

Darstellung und Struktur von trimethylsilyl- und trifluoracetyl-substituiertem Ammoniak und Hydroxylamin

Werner Lidy und Wolfgang Sundermeyer*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

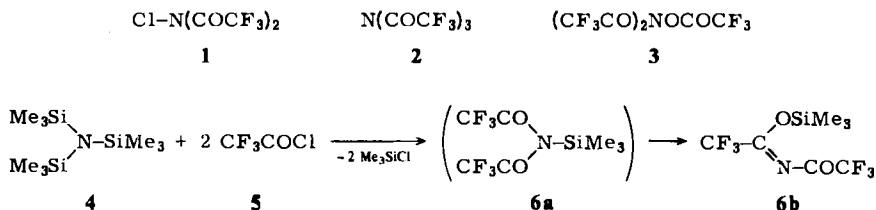
Eingegangen am 2. Dezember 1975

Aus Tris(trimethylsilyl)amin (4), *N*-Chlorbis(trimethylsilyl)amin und Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin (8) werden bei der Reaktion mit Trifluoracetylchlorid (5) nicht die erwarteten Verbindungen 6a, 7a, 9a und 10a, sondern die durch ^{29}Si -NMR-Spektroskopie feststellbaren Imidesterformen 2,2,2-Trifluor-*N*-(trifluoracetyl)acetimidensäure-trimethylsilylester (6b), *N*-Chlor-2,2,2-trifluoracetimidensäure-trimethylsilylester (7b), 2,2,2-Trifluor-*N*-(trimethylsilyloxy)acetimidensäure-trimethylsilylester (9b) und 2,2,2-Trifluor-*N*-(trifluoroacetoxy)acetimidensäure-trimethylsilylester (10b) erhalten.

Preparation and Structure of Trimethylsilyl- and Trifluoroacetyl-substituted Ammonia and Hydroxylamine

Tris(trimethylsilyl)amine (4), *N*-chlorobis(trimethylsilyl)-amine, and tris(trimethylsilyl)hydroxylamine (8) react with trifluoroacetyl chloride (5) not to yield the expected compounds 6a, 7a, 9a, and 10a, but to form the imidic acid structures of trimethylsilyl 2,2,2-trifluoro-*N*-(trifluoroacetyl)acetimidate (6b), *N*-chloro-2,2,2-trifluoroacetimidate (7b), 2,2,2-trifluoro-*N*-(trimethylsilyloxy)acetimidate (9b), and 2,2,2-trifluoro-*N*-(trifluoroacetoxy)acetimidate (10b), respectively, proved by ^{29}Si n.m.r. spectroscopy.

Die bekannte Methode der Spaltung von Silicium-Stickstoff-Bindungen mit Elementhalogeniden zur Synthese von Element-Stickstoff-Verbindungen¹⁾ wollten wir zur Darstellung von *N*-Chlorbis(trifluoracetyl)amin (1), Tris(trifluoracetyl)amin (2) und Tris(trifluoracetyl)hydroxylamin (3) benutzen, welche bisher noch nicht erhalten werden konnten²⁾.

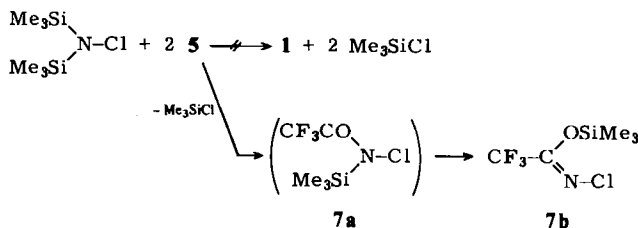


¹⁾ O. J. Scherer, *Organomet. Chem. Rev., Sect. A* **3**, 281 (1968).

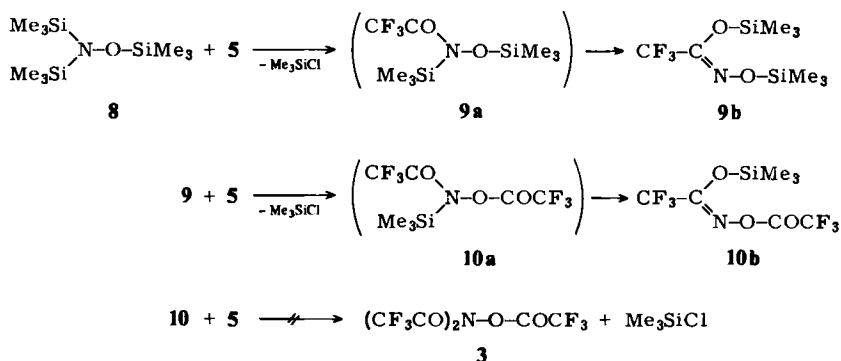
²⁾ J. A. Young, W. S. Durrell und R. D. Dresdner, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2105 (1962).

Bei der Reaktion von Tris(trimethylsilyl)amin (**4**)³⁾ mit Trifluoracetylchlorid (**5**) konnten wir jedoch gemäß Analyse und quantitativer Erfassung der Nebenprodukte nur eine zweifache Substitution erreichen.

Weder durch Umsetzung von **6** mit einem Überschuß an **5** konnten wir **2** erhalten, noch ließ sich die verbliebene Trimethylsilylgruppe mit Chlor zu **1** abspalten⁴⁾. Selbst der Versuch, **1** aus *N*-Chlorbis(trimethylsilyl)amin⁵⁾ und **5** darzustellen, mißlang, und wir erhielten stattdessen als neue Verbindung nur das einfach substituierte Produkt **7**. Auch hier war durch einen Überschuß an **5** eine weitere Si-N-Spaltung nicht zu erreichen.



Ähnlich lagen die Verhältnisse bei der Reaktion von Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin (**8**)⁶⁾ mit **5**. Wir konnten als bisher unbekannte Verbindungen zwar das einfach (**9**) bzw. zweifach (**10**) trifluoracetyl-substituierte Produkt erhalten, doch war auch hier eine dreifache Substitution zu **3** nicht zu erreichen.



Da aus der Literatur⁷⁾ bekannt ist, daß sich einige *N*-Acyl-trimethylsilylamine zur Imidester-Form (zumeist nur im Gleichgewicht) umlagern, mußten wir annehmen, daß der überraschende Mangel an Reaktivität der erwarteten Verbindungen **6a**, **7a** und **10a** ebenfalls auf der Umlagerung der Trimethylsilylgruppe zum Carbonyl-Sauerstoff beruht. Für die Verbindung **6** konnte dies allein an Hand des ¹⁹F-NMR-Spektrums zugunsten der Struktur **6b** entschieden werden. Es treten im Temperaturbereich - 100

³⁾ J. Goubeau und J. Jiménez-Barberá, Z. Anorg. Allg. Chem. **303**, 217 (1960).

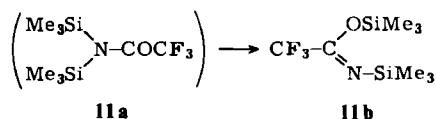
⁴⁾ Vgl. K. Seppelt und W. Sundermeyer, Naturwissenschaften **5**, 282 (1969).

⁵⁾ N. Wiberg und F. Raschig, Angew. Chem. **76**, 614 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 657 (1964).

⁶⁾ K. Witke, P. Reich und H. Kriegsmann, J. Organomet. Chem. **15**, 37 (1968).

⁷⁾ M. Fukui, K. Itoh und Y. Ishii, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** **9**, 1043 (1972).

bis +150°C zwei Quadrupletts mit einer Kopplungskonstanten von 1.47 Hz und der ungewöhnlichen Kopplung über sechs Bindungen hinweg auf. Ein zusätzliches Singulett wird nicht beobachtet. Ähnlich konnte auch beim *N,N*-Bis(trimethylsilyl)trifluoacetamid (11a) die umgelagerte Imidester-Form 11b aus der Kopplung der Protonen mit den Fluor-Atomen aus den ¹⁹F-NMR-Spektren wahrscheinlich gemacht werden⁸⁾. Wir stellten 11b auf einem zweiten Wege direkt aus 5 und *N*-Natriohexamethylidisilazan dar.



Tab.: ²⁹Si-NMR-Spektren von trimethylsilyl- und trifluoacetylsubstituiertem Ammoniak und Hydroxylamin (ohne Lösungsmittel, TMS int. Standard)

Verbindung	²⁹ Si-NMR (ppm)		
	Si-N	Si-O	
6b		37	
7b		33	
8	7.2	29.8	(2:1)
9b		29.5/27.3	(1:1)
10b		36	
11b	-2.6	24.6	(1:1)

Bei den Verbindungen 7, 9 und 10 war mit Hilfe der ¹H- bzw. ¹⁹F-NMR-Spektren im Temperaturbereich von -100 bis +150°C keine Entscheidung über die Struktur zu treffen. Die ²⁹Si-NMR-Spektren sollten jedoch eine Unterscheidung zwischen Si-N- und Si-O-Bindungen ermöglichen, obgleich die Zuordnungen in einem kleinen Überschneidungsbereich unsicher sind^{9, 10)} (Si-N: 1.4 bis 8.2 ppm; Si-O: 1 bis 45 ppm). In der Tabelle sind die Daten zusammengefaßt. Als Vergleichssubstanz wurde 8 mitvermessen, bei dem die unterschiedliche Lage der ²⁹Si-Signale sehr deutlich ist. Aus der Größe der chemischen Verschiebung darf im Vergleich mit den gesicherten Strukturen 6b und 8 ebenfalls auf das Vorliegen der Imidester-Form 7b, 9b und 10b geschlossen werden. Darüber hinaus erhärtet unsere ²⁹Si-NMR-Messung den früheren Strukturvorschlag⁸⁾ zugunsten von 11b.

Herrn Dr. R. Geist verdanken wir die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren, Herrn Dipl.-Phys. W. Hackbusch die mühevollen Aufnahme der ²⁹Si-NMR-Spektren. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie stellten Sachmittel, die BASF AG und die Bayer AG Chemikalien dankenswerterweise zur Verfügung.

⁸⁾ S. P. von Halasz und O. Glemser, Chem. Ber. 103, 553 (1970).

⁹⁾ H. C. Marsmann, Chem.-Ztg. 97, 128 (1973).

¹⁰⁾ H. Janske und G. Engelhard, Z. Chem. 13, 435 (1973).

Experimenteller Teil

¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren: C-60 HL, Japan Electron Optics Laboratories Co. Ltd., interner Standard TMS bzw. CFC1₃. – ²⁹Si-NMR-Spektren: Bruker NMR Pulse Spectrometer SXP 4 100/15. – Massenspektren: CH 7 Varian MAT. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

Trifluoracetylchlorid (**5**) wurde nach l. c.¹¹⁾ hergestellt. Das Rohprodukt mußte, zur Abtrennung des mitentstandenen Chlorwasserstoffs, in einer Tieftemperatur-Destillationsapparatur mehrere Stunden unter Rückfluß gehalten werden. **5** muß HCl-frei sein, da die sonst mitentstehenden NH-Produkte sehr leicht flüchtig sind und stören.

2,2,2-Trifluor-N-(trifluoracetyl)acetimidsäure-trimethylsilylester (**6b**): 15 g (0.1 mol + Überschub) **5** und 23.3 g (0.1 mol) N(SiMe₃)₃³⁾ wurden in einem Fingerautoklaven zusammenkondensiert und solange auf 170°C erhitzt, bis die CO-Bande im IR-Gas-Spektrum verschwunden war. Das Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert. Ausb. 78%; Sdp. 37.5°C/14 Torr.

IR (Film): 2963 s, 1820 m, 1750 sst, 1710 sst, 1525 m, 1410 sst, 1330 m, 1262 st, 1210 sst, 1165 sst, 1095 sst, 883 sst, 850 sst, 798 s, 780 m, 765 m, 727 st, 708 s, 663 m, 520 s. – MS (70 eV): *m/e* = 266 (20.6%, M – CH₃), 216 (9.0, Me₂SiOCF₂COCF₃), 212 (19.8, Me₃SiOCCF₃NCO), 170 (1.6, Me₃SiOCCF₃), 140 (9.0, MeSiOCCF₃), 120 (5.7, Me₃SiOCF), 77 (100, Me₂SiF), 73 (77.6, Me₃Si), 69 (31.4, CF₃). – ¹H-NMR: δ = 0.42 ppm. – ¹⁹F-NMR: δ = 72.59 ppm (q), 76.91 (q, *J* = 1.47 Hz).

C₇H₉F₆NO₂Si (281.2) Ber. C 29.90 H 3.23 Gef. C 29.95 H 3.17

N-Chlor-2,2,2-trifluoracetimidsäure-trimethylsilylester (**7b**): 19.5 g (0.1 mol) *N*-Chlorbis(trimethylsilyl)amin⁵⁾ und 13.2 g (0.1 mol) **5** wurden in einem Fingerautoklaven zusammenkondensiert und nach dem Auftauen noch 1 h gerührt. Die Destillation ergab das reine Produkt, Ausb. 68%. – Sdp. 30°C/12 Torr.

IR (Film): 2960 m, 1640 sst, 1370 sst, 1260 sst, 1220 sst, 1160 sst, 910 st, 855 sst, 770 st, 735 s, 696 sst, 650 sst, 600 m, 545 m. – MS (70 eV): *m/e* = 204 (54%, Me₂SiOCCF₃NCl), 154 (14.2, Me₂SiOCF₂NCl), 143 (44.2, Me₂SiOCF₃), 140 (5.7, MeSiOCCF₃), 138 (8.5, Me₂SiNClCF), 93 (14.2, Me₂SiCl), 77 (100.0, Me₂SiF), 73 (45.7, Me₃Si), 69 (11.4, CF₃). – ¹H-NMR: δ = 0.41 ppm (s). – ¹⁹F-NMR: δ = 72.32 ppm (s).

C₃H₉ClF₃NOSi (219.7) Ber. C 27.34 H 4.13 Gef. C 27.29 H 4.25

2,2,2-Trifluor-N-(trimethylsilyloxy)acetimidsäure-trimethylsilylester (**9b**): 24.9 g (0.1 mol) **8**⁶⁾ und 13.2 g (0.1 mol) **5** wurden in einem Fingerautoklaven zusammenkondensiert und nach dem Auftauen noch ¼ h gerührt. Destillation i. Vak., Ausb. 78%; Sdp. 51°C/12 Torr.

IR (Film): 2960 m, 2900 s, 1650 sst, 1395 st, 1263 st, 1253 sst, 1215 sst, 1160 sst, 1145 sst, 975 sst, 960 sst, 850 sst, 753 st, 720 s, 690 s, 675 s. – MS (70 eV): *m/e* = 273 (5.6%, M⁺), 258 (22.5, M – CH₃), 166 (100, Me₂SiOCCF₂NO), 147 (16.9, Me₂SiOSiMe₃), 133 (3.2, Me₂SiOCCOCCF), 115 (2.4, Me₃SiNCO), 100 (4.8, Me₂SiNCO), 86 (6.4, Me₂SiOC), 77 (17.7, Me₂SiF), 73 (78.2, Me₃Si), 59 (6.4, Me₂SiH), 45 (19.3, MeSiH₂). – ¹H-NMR: δ = 0.29 ppm (s), 0.24 (s). – ¹⁹F-NMR: δ = 73.53 ppm (s).

C₈H₁₈F₃NO₂Si₂ (273.4) Ber. C 35.15 H 6.64 Gef. C 35.10 H 6.62

2,2,2-Trifluor-N-(trifluoroacetoxy)acetimidsäure-trimethylsilylester (**10b**): 24.9 g (0.1 mol) **8** und 26.4 g (0.2 mol) **5** wurden in einem Fingerautoklaven zusammenkondensiert und nach dem Auf-

¹¹⁾ *Badische Anilin- u. Sodafabrik* (Erf. R. Platz und C. Palm), D. B. P. 1285999 (2. Jan. 1969) [C. A. 70, 67663 g (1969)].

tauen noch 1 h auf 70°C erwärmt. Nach Vakuumdestillation Ausb. 45%; Sdp. 63°C/20 Torr.

IR (Film): 2963 s, 1825 sst, 1662 sst, 1485 s, 1405 st, 1330 st, 1260 sst, 1225 sst, 1175 sst, 1105 sst, 1035 m, 985 m, 950 s, 905 st, 855 sst, 835 sst, 760 st, 730 st, 660 st, 520 m, 455 m, – MS (70 eV): $m/e = 282$ (20.2%, M – CH₃), 232 (7.4, CF₃COONSiMe₂COF), 186 (2.1, Me₃SiOCOCF₃), 171 (6.3, Me₂SiOCOCF₃), 166 (2.1, Me₂SiONCOCF₂), 147 (21.2, Me₂SiOSiMe₃), 121 (14.8, Me₂SiOCOF), 93 (27.6, Me₂SiCl), 77 (100, Me₂SiF), 73 (59.5, Me₃Si), 69 (19.1, CF₃). – ¹H-NMR: δ = 0.40 ppm (s). – ¹⁹F-NMR: δ = 73.25 ppm (s), 74.10 (s).

C₇H₉F₆NO₃Si (297.2) Ber. C 28.29 H 3.05 Gef. C 28.29 H 3.13

2,2,2-Trifluor-N-(trimethylsilyl)acetimidensäure-trimethylsilylester (**11b**): 18.3 g (0.1 mol) Na – N(SiMe₃)₂³⁾ in 150 ml Diäthyläther wurden mit 13.2 g (0.1 mol) **5** gasförmig oder aus gekühltem Tropftrichter bei –40°C versetzt. Nach dem Auftauen wurde noch $\frac{1}{2}$ h gerührt und anschließend ausgefälltes NaCl abzentrifugiert. Ausb. 84%. Die Daten der Verbindung stimmen mit l. c.⁸⁾ überein.

[526/75]