

Leonhard Birkofer und Günter Schmidberg

Neue Synthese von Heptamethyldisilazan und *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyl-trifluoracetamid¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf²⁾

(Eingegangen am 27. August 1971)

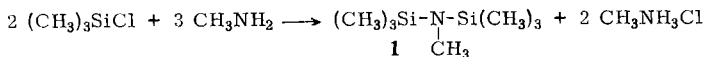
Heptamethyldisilazan (**1**) wurde durch Umsetzung von Methylamin mit Trimethylchlorsilan in *n*-Pentan in 85proz. Ausb. erhalten. Durch Einwirkung von Trifluoracetanhydrid auf **1** entstand in 95proz. Ausb. *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyl-trifluoracetamid (MSTFA) (**2**). **1** und **2** wurden massenspektrometrisch untersucht.

New Synthesis of Heptamethyldisilazane and *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide¹⁾

Heptamethyldisilazane (**1**) was obtained in 85% yield by the reaction of methylamine with trimethylchlorosilane using *n*-pentane as solvent. The reaction of trifluoroacetic anhydride with **1** gave *N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (MSTFA) (**2**) in 95% yield. **1** and **2** were investigated by mass spectrometry.

Von den bisher bekannten Silylierungsmitteln hat sich das *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyl-trifluoracetamid (MSTFA) (**2**)³⁾ speziell für gaschromatographische Untersuchungen als besonders günstig erwiesen. Es wird analog dem *N*-Methyl-*N*-trimethylsilylacetamid⁴⁾ durch Silylierung von *N*-Methyl-trifluoracetamid mit Trimethylchlorsilan in Anwesenheit von Triäthylamin als HCl-Acceptor erhalten.

Wir fanden, daß sich **2** unter Umgehung des nicht im Handel erhältlichen *N*-Methyl-trifluoracetamids bequem über Heptamethyldisilazan (**1**) gewinnen läßt. **1** konnten wir bereits früher⁵⁾ aus Methylamin und *N*-Methyl-*N*-trimethylsilylacetamid in 90proz. Ausb. gewinnen, während nach Sauer und Hasek⁶⁾ **1** aus Methyl-trimethylsilylamin und Trimethylchlorsilan nur in 61proz. Ausb. und bei der Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit flüssigem Methylamin sogar nur in etwa 8proz. Ausb. entsteht. Beim Einleiten von Methylamin in eine ätherische Lösung von Trimethylchlorsilan war **1** nicht isolierbar⁶⁾; es wurde lediglich Methyl-trimethylsilylamin gebildet. Nach unseren Befunden ließ sich **1** jedoch bei der Umsetzung von Methylamin mit Trimethylchlorsilan in *n*-Pentan in 85proz. Ausb. gewinnen.



¹⁾ XLVI. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; XLV. Mitteil.: L. Birkofer und M. Franz, Chem. Ber. 104, 3062 (1971).

²⁾ Anschrift: 4 Düsseldorf, Ulenbergstraße 127/129.

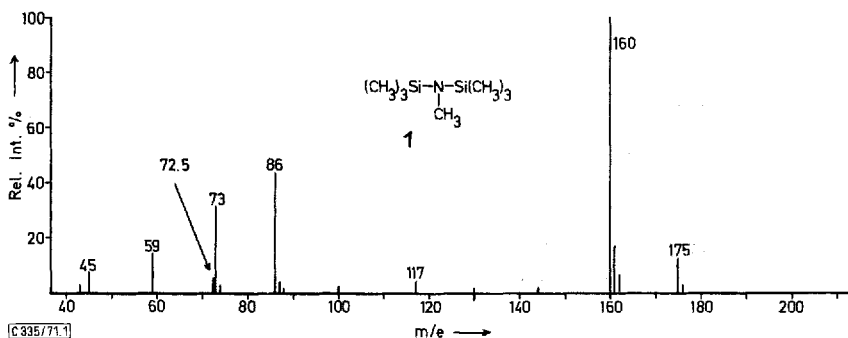
³⁾ M. Donike, J. Chromatogr. [Amsterdam] 42, 103 (1969).

⁴⁾ L. Birkofer und M. Donike, J. Chromatogr. [Amsterdam] 26, 270 (1967).

⁵⁾ L. Birkofer und D. Brokmeier, Tetrahedron Letters [London] 1968, 1325.

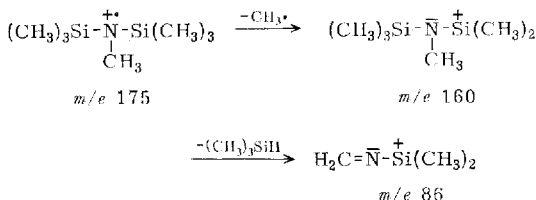
⁶⁾ R. O. Sauer und R. H. Hasek, J. Amer. chem. Soc. 68, 241 (1946).

Die Identifizierung der gaschromatographisch abgetrennten Substanz erfolgte mit Hilfe eines gekoppelten Massenspektrometers, wobei sich für **1** das Massenspektrum in Abbild. 1 ergab.



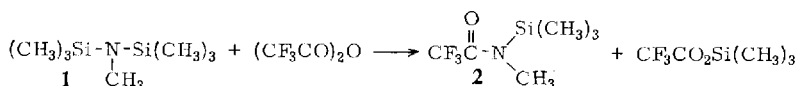
Abbild. 1. Massenspektrum von Heptamethyldisilazan (**1**) bei 70 eV

Aus dem Molekül-Ion bei m/e 175 entsteht durch Abspaltung eines Methyl-Radikals der Basispeak bei m/e 160. Dieses Ion zerfällt zum Teil weiter unter Abspaltung von Trimethylsilan zu m/e 86, was durch den metastabilen Peak $m^* = 46.2$ belegt wird.

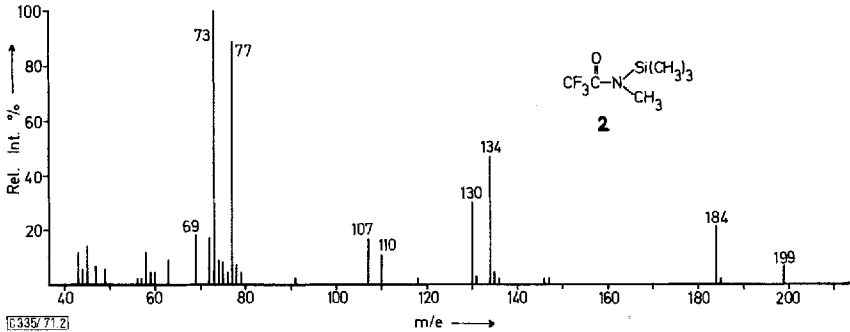


Die Bruchstücke bei m/e 73, 59 und 45 entsprechen den Ionen $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}^+$ und $\text{CH}_3\text{SiH}_2^+$. Sie sind charakteristisch für Trimethylsilyl-Verbindungen. Typisch für Verbindungen mit mehr als einer Trimethylsilylgruppe ist das Auftreten eines doppelt geladenen Ions $(\text{M}-2\text{CH}_3)^{2+}$, das im vorliegenden Spektrum bei der Massenzahl 72.5 erscheint.

Während man im allgemeinen zur Synthese von *N*-silylierten Säureamiden das jeweilige Amid silyliert, gewannen wir das *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyl-trifluoracetamid (**2**) in 95proz. Ausb. durch Trifluoracetylierung des Heptamethyldisilazans (**1**) mit Trifluoracetanhydrid.

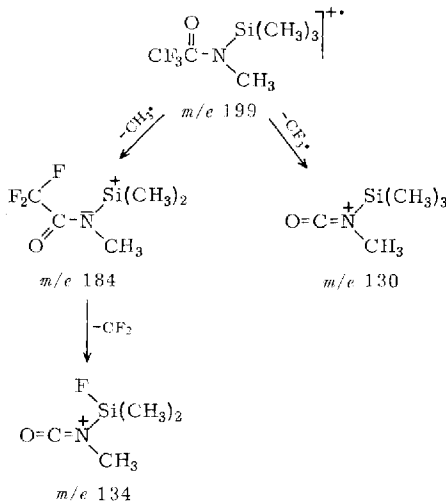


Das entstandene **2** wurde wiederum mit Hilfe einer Kombination aus Gaschromatograph und Massenspektrometer identifiziert.



Abbild. 2. Massenspektrum von *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyl-trifluoracetamid (2) bei 70 eV

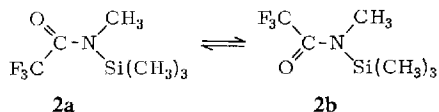
Bei m/e 199 erscheint das Molekül-Ion, das entweder unter Abspaltung eines Methyl-Radikals zu m/e 184 und weiter unter Abgabe von Difluorcarben zu m/e 134 zerfällt oder $\text{CF}_3\cdot$ abspaltet und das Ion m/e 130 bildet.



Im unteren Massenbereich treten neben den für Trimethylsilyl-Verbindungen charakteristischen Ionen bei m/e 73, 59 und 45 noch jeweils um 4 Masseneinheiten höhere Bruchstücke (m/e 77, 63 und 49) auf. Sie entstehen durch Wanderung eines Fluoratoms zum Silicium und besitzen die Zusammensetzungen $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}^+$, $(\text{CH}_3)\text{HSiF}^+$ und H_2SiF^+ . Die Trifluoroacetylgruppe bildet kein stabiles Ion, sondern zerfällt unter CO-Abspaltung zum CF_3^+ -Ion mit der Massenzahl 69.

Das NMR-Spektrum von 2 ist insofern bemerkenswert, als die *N*-Methylgruppe nicht als Singulett, sondern als Sextett erscheint, welches jedoch bei 78° zu einem Quartett zusammenschmilzt. Die Entstehung eines Quartetts läßt sich durch eine „long-range“-Kopplung mit den Fluoratomen der CF_3 -Gruppe erklären. Das unter Normalbedingungen beobachtete Sextett kommt somit durch Überlagerung zweier

Quartetts zustande; denn die freie Drehbarkeit um die Stickstoff-Carbonyl-Bindung ist bei Amiden eingeschränkt, so daß bei Raumtemperatur zwei Konformationen **2a** und **b** auftreten.



Beschreibung der Versuche

Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Massenspektrometer CH 5 der Firma Varian MAT GmbH, Bremen, gekoppelt mit einem Gaschromatographen der Firma Hewlett & Packard, Modell 5750.

Heptamethyldisilazan (**1**): In eine Lösung von 217 g (2 Mol) *Trimethylchlorosilan* in 600 ccm trockenem Pentan wird unter kräftigem Rühren langsam *Methylamin* eingeleitet, wobei sich das Reaktionsgemisch schwach erwärmt. Nach etwa 3 Std. ist die Aufnahme von Methylamin beendet. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit Pentan ausgewaschen und anschließend in 300 ccm Eiswasser gelöst. Die sich dabei abscheidende organische Phase wird abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet, mit dem zuvor erhaltenen Filtrat vereinigt und über eine 40 cm lange beheizte Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausb. 140–150 g (80–85%), Sdp.₇₆₀ 150° (Lit.⁵⁾: Sdp.₇₆₀ 148°, n_D^{20} 1.4222 (Lit.⁵⁾: n_D^{20} 1.4222).

NMR (in CCl_4): *N*-Methyl τ 7.53 (s), *Si*-Methyl 9.92 (s), Verhältnis 1 : 6.

N-Methyl-*N*-trimethylsilyl-trifluoroacetamid (**2**): Zu 175 g (1 Mol) *Heptamethyldisilazan* (**1**) werden bei Raumtemp. unter Rühren langsam 221 g (1.05 Mol) *Trifluoressigsäureanhydrid* getropft. Anschließend wird über eine 40 cm lange beheizte Füllkörperkolonne destilliert. Ausb. 190 g (95%), Sdp.₇₆₀ 131.5°.

NMR (in CCl_4): *N*-Methyl τ 7.01 und 7.06 (je ein Quartett), $J_{\text{H}-\text{F}} = 1.43$ Hz, *Si*-Methyl 9.70 (s), Verhältnis 1 : 3.

[335/71]