

ULRICH WANNAGAT und HANS NIEDERPRÜM

Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen, XIII¹⁾

Silylsubstituierte Alkaliamide

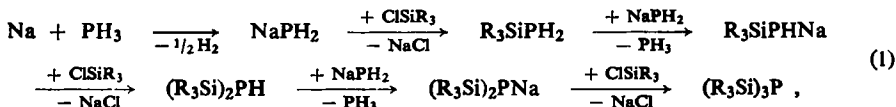
Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der
Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 19. Januar 1961)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg zum 60. Geburtstag in Verehrung gewidmet

Die Metallierung von Disilazanen zu Alkali-bis-silyl-amiden $(R_3Si)_2NMe$ gelingt mit LiC_6H_5 , $NaNH_2$ oder KNH_2 in benzolischer Suspension. Die Lithium- und Natriumverbindung des Hexamethyldisilazans sind gut kristallisierende, destillierbare und ohne Zersetzung schmelzende Substanzen, die sich in nichtpolaren Lösungsmitteln teils extrem (Li), teils mäßig gut lösen. Mit Elektronenpaardonatormolekeln, wie Äthern, Pyridin, aber anscheinend selbst mit Alkalihalogeniden, bilden sich mehr oder minder stabile Additionsverbindungen. Alkali-silyl-amide und -hydrazide reagieren in Lösung leicht mit Elementhalogeniden kovalenter Bindung zu Silyl-amino- und Silyl-hydrazino-Derivaten dieser Elemente, die über die nichtmetallierten Stickstoffverbindungen nicht zugänglich sind.

Silylsubstituierte Alkaliamide sind bisher kaum bekannt. Während $NaPH_2$ mit Trimethylchlorosilan zu Tris-trimethylsilyl-phosphin reagiert ²⁾ ($R = CH_3$):



setzen sich $NaNH_2$ und $ClSiR_3$ unter normalen Bedingungen³⁾ nicht um. Das Amidion ist nicht in der Lage, eine Silicium-Stickstoff-Bindung gemäß $NH_2^\ominus + Cl-SiR_3 \rightarrow Cl^\ominus + H_2N-SiR_3$ aufzubauen, der kovalente Anteil der $Na-N$ -Bindung im Natriumamid ist zu gering, um eine (1) analoge Reaktion zu ermöglichen.

Auch durch Metallierung von Hexaorganodisilazanen war die Isolierung von silylsubstituierten Alkaliamiden bisher nicht gelungen.

R. O. SAUER und R. H. HASEK⁴⁾ setzten zur Darstellung des Natrium-bis-trimethylsilyl-amids vergeblich Hexamethyldisilazan mit Natrium in siedendem Benzol oder in flüssigem Ammoniak um. J. GOUBEAU und J. JIMENEZ-BARBERA⁵⁾ erhielten diese Verbindung als

1) XII. Mitteil.: U. WANNAGAT und C. KRÜGER, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

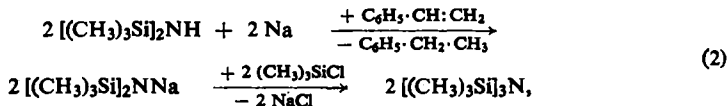
2) A. J. LEFFLER und E. G. TEACH, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2710 [1960].

3) 10stdg. Erhitzen in siedendem Benzol.

4) J. Amer. chem. Soc. **68**, 241 [1946].

5) Z. anorg. allg. Chem. **303**, 217 [1960].

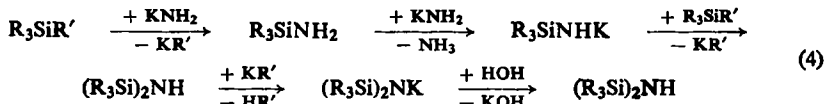
Zwischenprodukt bei der Synthese von Tris-trimethylsilyl-amin aus Hexamethyldisilazan, Natrium, Styrol und Trimethylchlorosilan gemäß



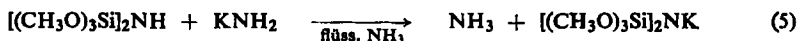
ohne sie jedoch zu isolieren. C. A. KRAUS und W. K. NELSON⁶⁾ schlossen, daß die bei der Umsetzung von Kaliumamid mit Triäthylsilan in flüss. Ammoniak ausfallende und mit Ammoniumbromid zu Hexaäthylidisilazan weiterreagierende, weiße Verbindung Kalium-bis-triäthylsilyl-amid sei:



Ein Kalium-bis-trimethylsilyl-amid nehmen C. R. HAUSER und C. R. HANCE⁷⁾ als Zwischenprodukt bei der Spaltung von Trimethylbenzylsilan durch überschüssiges Kaliumamid an ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$):



Relativ unbeachtet ist die Isolierung des Kalium-bis-trimethoxysilyl-amids, Schmp. 202°, durch L. ROSNATI⁸⁾ nach



geblieben.

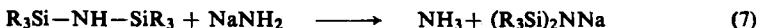
DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN ZWEIFACH SILYLSUBSTITUIERTER ALKALIAMIDE

Die Darstellung in Substanz faßbarer Bis-silyl-alkaliamide $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NMe}$ ist uns auf verschiedene Weise geglückt:

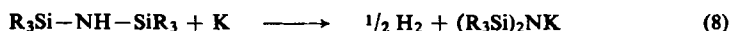
a) Aus Disilazanen mit Phenyllithium in ätherisch/benzolischer Lösung ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5 ; $\text{R}' = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_6H_5)⁹⁾:



b) Aus Hexamethyldisilazan mit einer benzolischen Natriumamidsuspension ($\text{R} = \text{CH}_3$):



c) Aus Hexamethyldisilazan mit direkt aus Kalium und flüssigem Ammoniak gebildetem Kaliumamid in benzolischer Suspension unter Zuleiten von Ammoniak:



Die isolierten Substanzen (siehe Tab. 1) fielen als farblos-kristalline Stoffe, in einem Fall (IV) als Flüssigkeit an. Sie lösen sich -- die Lithiumderivate sogar extrem leicht -- in unpolaren Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Xylol, und scheiden sich aus deren konzentrierten Lösungen in großen, wohlausgebildeten, aber weichen, an farblose

6) J. Amer. chem. Soc. 56, 195 [1934].

7) J. Amer. chem. Soc. 73, 5846 [1951].

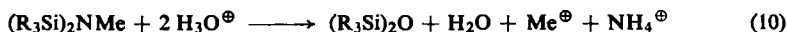
8) Gazz. chim. ital. 78, 516 [1948]; zitiert nach GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Si, Teil C, S. 402 [1958]; in C. 1948, Ergänzungsband 5, E 3001, nicht erwähnt.

9) U. WANNAGAT und H. NIEDERPRÜM, Angew. Chem. 71, 574 [1959].

Ionenaustauscherharze erinnernden Kristallen ab. Ihre Beständigkeit erreicht beim Natrium-bis-trimethylsilyl-amid (VII) ein Maximum; es kann in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt und bei rascher Handhabung daraus spatelweise entnommen werden. Die Lithiumverbindungen verfärben sich beim Erwärmen in Gegenwart von Luftsauerstoff nach Rot und verpuffen im Sauerstoffstrom (C,H-Analyse) fast explosionsartig. An der Luft verbrennen die Substanzen mit leuchtender, teils rußender, teils weißrauchender (SiO₂), durch die Alkalimetalle jeweils charakteristisch gefärbter Flamme (rot, gelb, violett) und hinterlassen einen weißen Rückstand. In Lösung verfärben sich die Lithiumverbindungen bei O₂-Zutritt allmählich, die Kaliumverbindung rascher nach Gelb und Braun. Durch Luftfeuchtigkeit erfolgt nur langsame Hydrolyse. In Lösungen verläuft diese bei Wasserzugabe in erster Stufe rasch nach



daran schließt sich langsame Umwandlung des Disilazans in das Disiloxan an. Mit Säuren spielt sich ein rascher Abbau bis zum Ammoniumion ab:



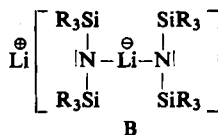
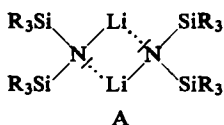
Durch Kombination beider Verfahren lassen sich Me und N durch Titration rasch nebeneinander erfassen.

Tab. 1. Alkali-bis-silyl-amide und deren Additionsverbindungen

Lfd. Nr.	Substanzformel	Sdp./Torr	Schmp.
I	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ NLi	115°/1	70–72°
II	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ NLi·O(C ₂ H ₅) ₂		95–110° (Zers.)
III	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ NLi·0.75 OC ₄ H ₉ O		Verkohlung ab 200°
IV	[(CH ₃) ₃ Si] [(C ₂ H ₅) ₃ Si]NLi	162–164°/2	flüssig bei 20°
V	[(CH ₃) ₃ Si] [(C ₂ H ₅) ₃ Si]NLi·xLiBr		fest, weiß
VI	[(C ₆ H ₅) ₃ Si] ₂ NLi·O(C ₂ H ₅) ₂		> 380° (Zers.)
VII	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ NNa	170°/2	165–167°
VIII	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ NNa·O(C ₂ H ₅) ₂		72–74°
IX	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ NNa·OC ₄ H ₉		70–85° (Zers.)
X	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ NNa·0.5 OC ₄ H ₉ O		Verkohlung beim Erhitzen
XI	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ NNa·NC ₅ H ₅		150–160° (Zers.)
XII	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ NK·2 OC ₄ H ₉ O		Verkohlung beim Erhitzen

Die Alkali-bis-silyl-amide lassen sich ohne Zersetzung destillieren. Sie sind im Ölpumpenvakuum bereits kurz oberhalb des Schmelzpunkts stark flüchtig, neigen dann zur Sublimation und zur Verstopfung der Pumpenleitung, so daß die Destillationsvorlagen tief gekühlt werden müssen.

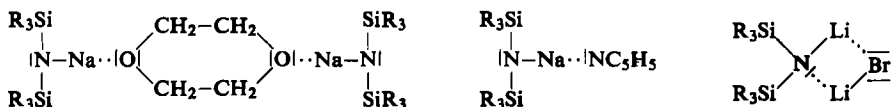
Die Molekulargewichtsbestimmung von Lithium-bis-trimethylsilyl-amid (I) zeigt das Vorliegen einer dimeren Molekel an. Wir neigen der extremen Löslichkeit dieser



Substanz in unpolaren Lösungsmitteln wegen (100 g in 70 g Xylol bei 30°) eher dazu, eine Brückenstruktur A als eine Autokomplexbildung nach B anzunehmen.

Endgültigen Aufschluß hierüber sollen Leitfähigkeitsmessungen *) und molekülspektroskopische Untersuchungen bringen. So müssen die freien N-Elektronenpaare in B als p_{π} - d_{π} -Anteile verstärkend auf den Bindungsgrad (Kraftkonstante) der Si—N-Bindungen einwirken, während in A Si—N-Einfachbindungen vorliegen sollten.

Die koordinative Ungesättigkeit der Alkaliatome in den Bis-silyl-alkaliamiden äußert sich auch in der leichten Reaktion mit Elektronenpaardonatoren zu wohl-definierten, mehr oder minder beständigen Additionsverbindungen (vgl. Tab. 1). Sie sind besonders stabil mit Dioxan, recht stabil mit Diäthyläther, aber zersetzlicher mit Tetrahydrofuran oder Pyridin als Komponenten. In der Regel entfällt auf ein Alkaliatom eine Donatormolekel, doch sind beim Dioxan auch Verhältnisse 1:0.5 bis 2 beobachtet worden.



Selbst Alkalihalogenide (in „statu nascendi“) scheinen additiv gebunden zu werden, da sich z. B. LiBr in Gegenwart von IV in benzolischer Lösung nicht abscheidet und davon nur durch Destillation im festen Zustand zu trennen ist; andererseits hält ausfallendes NaCl oder NaBr überschüssiges $(R_3Si)_2NNa$ bemerkenswert fest.

Dimere oder assoziierte Lithiumverbindungen mit Bindungen des Lithiums an andere Elemente als Stickstoff sind zahlreich bekannt. Im $Li[Li(C_6H_5)_2]^{10}$, $Li[Li(C_2H_5)_2]^{11}$, $Na[Li(C_6H_5)_2]^{12}$, $Li[Li(NR_2)_2]^{13}$ liegen jedoch — den Angaben der Autoren nach — viel eher Autokomplexe vor als im $[LiN(SiR_3)_2]_2$, da z. B. Phenyllithium in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol nicht löslich ist und einen verhältnismäßig hohen Schmelzpunkt (unter Zers.) besitzt. Für Lithiumdiphenylphosphid formulieren K. ISSLEIB und A. TZSCHACH¹⁴ die Autokomplexformel $Li[Li(PR_2)_2]$. RODIONOW und Mitarbb.¹⁵ schließen in flüssigen oder festen lithiumorganischen Verbindungen auf zwischenmolekulare cyclische und lineare Komplexe unterschiedlichen Assoziationsgrades. Addukte zwischen Lithiumverbindungen und Lithiumbromid sind als $LiBr \cdot 2LiC_6H_5^{16}$, $LiBr \cdot LiNC_5H_{10}^{17}$, $LiBr \cdot LiC_6H_{11}^{18}$ bekannt geworden.

Die Ätherate und Dioxanate der Alkali-bis-silyl-amide lösen sich in der Regel im Überschuß des Solvatlösungsmittels und können daraus durch Einengen umkristallisiert werden. Während Kristalläther durch Erwärmen der Verbindungen im Vakuum leicht abgespalten und nahezu quantitativ wieder aufgefangen werden kann, beobachtet man beim Erhitzen der Dioxanate lediglich Verkohlungen.

*) *Anm. b. d. Korr.*: Die benzolische Lösung von VII zeigte keine Erhöhung der Leitfähigkeit dem reinen Lösungsmittel gegenüber.

¹⁰ G. WITTIG, F. J. MEYER und G. LANGE, Liebigs Ann. Chem. 571, 167 [1951].

¹¹ H. DIETRICH, Z. Naturforsch. 14b, 739 [1959].

¹² G. WITTIG und F. BICKELHAUPT, Chem. Ber. 91, 865 [1958].

¹³ R. HUISGEN, H. KÖNIG und N. BLEEKER, Chem. Ber. 92, 425 [1959].

¹⁴ Chem. Ber. 92, 1118 [1959].

¹⁵ A. N. RODIONOW, D. N. SCHIGORIN, T. W. TALALAJEWA und K. A. KOTSCHESCHKOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 123, 113 [1958]; zit. nach C. 1959, 16915.

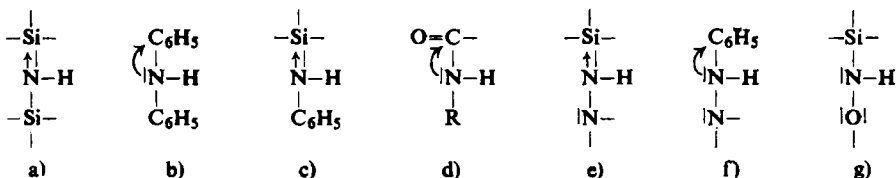
¹⁶ G. WITTIG, Angew. Chem. 62, 231 [1950].

¹⁷ R. HUISGEN und W. MACK, Chem. Ber. 93, 332 [1960].

¹⁸ W. GLAZE und R. WEST, J. Amer. chem. Soc. 82, 4437 [1960].

SYNTHESEN MIT ALKALI-SILYL-AMIDEN UND -HYDRAZIDEN

>N-H -Gruppen lassen sich nicht mit Chlorsilanen silylieren, auch nicht in Gegenwart von Chlorwasserstoffacceptoren, wenn nachbarständige Gruppen durch zu großen Zug auf das freie Elektronenpaar des N-Atoms dieses für die Ausbildung einer $\text{HN} \rightarrow \text{Si}$ -Bindung als Vorstufe der H-Substitution blockieren:



Die Silylierung gelingt aber bei a), b), c), e) und f) nach vorangehender Metallierung $\text{>N-H} \rightarrow \text{>N-Me}$, wobei wir in den 4 letzteren Fällen bisher lediglich LiC_6H_5 einsetzen und die entstandenen >N-Li -Verbindungen in Lösung sofort weiterverarbeiten. Es konnten so die in der 8., 10. und 11. Mitteilung dieser Veröffentlichungsreihe¹⁹⁾ beschriebenen dreifach und asymmetrisch zweifach sowie gemischt phenyl- und silylsubstituierten Hydrazine, u. a. $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N-NHSiR}_3$, $\text{R}_2\text{N-N}(\text{SiR}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{SiR}_3)\text{-NHSiR}_3$, ferner die Silylderivate des Anilins und Diphenylamins, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{SiR}_3)_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NSiR}_3$, erstmalig dargestellt werden. Die Synthese von Silylharnstoffen gelingt leicht durch Anwendung von Disilazanen als Silylierungsmittel (12. Mittel.)¹⁹⁾. Mono-silyl-hydroxylamine²⁰⁾ der Gruppe g) konnten wir vorerst nicht weiter silylieren.

Zu Silylderivaten der Gruppe a) gelangt man über die in vorliegender Mitteilung beschriebenen Alkali-bis-silyl-amide:



Dabei ist eine gesteigerte Reaktionsbereitschaft $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NLi} < (\text{R}_3\text{Si})_2\text{NNa} < (\text{R}_3\text{Si})_2\text{NK}$ zu erkennen. Die Umsetzung mit der Lithiumverbindung erfordert bisweilen Temperaturen, bei denen die gebildeten Tris-silyl-amine $(\text{R}_3\text{Si})_2(\text{R}'_3\text{Si})\text{N}$ bereits dismutieren. $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ reagiert dagegen z. B. mit F_3SiBr schon bei -50° . Dargestellt werden konnten bisher über $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NMe}$ u. a. Verbindungen der Stoffklassen $[\text{R}_3\text{Si}]_2\text{N-SiX}_3$ (mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OCH}_3$), $[\text{R}_3\text{Si}]_2\text{N-SiR}'_n\text{Cl}_{3-n}$ ²¹⁾ (mit $\text{R} = \text{CH}_3$, $n = 0$ bis 3 und $\text{R}' = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) und $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}]_n\text{SiCl}_{4-n}$ (mit $n = 1-4$). Die in Cyclotri- und -tetrasilazanen vorliegende Gruppierung a) läßt sich ebenfalls mit LiC_6H_5 oder NaNH_2 metallieren und anschließend silylieren.

Die Alkali-bis-silyl-amide reagieren auch mit anderen Elementhalogeniden kovalenter Bindung in exothermer Reaktion. Da sich die Silylgruppen leicht mit Chlorwasserstoff in Benzol abspalten lassen, liegen in den benzollöslichen und sehr reaktionsfähigen Alkali-bis-silyl-amiden gewissermaßen veredelte Alkaliamide vor, die mit Vorteil zu Amidierungsreaktionen herangezogen werden können. Über sie soll in späteren Mitteilungen ausführlicher berichtet werden.

¹⁹⁾ VIII.—XII. Mittel.: Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

²⁰⁾ Diplomarb. J. PUMP, Techn. Hochschule Aachen 1960.

²¹⁾ Vgl. VII. Mittel.: Z. anorg. allg. Chem. 308, 337 [1961].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE²²⁾

*Hexamethyldisilazan*²³⁾ konnte durch Einleiten von NH₃ in eine siedende ätherische Lösung von Trimethylchlorsilan innerhalb eines Tages in kg-Menge mit 72–74% Ausbeute leicht hergestellt werden; Sdp. 125–126°; n_D^{20} 1.4080.

Hexaphenyldisilazan: Es wurden 59 g (0.2 Mol) Triphenylchlorsilan in siedender benzolischer Lösung mit trockenem gasförmigem NH₃ behandelt, das ausgefallene NH₄Cl (10 g; 95%) abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der viskose Rückstand von (C₆H₅)₃SiNH₂ 5 Stdn. auf 200–250° erhitzt und danach aus absol. Benzin umkristallisiert. Die nadelförmigen, weißen Kristalle des [(C₆H₅)₃Si]₂NH (22 g; 41%) stimmten im Schmp. mit 169–171° (N gef. 2.48, ber. 2.62) mit der Angabe von KRAUS²⁴⁾ (Schmp. 175°), der die Substanz aus (C₆H₅)₃SiH mit Na in flüss. NH₃ hergestellt hatte, überein. Bei der von W. Ss. Tschugunow²⁵⁾ als Hexaphenyldisilazan angesprochenen Substanz mit Schmp. 235–236°, gemäß $2(C_6H_5)_3SiF + 2LiNH_2 \rightarrow [(C_6H_5)_3Si]_2NH + 2LiF + NH_3$ dargestellt, muß es sich um eine andere Verbindung handeln; vielleicht um Tetraphenylsilan, Schmp. 233–235°. — Aus den Mutterlaugen unseres Hexaphenyldisilazans kristallisierten noch Si(C₆H₅)₄ und [(C₆H₅)₃Si]₂O.

Trimethylsilyl-triäthylsilyl-amin, Sdp.₈ 67–68°, n_D^{20} 1.4372; Darstellung siehe l. c.²¹⁾

Lithium-bis-trimethylsilyl-amid (I): In eine Phenyllithium-Lösung, aus 8.95 g frisch geschnittenen Li-Spänen (1.28 Mol) und 100 g Brombenzol in 250 ccm Äther bereitet, läßt man 92 g *Hexamethyldisilazan* rasch zutropfen, erhitzt 1 Stde. unter Rühren am Rückflußkühler, filtriert über Glaswolle oder ein feinmaschiges Sieb, um Lithiumreste zurückzuhalten, in einen Destillationskolben, dampft das Lösungsmittel ab und erhitzt dann im Ölpumpenvakuum. Bei 80–100° spaltet sich Äther ab, der in einer –78° kalten Falle aufgefangen werden kann (Ausb. ca. 90%). I destilliert bei 110–115° und 1 Torr und erstarrt in der gekühlten Vorlage in weißen, eisblumenartigen Kristallen, Schmp. 70–71°; Ausb. 78–80 g (81–83%). Die Belüftung der Apparatur nach Ende der Destillation sollte nur mit N₂ erfolgen, da der Destillationsrückstand selbstentzündlich ist und mit O₂ zur Explosion neigt, — er muß unter N₂ mit Alkohol vernichtet werden. I löst sich bei 30° zu 80 g in 55 g Xylol; beim langsamen Abkühlen dieser Lösung auf 10° kristallisieren bis zu 2 cm lange, sechseckige Prismen. Analyse vgl. Tab. 2.

Das *Ätherat II* bildet sich direkt aus I und Äther oder kann bei der Darstellung von I abgefangen werden, wenn man nach Abdampfen des Lösungsmittels Benzol zusetzt, vom LiBr abfiltriert, das Benzol wieder abdampft und die zurückbleibende Kristallmasse aus Äther umkristallisiert. Die farblosen, gut ausgebildeten Kristalle zersetzen sich oberhalb von 95° unter Ätherabgabe, i. Vak. bereits etwas früher.

Das *Dioxanat III* fällt aus einer gesättigten Lösung von I in Xylol mit Dioxan unter Wärmeentwicklung, löst sich aber im Überschuß wieder auf. Die nach Filtration und Einengen gebildeten Kristalle sind gut in Benzol, Dioxan und Äther löslich, verändern sich nicht merklich an der Luft und verkohlen beim Erhitzen ab 200°. Die Analysen (Tab. 2) sprechen sehr genau für die Zusammensetzung III b. Es muß noch geklärt werden, ob es sich hierbei vielleicht um ein zufälliges 1:1-Gemisch von I·1 C₄H₈O₂ und I·1/2 C₄H₈O₂ handelt.

Lithium-trimethylsilyl-triäthylsilyl-amid (IV), analog I aus 0.81 g Li, 9.2 g C₆H₅Br und 10.8 g *Trimethylsilyl-triäthylsilyl-amin*. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Aufnehmen in Benzol fiel kein LiBr aus; beim Erhitzen i. Vak. bei 100° verblieb im Kolben eine feste, weiße Masse von V und kein Gemisch von festem LiBr und flüssigem IV. Erhitzt man V

²²⁾ Vgl. Dissertat. H. NIEDERPRÜM, Techn. Hochschule Aachen 1960.

²³⁾ R. O. SAUER, J. Amer. chem. Soc. 66, 1707 [1944].

²⁴⁾ H. H. REYNOLDS, L. A. BIGELOW und C. A. KRAUS, J. Amer. chem. Soc. 51, 3067 [1929].

²⁵⁾ J. gen. Chem. U.S.S.R. 24, 867 [1954] (engl. Übersetzung); C. 1955, 11 199.

weiter auf 200° Badtemperatur, so destilliert IV bei 2 Torr und 162–164° ab (Ausb. 9.3 g; 84%). Die farblose, ölige Flüssigkeit erstarrt nicht bei Raumtemperatur, sie wird bei Luftzutritt langsam gelblich, schließlich braun und überzieht sich in Gegenwart von Feuchtigkeit augenblicklich mit einer weißen Haut (LiOH). Analyse siehe Tab. 2.

Lithium-bis-triphenylsilyl-amid-ätherat (VI): Es wurden 21.3 g *Hexaphenyldisilazan*, in 100 ccm Toluol gelöst, zu einer äther. *Phenyllithium*-Lösung aus 0.61 g Li + 6.9 g Brombenzol gegeben, 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, der Äther abdestilliert, die toluolische Lösung weitere 2 Stdn. erhitzt, vom LiBr abfiltriert (3.5 g; 90%), die Lösung eingeeengt, die ausfallenden, nadelförmigen weißen Kristalle unter N₂ abgenutscht, mit wenig Benzol gewaschen, getrocknet (Ausb. 19 g; 78%) und schließlich aus Benzol + Äther umkristallisiert. VI ist in kaltem Benzol unlöslich, zersetzt sich an der Luft nicht merklich und reagiert mit Säuren erst in der Wärme. Die Substanz schmilzt nicht bis 380°, doch treten ab 165° Sintern, ab 260° Tröpfchenbildung und Sublimation ein. Analyse siehe Tab. 2.

Natrium-bis-trimethylsilyl-amid (VII): In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit Abzugsleitung sowie Einleitungsrohr für Stickstoff werden 81 g *Hexamethyldisilazan* (0.55 Mol), 65 g einer 30-proz. benzolischen *Natriumamid*-Suspension und 150 ccm Benzol unter Rückfluß erhitzt, bis NaNH₂ in Lösung gegangen und die NH₃-Entwicklung beendet ist (4–5 Stdn.). Die Lösung kann so direkt für Synthesen mit VII weiterverwendet werden. Zur Reindarstellung von VII erhitzt man am besten mit einem 10-proz. Überschuß an Hexamethyldisilazan, destilliert dann — falls nötig, nach Filtration — das Lösungsmittel

Tab. 2. Analysen der Alkali-bis-silyl-amide und ihrer Additionsverbindungen

Lfd. Nr.	Summenformel Mol.-Gew.	C		H		N		Si		Me	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
I	C ₆ H ₁₈ NSi ₂ Li (Ber. 167.3, Gef. 332, 363)	43.07	42.91 43.15	10.84	10.81 10.90	8.37	8.21 8.18			4.15	4.04 4.07
II	C ₁₀ H ₂₈ NOSi ₂ Li (241.4)	49.75	47.26 47.60*)	11.69	11.40 11.50	5.80	5.84 6.02	23.25	22.54	2.88	2.88 2.97
III	C ₆ H ₁₈ NSi ₂ Li				10.08 10.51		5.97 6.05	24.25 24.05			3.01 2.99
IIIa	·1 Dioxan (255.4)	47.03		10.26		5.49	6.06	21.98		2.72	2.98
IIIb	·3/4 Dioxan (233.4)	46.31		10.37		6.00		24.07		2.97	
IIIc	·1/2 Dioxan (211.3)	45.47		10.44		6.63		26.56		3.28	
IV	C ₉ H ₂₄ NSi ₂ Li (209.4)	51.62	51.40 51.30	11.55	11.53 11.70	6.69	6.56 6.50			3.31	3.25 3.22
VI	C ₄₀ H ₄₀ NOSi ₂ Li (613.8)	78.26	76.85 76.73	6.57	6.30	2.28	2.30 2.21	9.15	8.98	1.13	1.13 1.18
VII	C ₆ H ₁₈ NSi ₂ Na (183.3)					7.64	7.75 7.80	30.62	29.98	12.52	12.72 12.71
VIII	C ₁₀ H ₂₈ NOSi ₂ Na (257.5)					5.44	5.37 5.35			8.93	9.11 9.17
IX	C ₁₀ H ₂₆ NOSi ₂ Na (255.5)					5.48	5.41 5.52	21.97	21.86 22.06	9.01	9.11 9.04
X	C ₈ H ₂₂ NOSi ₂ Na (227.4)					6.16	5.96 5.87	24.68	24.61 24.43	10.11	10.18 10.32
XI	C ₁₁ H ₂₃ N ₂ Si ₂ Na (262.4)					10.68	10.31 10.10	21.39	20.07	8.76	8.80 8.82
XII	C ₁₄ H ₃₄ NO ₄ Si ₂ K (375.6)					3.73	3.72 3.54			10.41	10.56 10.60

und den Überschuß an Hexamethyldisilazan i. Vak. unter Rühren ab und erhält VII als weißes, kristallines Pulver mit praktisch quantitativer Ausbeute.

VII destilliert bei raschem Erhitzen (Badtemperatur 220–250°) bei 170/2 Torr und kann auch an einen Kühlfinger sublimiert werden. Im geschlossenen Röhrchen tritt bei 140° Sintern und Aufblähen, bei 165–167° Schmelzen ein. Es läßt sich aus Benzol umkristallisieren (Löslichkeit bei 60° 10 g/100 ccm), ist leicht löslich in überschüssigem Äther, an der Luft erstaunlich beständig; mit Wasser erfolgt schnelle Zersetzung. Analyse siehe Tab. 2.

Das Ätherat VIII bildet sich beim Lösen von VII in wenig Äther (merkliche Wärmetönung) und Abdampfen des überschüssigen Lösungsmittels mit quantitativer Ausbeute. Die farblosen Kristalle sintern leicht oberhalb von 55° und schmelzen bei 72–74°. Sie spalten i. Vak. bei 100–150° den Kristalläther wieder ab (aus 22.5 g VIII → 5.3 g Äther = 82%).

Ebenso entsteht das Tetrahydrofuranat IX leicht mit quantitativer Ausbeute beim Einengen der Lösung von VII in Tetrahydrofuran. Es ist unbeständig: die farblos-kristalline Verbindung verfärbt sich bald bräunlich; beim Erhitzen tritt ab 40° Sintern, im Bereich 70–85° Schmelzen ein.

Das Dioxanat X fällt beim Versetzen der benzolischen Lösung von VII mit Dioxan in weißen Kristallen (70%) aus. Es ist schwer in Benzol, leicht in Dioxan löslich und verkohlt beim Erhitzen. Der Analyse nach (Tab. 2) hat eine Dioxanmolekel 2 Molekeln VII gebunden.

Das Pyridinaddukt XI bildet sich in quantitativer Ausbeute beim Versetzen der benzolischen Lösung von VII mit einem Überschuß von Pyridin, Eindampfen und Trocknen des Rückstandes im Ölpumpenvakuum bei 60° als gelblich-weiße, kristalline Masse, die an der Luft intensiv nach Pyridin riecht, oberhalb von 70° sintert und bei 150–160° unter Zersetzung zusammenschmilzt. Zur Gesamt-N-Bestimmung wurde mit H₂SO₄ gegen Methylorange titriert und davon der Na-Wert abgezogen: $(R_3Si)_2NNa \cdot NC_5H_5 + 3H_3O^{\oplus} \rightarrow (R_3Si)_2O + NH_4^{\oplus} + C_5H_5NH^{\oplus} + Na^{\oplus} + 2H_2O$.

Kalium-bis-trimethylsilyl-amid-bis-dioxanat (XII): Es wurden 4 g Kalium (0.1 Mol) in flüss. NH₃ aufgelöst und einige Stunden gerührt, dann auf Raumtemperatur gebracht, mit 19.3 g Hexamethyldisilazan in 100 ccm Benzol versetzt, einige Zeit unter Einleiten von gasförmigem NH₃, dann noch 4 Stdn. direkt unter Rückfluß erhitzt. Unter Braunfärbung der Lösung schieden sich langsam farblose Kristalle ab. Sie wurden mit 50 ccm Äther wieder in Lösung gebracht und unter N₂ von überschüssigem Kalium filtriert. Aus dem klaren, gelblichen Filtrat, das sich an der Luft sofort tiefbraun verfärbte, schieden sich nach Zusatz von 50 ccm Dioxan und Einengen 23 g (61%) an XII in gelblichen Kristallen ab, die an der Luft kurze Zeit haltbar sind, sich gut in Benzol, schlecht in Dioxan lösen und mit Wasser sofort zersetzen. Analyse siehe Tab. 2.

Tris-trimethylsilyl-amin²¹⁾, N[Si(CH₃)₃]₃, Sdp.₁₀ 73–75°, Sdp.₁₅ 83–85°, konnte aus ClSi(CH₃)₃ und äquimolaren Mengen an

- I im Einschlußrohr bei 100–120° (6 Stdn.)
- VII in benzolischer Lösung durch mehrstdg. Erhitzen unter Rückfluß
- XII in benzolischer Lösung durch 4stdg. Erhitzen unter Rückfluß gewonnen werden.

Die Ausbeuten an MeCl waren praktisch quantitativ, an destilliertem Tris-trimethylsilylamin größer als 80%.

Analytisches

C- und auch Si-Analysen der Verbindungen I–XII wurden durch SiC-Bildung beeinträchtigt. Die C, H-Bestimmung erfolgte in allen Fällen der Tab. 2 unter Zugabe von K₂Cr₂O₇, bis auf *), wobei Li₂CO₃ im Rückstand verblieb. Die C, H-Analysen versagten bisher bei den Dioxanaten und sämtlichen Natrium-Verbindungen der Tab. 2. Die Metallbestimmung wurde durch Abrauchen mit H₂SO₄/HNO₃ sowie H₂F₂ zu Me₂SO₄ durchgeführt.