

Leonhard Birkofer und Manfred Franz

Trimethylsilylnitrat¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf²⁾

(Eingegangen am 11. Oktober 1971)

3(5).4-Bis-trimethylsilyl-pyrazol liefert mit konz. Salpetersäure bzw. Chlorwasserstoffgas 3(5).4-Bis-trimethylsilyl-pyrazolium-nitrat (**1**) bzw. -chlorid (**2**). — Die Thermolyse von **1** ergibt in 99proz. Ausbeute das bisher noch unbekannte reine Trimethylsilylnitrat (**4**). In analoger Weise bildet sich aus **2** Trimethylchlorsilan (**5**). Als weiteres Reaktionsprodukt entsteht in beiden Fällen 3(5)-Trimethylsilyl-pyrazol (**3**).

Trimethylsilyl Nitrate¹⁾

The reaction of 3(5).4-bis(trimethylsilyl)pyrazole with concentrated nitric acid or hydrogen chloride yields 3(5).4-bis(trimethylsilyl)pyrazolium nitrate (**1**) or chloride (**2**), respectively. Thermolysis of **1** leads to the hitherto unknown pure trimethylsilyl nitrate (**4**) in 99% yield. Trimethylchlorosilane (**5**) is formed in analogous manner from **2**. 3(5)-(Trimethylsilyl)pyrazole (**3**) is formed as an additional product in both cases.

Die Isolierung freier Silylnitrate gelang bisher noch nicht, lediglich ein Pyridin-Addukt von Siliciumtetranitrat konnte gefaßt werden³⁾. Die Existenz des Trimethylsilylnitrats (**4**), das nach Schmidt und Schmidbaur aus Silbernitrat und Trimethylchlorsilan in Tetrahydrofuran entstehen soll⁴⁾, ließ sich dagegen nicht beweisen. Beattie und Leigh³⁾ waren nicht in der Lage, diese Darstellung zu reproduzieren.

In Weiterführung unserer Arbeiten über C-Silylpyrazole⁵⁾ fanden wir, daß sich 3(5).4-Bis-trimethylsilyl-pyrazol⁵⁾ mit konz. Salpetersäure bzw. Chlorwasserstoffgas zu 3(5).4-Bis-trimethylsilyl-pyrazolium-nitrat (**1**) bzw. -chlorid (**2**) umsetzen läßt. Die Thermolyse von **1** ergibt in 99proz. Ausbeute analysenreines Trimethylsilylnitrat (**4**) und 3(5)-Trimethylsilyl-pyrazol (**3**)⁶⁾. Analog erhält man bei der Thermolyse von **2** quantitativ Trimethylchlorsilan (**5**) und ebenfalls **3**. **3** und **4** bzw. **5** lassen sich leicht destillativ trennen.

¹⁾ XLVIII. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; XLVII. Mitteil.: L. Birkofer und D. Prüstel, J. organomet. Chem. **32**, C 75 (1971).

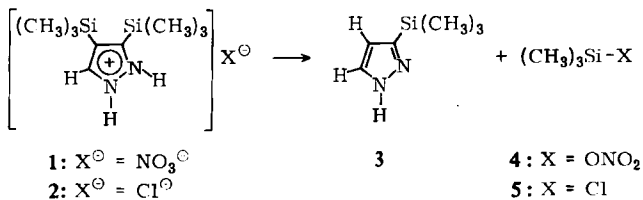
²⁾ Anschrift: 4 Düsseldorf, Ulenbergstraße 127/129.

³⁾ J. R. Beattie und G. J. Leigh, J. chem. Soc. [London] **1961**, 4249.

⁴⁾ M. Schmidt und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **71**, 220 (1959).

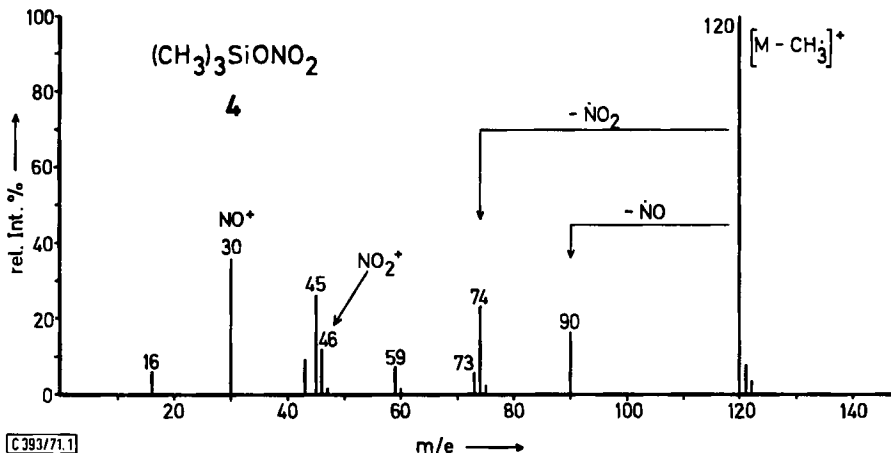
⁵⁾ L. Birkofer und M. Franz, Chem. Ber. **100**, 2681 (1967); **104**, 3062 (1971).

⁶⁾ Über die Herstellung von **3** aus 3(5).4-Bis-trimethylsilyl-pyrazol und konz. Schwefelsäure wird demnächst hier berichtet.



Im NMR-Spektrum weist **4** ein scharfes Signal bei τ 9.85 auf. Eine gaschromatographische Reinheitsprüfung ist nicht möglich, da sich **4** unter dem katalytischen Einfluß des Kanülenmaterials der Injektionsspritze weitgehend zersetzt.

Durch Kopplung des Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer gelang jedoch der eindeutige Strukturbeweis von **4** (Abbild.).



Abbild. 70-eV-Massenspektrum von Trimethylsilylnitrat (**4**)

In Übereinstimmung mit den Massenspektren von Salpetersäure-alkylestern und Trimethylsilylestern tritt ein Molekül-Ion (MZ 135) nicht auf⁷⁾. Der Peak höchster Massenzahl wird vielmehr durch das bei Trimethylsilyl-Verbindungen stets sehr intensive $(\text{M} - \text{CH}_3)^+$ -Ion gebildet. Die Isotopenverteilung dieses Ions stimmt mit den für die Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_3\text{Si}$ berechneten Werten überein.

	I_{120}	I_{121}	I_{122}
Ber.	100.0	7.9	4.1
Gef.	100	8	4

Auf eine Trimethylsilylgruppe weisen ferner die Bruchstücke bei m/e 73 ($\text{Si(CH}_3)_3^+$), m/e 59 ($\text{HSi(CH}_3)_2^+$) und m/e 45 ($\text{H}_2\text{SiCH}_3^+$) hin. Das Strukturelement $-\text{ONO}_2$

⁷⁾ J. H. Beynon, R. A. Saunders und A. E. Williams, The Mass Spectra of Organic Molecules, S. 344 und 424, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London und New York 1968.

zeigt sich in der Abspaltung von NO und NO₂ aus dem Basispeak unter Bildung der Ionen *m/e* 90 (C₂H₆O₂Si) bzw. *m/e* 74 (C₂H₆OSi) und liefert die Bruchstücke NO₂⁺ (*m/e* 46) und NO⁺ (*m/e* 30).

4 ist eine farblose, an der Luft stark rauchende, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die im Kältebad von -65° zu einer farblosen Festsubstanz erstarrt. Bei Raumtemperatur zersetzt sie sich langsam unter Entwicklung nitroser Gase und Bildung von Hexamethyldisiloxan, das ebenfalls massenspektrometrisch (Basispeak M - CH₃⁺ bei *m/e* 147)⁸⁾ identifiziert wurde. Diese Siloxanbildung ist auch im NMR-Spektrum durch ein Signal bei τ 9.94 zu erkennen.

Dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*, danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Herrn Dipl.-Chem. *G. Schmidtberg* sei herzlich für die Aufnahme und Diskussion des Massenspektrums, Herrn Dipl.-Chem. *R. Stilke* für die Aufnahme des NMR-Spektrums gedankt.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. NMR-Spektrum: Varian A-60-A, innerer Standard Tetramethylsilan (τ 10.0). Massenspektrum: Gerät CH 5 der Firma Varian MAT, Bremen, gekoppelt mit einem Gaschromatographen der Firma Hewlett u. Packard, Modell 5750. Gaschromatographische Trennung: Glassäule 6 ft. × 1/16 in. (innerer Durchmesser) mit 4% Siliconummi OV-1 auf Chromosorb W-AW/DMCS, Ofentemp. 20°, Temp. des Einspritzblocks 70°.

3(5).4-Bis-trimethylsilyl-pyrazolium-nitrat (1): 8.50 g (40 mMol) *3(5).4-Bis-trimethylsilyl-pyrazol*⁵⁾ werden portionsweise in 100 ccm konz. *Salpetersäure* (*d*₄²⁰ 1.39), die keine nitrosen Gase enthalten soll, bei 20–25° gelöst und die klare, farblose Lösung in 300 ccm Wasser gegeben, wobei sich sofort **1** als voluminöser, farbloser Niederschlag abscheidet. Man kühlt auf 5°, saugt den Niederschlag rasch ab, wäscht mit wenig Eiswasser und trocknet über P₄O₁₀ i. Vak.; Ausb. 10.85 g (98.5%), feine verfilzte, farblose Nadeln (absol. Pentan) vom Schmp. 93–94° (Zers.).

C₉H₂₁N₂Si₂]NO₃ (275.5) Ber. C 39.24 H 7.68 N 15.26 Gef. C 39.18 H 7.66 N 15.26

3(5).4-Bis-trimethylsilyl-pyrazolium-chlorid (2): In eine Lösung von 8.50 g (40 mMol) *3(5).4-Bis-trimethylsilyl-pyrazol*⁵⁾ in 400 ccm absol. Pentan wird mit konz. Schwefelsäure gut getrocknetes *Chlorwasserstoffgas* eingeleitet, bis sich der sofort entstandene voluminöse Niederschlag aufzulösen beginnt. Dann engt man die Suspension i. Vak. (35° Badtemp.) auf ca. 200 ccm ein, versetzt mit dem gleichen Volumen absol. Pentan und kühlt auf 0°. Ausb. 9.96 g (100%) feine, farblose, verfilzte Nadeln (absol. Pentan) vom Schmp. 118–120° (Zers.).

C₉H₂₁N₂Si₂]Cl (248.9) Ber. C 43.43 H 8.50 N 11.26 Gef. C 43.61 H 8.52 N 11.27

Trimethylsilylnitrat (4): 5.51 g (20 mMol) **1** werden in einem Kölbchen, das mit einer Destillationsapparatur nach *Zinke* verbunden ist, bei 80 Torr auf 100° erhitzt, wobei aus der farblosen Schmelze sofort bei Sdp.₈₀ 56–58° **4** als farblose, klare, an der Luft rauchende Flüssigkeit abdestilliert, die in der auf -65° gekühlten Vorlage zu einer farblosen Festsubstanz erstarrt. Ausb. 2.68 g (99%), *n*_D²⁰ 1.4062.

C₃H₉NO₃Si (135.2) Ber. C 26.65 H 6.71 N 10.36 Si 20.78
Gef. C 26.66 H 6.82 N 10.45 Si 20.66

⁸⁾ *A. G. Sharkey, R. A. Friedel und S. H. Langer, Analytic. Chem.* **29**, 770 (1957).

Der Destillationsrückstand besteht aus reinem 3(5)-Trimethylsilyl-pyrazol (**3**), Sdp.₁₄ 113–114°, Schmp. 79–80° (Pentan), Ausb. 2.60 g (92.9%). Der Misch-Schmp. mit authent. **3**⁶⁾ ist nicht erniedrigt.

Trimethylchlorsilan (**5**): 4.98 g (20 mMol) **2** werden in einem Kölbchen, das über eine Destillationsapparatur nach *Zinke* mit einer auf 0° gekühlten Vorlage verbunden ist, auf 120° erhitzt, worauf sofort unter Schäumen Zersetzung erfolgt und der größte Teil von **5** rasch abdestilliert. Restliches **5** geht bei kurzem Erhitzen auf 180° Badtemp. über. Sdp.₇₆₀ 57–58° (Lit.⁹⁾: 57°), Ausb. 2.12 g (97.7%). Die IR-Spektren von **5** und authent. Material stimmen überein. Der Destillationsrückstand besteht aus reinem **3**: Sdp.₁₄ 113–114°, Ausb. 2.65 g (94.4%), Schmp. 79–80° (Pentan). Der Misch-Schmp. mit authent. Material⁶⁾ ist nicht erniedrigt.

⁹⁾ A. D. Petrov, B. F. Mironov, V. A. Ponomarenko und E. A. Chernyshev, Synthesis of Organosilicon Monomers, S. 58, Heywood & Company Ltd., London 1964.