- und massenspektroskopisch sowie chemisch eindeutig identifiziert wurde<sup>4)</sup>, ist unter Normalbedingungen eine farblose Flüssigkeit, die bei  $-90 \pm 2^\circ$  kristallin erstarrt. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit (**1** kondensiert im Hochvakuum noch bei  $-85^\circ$  über) dürfte **1** weniger stark assoziiert sein als Trimethylsilanol,  $\text{R}_3\text{Si}-\text{OH}$ <sup>5)</sup>. Entsprechendes folgt auch aus den IR-spektroskopisch gefundenen  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingungsbanden, die zum Unterschied von der breiten OH-Valenzschwingung des Trimethylsilanols bei  $3300/\text{cm}^6$  schmal sind und bei höheren Wellenzahlen erscheinen (vgl. Tab.). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** liefert erwartungsgemäß ein einziges Trimethylsilyl-Protonensignal, welches sich in seiner Lage gut in die Reihe der Signale von **2** und **3** einfügt:

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	
(Hz)	—1.4	—3.4	—12.3	(iTMS, Pentan)
(Hz)	—2.7	—5.4	—13.5	(iTMS, Benzol)

Auch das Infrarotspektrum von **1**, das in der Tab. zusammen mit den Schwingungsspektren von Triäthylsilylamin, **2** und **3** wiedergegeben ist, entspricht den Erwartungen: es treten die für eine Gruppierung  $\text{>Si}-\text{NH}_2$  im Wellenzahlenbereich  $>700/\text{cm}$  zu fordernden Schwingungen auf.

<sup>1)</sup> 14. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums; 13. Mitteil.: N. Wiberg, Angew. Chem. **83**, 379 (1971). Zugleich 5. Mitteil. über Derivate des Ammoniaks; 4. Mitteil.: N. Wiberg und K. H. Schmid, Z. anorg. allg. Chem. **345**, 93 (1966); 3. Mitteil.: N. Wiberg, F. Raschig und K. H. Schmid, J. organomet. Chem. **10**, 29 (1967).

<sup>2)</sup> R. O. Sauer, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1707 (1944).

<sup>3)</sup> J. Goubeau und J. Jiménez-Barberá, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 217 (1960).

<sup>4)</sup> Über die massenspektroskopische Analyse von **1** und anderen einfachen Trimethylsilyl-Stickstoff-Verbindungen wird in einer eigenen Veröffentlichung berichtet.

<sup>5)</sup> H. Schmidbaur, Chem. Ber. **97**, 830 (1964).

<sup>6)</sup> K. Licht und H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem. **323**, 190 (1963).

Ausschnitt aus den IR-Spektren (cm<sup>-1</sup>) von Triäthylsilylamin, **1**, **2** und **3**

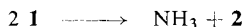
Zuordnung	Et <sub>3</sub> SiNH <sub>2</sub> <sup>7)</sup>	<b>1</b> <sup>a)</sup>	<b>2</b> <sup>7)</sup>	<b>3</b> <sup>7)</sup>
ν <sub>as</sub> NH <sub>2</sub>	3474 s	3475 s	—	—
ν <sub>s</sub> NH <sub>2</sub>	3401 m	3405 s	—	—
νNH	—	—	3375 m	—
δNH <sub>2</sub>	1552 m	1554 m	—	—
δNH	—	—	1177 sst	—
ν <sub>as</sub> Si <sub>2</sub> (3)N	—	—	934 sst	917 sst
ν <sub>s</sub> Si <sub>2</sub> (3)N	—	—	566 m	438 s
νSiN	828 sst	882 sst	—	—
ρNH <sub>2</sub>	b)	724 s(?) <sup>c)</sup>	—	—

a) Schwingungen der R<sub>3</sub>Si-Gruppe: ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub> 2970 st; ν<sub>s</sub>CH<sub>3</sub> 2905 m; δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub> 1450 ss, 1410 ss; (ν<sub>as</sub> + ν<sub>s</sub>)SiC<sub>3</sub> 1290 ss; δ<sub>s</sub>CH<sub>3</sub> 1268 Sch, 1250 sst; ρ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub> 840 sst; ρ<sub>s</sub>CH<sub>3</sub> 762 s; ν<sub>as</sub>SiC<sub>3</sub> 683 s; ν<sub>s</sub>SiC<sub>3</sub> ≈ 607/cm.

b) Wurde nicht beobachtet<sup>7)</sup>.

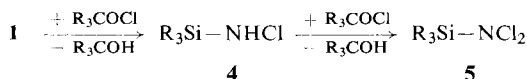
c) Sehr breite Bande.

Das Silylamin **1** kann unter Ammoniakabspaltung in **2** übergehen:



Der Ablauf dieser für die Unzugänglichkeit von **1** verantwortlich gemachten<sup>2)</sup> Kondensationsreaktion wird durch Temperaturerhöhung, polare Lösungsmittel und — noch unbekannte — Katalysatoren beschleunigt. Letztere sind offenbar dafür verantwortlich zu machen, daß **1**, welches gelegentlich bis über 50° stabil ist, häufig ohne besonderen Grund schon bei Raumtemperatur in Ammoniak und **2** zerfällt.

tert.-Butylhypochlorit führt **1** in unpolaren Lösungsmitteln zunächst in (Trimethylsilyl)-chloramin (**4**) über<sup>8)</sup>, welches sich durch tert.-Butylhypochlorit weiter zu (Trimethylsilyl)-dichloramin (**5**) chlorieren läßt<sup>9)</sup>. Die Bildung von **5** aus **1** in fast quantitativer Ausbeute ist als chemischer Strukturbeweis für **1** zu werten.



## Beschreibung der Versuche

**Darstellung von Trimethylsilylamin (1):** Man kondensiert zu einer auf –78° gekühlten Lösung von (Trimethylsilyl)dimethylamin<sup>10)</sup> in absol. Pentan bzw. Isooctan (pro ccm R<sub>3</sub>Si—NR<sub>2</sub> 2 ccm Lösungsmittel) einen großen Überschuß von über Natrium getrocknetem Ammoniak. Die Reaktion führt bei –30° im Bombenrohr (bzw. –78°) in 18 Stdn. (bzw. 12 Tagen) zu einem aus etwa 65% **1** (δCH<sub>3</sub>Si –1.4 Hz), 30% (Trimethylsilyl)dimethylamin (δCH<sub>3</sub>Si –0.2 Hz) und 5% **2** (δCH<sub>3</sub>Si –3.4 Hz) bestehenden Gemisch<sup>11)</sup>. Eine über 60 bis 70% hinausgehende Bildung von **1** war nicht zu beobachten (Gleichgewichtskonzentration von **1**?). Man erwärmt das Reaktionsgemisch unter kräftigem Rühren, läßt bei Normaldruck

<sup>7)</sup> H. Bürger, Organometallic Chemistry Reviews [Amsterdam] A 3, 425 (1968).

<sup>8)</sup> **4** läßt sich in Substanz isolieren (δCH<sub>3</sub>Si –11.0 Hz, iTMS, Pentan).

<sup>9)</sup> **5** wurde von uns erstmals in kleinen Ausbeuten aus Bis(trimethylsilyl)-chloramin und tert.-Butylhypochlorit synthetisiert (N. Wiberg und W. Baumeister, unveröffentlicht).

<sup>10)</sup> O. Mjörne, Svensk. kem. Tidskr. 62, 120 (1950), C. A. 44, 9342e (1950).

<sup>11)</sup> Reaktionstemp. oberhalb –30° führen in zunehmendem Maße zur Kondensation von **1** zu **2** (Katalysator NH<sub>3</sub>?). Beispielsweise entstanden als Produkte einer 24stdg. Reaktion bei 5° im Bombenrohr 34% **1**, 43% **2** und 23% R<sub>3</sub>SiNR<sub>2</sub>.

Ammoniak abdampfen und kühlt unmittelbar anschließend. Die weitere Reinigung und endgültige Isolierung von **1** erfolgt durch mehrmaliges Umkondensieren: hierzu schaltet man zwischen das auf  $-70^\circ$  gekühlte Gefäß, welches das zu reinigende Flüssigkeitsgemisch enthält, und die Hochvakuumpumpe drei Fallen, kühlt die Falle 1 auf  $-85^\circ$ , Falle 2 auf  $-100^\circ$ , Falle 3 auf  $-196^\circ$  und kondensiert alles i. Hochvak. Flüchtige durch die Fallen. Bei dieser Trennoperation reichert sich **1** (beim Ansatz in Isooctan) bzw. eine Lösung von **1** in Pentan (beim Ansatz in Pentan) in der Falle 2 an.

Wegen der leicht erfolgenden Zersetzung unter Ammoniakabspaltung konnten von **1** bisher noch keine befriedigenden Elementaranalysen erhalten werden. Das Massenspektrum liefert u.a. die folgenden charakteristischen Bruchstücke und metastabilen Übergänge ( $R = CH_3$ ):

<i>m/e</i>	89	74	73	46	60	44	43
%	4.7	$\approx 100$	2.7	12.2	3.0	26.0	10.0
Bruchstücke	$R_3SiNH_2$	$R_2SiNH_2$	$R_3Si$	$H_2SiNH_2$	$RHSiNH_2$	$SiNH_2$	$RSi$
metastabile Übergänge ( <i>m*</i> )	$\cdots -R(61.5) \cdots \uparrow$	$\cdots -CH_2=CH_2 (28.6) \cdots \uparrow$				$\cdots -NH_3 (30.82) \cdots \uparrow$	

**Umsetzung von 1 mit tert.-Butylhypochlorit:** Für die folgende Umsetzung verwende man Geräte aus braunem Glas. Man tropft zu einer auf  $-78^\circ$  gekühlten Lösung von *x* Mol **1** in Pentan 2*x* Mol *tert.-Butylhypochlorit*<sup>12)</sup>, erwärmt  $1/2$  Stde. auf Raumtemp. und kühlt dann wieder solange auf  $-78^\circ$  (etwa 24 Std.), bis der gesamte gebildete *tert.-Butylalkohol* auskristallisiert ist<sup>13)</sup>. **5** wird, nach Abgießen vom festen  $R_3COH$ , durch Destillation gereinigt und ist identisch mit auf anderem Wege<sup>9)</sup> gewonnenem **5** (Sdp.<sub>100</sub>  $74^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.4491;  $\delta_{CH_3Si}$   $-21.0$  Hz, iTMS, Pentan).

$C_3H_9Cl_2NSi$  (158.1) Ber. C 22.79 Cl 44.84 H 5.74 N 8.86  
Gef. C 24.10 Cl 44.30 H 6.06 N 8.94

<sup>12)</sup> F. D. Chatterway und O. G. Backeberg, J. chem. Soc. [London] **123**, 3000 (1923).

<sup>13)</sup> *tert.-Butylalkohol* führt zur Zers. der Chloramine **4** und **5** u. a. in  $R_3C-O-SiR_3$ ,  $R_3SiCl$ ,  $NH_4Cl$ .