

## N-HALOGEN-SILYLAMINE II\*. ZUR DARSTELLUNG VON N-HALOGEN-SILYLAMINEN

NILS WIBERG UND FRIEDRICH RASCHIG\*\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)*

(Eingegangen den 11. März 1967)

### EINLEITUNG

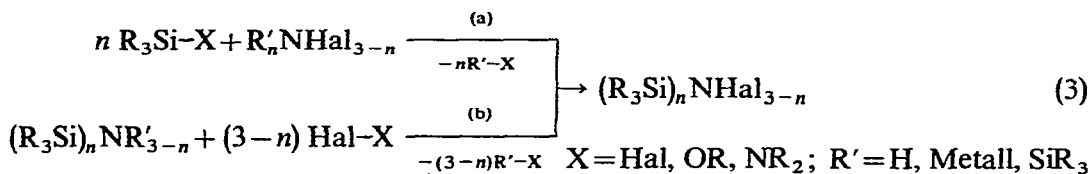
Die Darstellung der zu Beginn unserer Arbeiten noch unbekanntem Substanzklasse der N-Halogen-silylamine erschien uns u.a. deshalb von präparativem Interesse zu sein, weil ausgehend von den erwähnten Halogenaminen ein Aufbau silylierter Stickstoffketten gemäß (1) (Stickstoff-Wurtzsynthese) bzw. ein gefahrloser Zugang zu Halogenaminen anorganischer Elemente gemäß (2) (Transaminierung) denkbar war\*\*\* (M = Metall;  $\text{NR}'_2 = \text{N}(\text{SiR}_3)_2$ ,  $\text{NH}(\text{NR}_2)$ ,  $\text{N}_3$  usw.):



Über beide Reaktionen soll in weiteren Veröffentlichungen ausführlich berichtet werden. Gegenstand dieser Publikation ist die Darstellung der N-Halogen-silylamine.

### ALLGEMEINES ZUR DARSTELLUNG VON N-HALOGEN-SILYLAMINEN

Für die Darstellung von N-Halogen-silylaminen  $(\text{R}_3\text{Si})_n\text{NHal}_{3-n}$  boten sich prinzipiell zwei Wege an: 1. Silylierung von N-Halogenaminen  $\text{R}'_n\text{NHal}_{3-n}$  (3a); 2. Halogenierung von Silylaminen  $(\text{R}_3\text{Si})_n\text{NR}'_{3-n}$  (3b):



Der Darstellungsweg (3a) wurde bis auf erfolglose Versuche,  $\text{Me}_3\text{SiX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{OR}$ ) mit  $(\text{Ph}_3\text{Si})\text{NCl}_2$  umzusetzen, noch nicht eingehender überprüft. Halogenierungen (Reaktionsweg 3b) können—wie aus der organischen Chemie bekannt ist—durch kationische, radikalische bzw. anionische Halogensubstitution von  $\text{R}'$  erfolgen. All-

\* I. Mitteilung: siehe Ref. 1. Zugleich V. Mitteilung über "Verbindungen des Siliciums"; für IV. Mitteilung siehe Ref. 2.

\*\* Teil der Dissertat. von F. Raschig, Univ. München 1966.

\*\*\* Die Synthese von Elementhalogenaminen, ausgehend von den explosiven Halogenaminen  $\text{HNHal}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{NHal}$ , stößt auf präparative Schwierigkeiten<sup>3</sup>.

gemeine Bedeutung kommt jedoch nur der *kationischen Halogenübertragung* zu. Sie verläuft formal nach dem Gleichgewichtsschema (4):



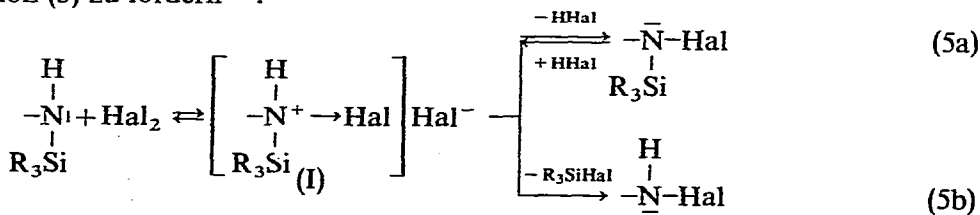
Je reaktiver der  $Hal^+$ -Spender, also je positiver das Halogen des Halogenierungsmittels und je stabiler das sich bildende Kation  $R'^+$ , desto vollständiger liegt das Gleichgewicht auf der Halogenaminseite. Mit Erfolg setzt man deshalb Halogenüberträger  $Hal-X$  ein, deren Gruppe  $X$  eine hohe Elektronegativität aufweist, also Halogene ( $X = Hal$ ), Hypohalogenite ( $X = OR$ ) sowie N-Halogenamine ( $X = NR_2$ ).

Trotz der Vielzahl erprobter Aufbaumöglichkeiten für die Stickstoff-Halogen-Gruppierung im Falle organischer Amine ist der Zugang zu den N-Halogen-silylaminen wegen deren sehr reaktionsfreudigen Silicium-Stickstoff- sowie Stickstoff-Halogen-Bindungen stark eingeengt. Das nach (3b) bereitete N-Halogen-silylamin kann nämlich sowohl mit dem eingesetzten Halogenierungsmittel  $Hal-X$  als auch mit den gebildeten Verbindungen  $R'-X$  ( $R' = H$ ) unter Si-N-Spaltung und weiterhin mit Basen (Pyridin als Lsm.,  $R' = Li, Na$ ) unter N-Hal-Spaltung reagieren. Hinzu kommt, daß das Reaktionsgleichgewicht (4) wegen der starken Oxydationskraft von N-Halogen-silylaminen vielfach nicht genügend auf der rechten Seite liegt\*.

#### UMSETZUNG VON SILYLAMINEN UND -AMIDEN MIT ELEMENTAREM HALOGEN

Die *Reaktion von Halogen mit Silylaminen* in organischen Lösungsmitteln führt bevorzugt zu Halogenaminen und Silylhalogeniden ( $R_3Si-\overset{|}{N}-H + Hal_2 \rightarrow R_3Si-Hal + Hal-\overset{|}{N}-H$ ); die Umsetzung ist daher für eine Synthese von N-Halogen-silylaminen wenig geeignet. Beispielsweise beträgt die Ausbeute an N-Chlor-hexamethyldisilazan bei der Umsetzung von überschüssigem Hexamethyldisilazan mit Chlor in Methylenchlorid nur 12%, bezogen auf eingesetztes Chlor. Triphenylsilylamin wird durch Chlor vollständig in Triphenylchloresilan und Stickstoffchloride umgewandelt. Brom reagiert mit Hexaphenyldisilazan in  $CCl_4$  unter Bildung von Triphenylbromsilan, Brombenzol und Harzen<sup>6</sup>.

Zur Deutung der Reaktion ist in Analogie zu Arbeiten von Böhme und Krause<sup>7</sup> die Bildung eines Amin-Halogen-Adduktes (I) als Zwischenprodukt der Reaktion (5) zu fordern\*\*:



Die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus (I) führt dann zum N-Halogen-silylamin (5a), welches unter den Reaktionsbedingungen instabil ist und mit dem gebildeten

\* Selbst bei der Chlorierung organischer Amine ( $R' = H$ ) mit Chlor empfiehlt es sich, die Reaktion (4) durch Einwirken von Basen günstig zu beeinflussen<sup>4,5</sup>.

\*\* Böhme und Krause konnten die Verbindung  $Me_3NCl^+Cl^-$  als einen bei  $-15^\circ$  stabilen Festkörper isolieren.

Halogenwasserstoff unter Spaltung der Si-N-Bindung abreagieren kann. Da bei dieser, für Si-N-Bindungen typischen Reaktion wiederum (I) als Zwischenprodukt auftreten muß, wobei (I) diesmal aber gemäß (5b) weiterreagiert, ist zu folgern, daß die Umsetzung von Silylaminen mit Halogen im wesentlichen direkt über (5b) verläuft\*.

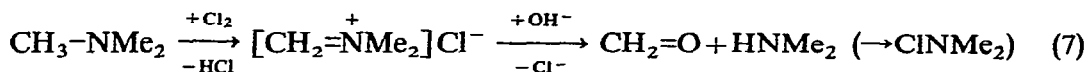
Um die Reaktionsfolge (5a) für unsere Zwecke zu erschließen, untersuchten wir die *Reaktion von Halogenen mit Silylaminen in Anwesenheit von Basen*, die das Addukt I deprotonieren sollten. Die Versuche verliefen aber recht erfolglos. So erbrachte die Base Pyridin überraschenderweise überhaupt kein N-Halogen-silylamin. Wie sich erst später herausstellte, reagiert Pyridin mit den Silylhalogenaminen schon bei tiefen Temperaturen. Chlorierungsversuche in Anlehnung an ein Verfahren von Coleman<sup>5</sup> (Chlorierung von Alkylamin-Petroläther-Lösungen in Anwesenheit starker Natronlauge) erbrachten im Falle von Hexamethyldisilazan 10–13% N-Chlorhexamethyldisilazan, also gegenüber der oben beschriebenen Chlorierung ohne Basenzusatz keine Ausbeutesteigerung\*\*.

Die Methode der halogenierenden Si-N-Spaltung böte gewisse Vorteile bei der Bereitung von organischen Aminen gemäß



da (1) die Darstellung in organischen Lsm. erfolgen kann, (2) statt der reaktiven Säure HHal nur "inertes" Me<sub>3</sub>SiHal entsteht, (3) Me<sub>3</sub>SiHal leicht destillativ zu entfernen ist und (4) unbeständige organische Amine oft beständige Silylderivate bilden. Leider war die Darstellung von N-Chlor-hexamethyldisilazan gemäß (6) (R = SiMe<sub>3</sub>) erfolglos, da das gebildete (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NCl rascher mit Chlor reagierte als das eingesetzte (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>N.

Interessshalber sei an dieser Stelle noch vermerkt, daß bei der Einwirkung von Chlor auf organische Amine in Analogie zu (6) N-C Spaltungen beobachtet wurden. So konnte Meisenheimer<sup>8</sup> als Produkt der Umsetzung von Trimethylamin und Chlor (in Form von Chlorkalk) in wäßrig alkalischem Milieu u.a. Dimethylchloramin nachweisen. Böhme und Krause<sup>7</sup> bewiesen aber, daß die N-C-Bindung nicht von Chlor, sondern vom Lsm. Wasser im Zuge der Reaktionsfolge (7) gespalten wird:



Das Umsetzungsschema (5) ist somit typisch für Silylamine und nicht auf Alkylamine übertragbar.

Um das für die unerwünschte Nebenreaktion (5b) verantwortliche Protonenaddukt (I) zu umgehen, untersuchten wir weiterhin die *Reaktion von Halogenen mit N-Alkalimetall-silylaminen*. Einige charakteristische Versuche hierzu sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Erwartungsgemäß erfolgt der Reaktionsablauf (8):

\* Die 12%ige Ausbeute an N-Chlor-hexamethyldisilazan im Falle der Umsetzung von Hexamethyldisilazan mit Chlor ist wohl auf eine rasche Reaktion des gebildeten Chlorwasserstoffs mit Hexamethyldisilazan als Base zurückzuführen.

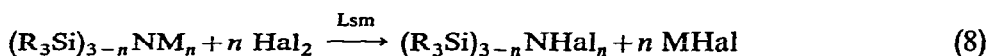
\*\* Das gemäß (5b) sich bildende Me<sub>3</sub>SiCl hydrolysiert erwartungsgemäß unter den Reaktionsbedingungen und wird als (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O in etwa 80%iger Ausbeute isoliert.

TABELLE 1

REAKTIONS DATEN ZUR UMSETZUNG VON N-ALKALIMETALL-SILYLAMINEN MIT HALOGEN<sup>o</sup>

Nr.	Silylamid	Hal <sub>2</sub>	Lsm.	Temp.	N-Hal-Silylamin <sup>a</sup>	Ausbeute
1	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NNa	Cl <sub>2</sub>	Äther	-95°	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NCl	12-16%
2		Br <sub>2</sub>	Äther	-60°	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NBr	13.5%
3		J <sub>2</sub>	Äther	0°	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NJ <sup>b</sup>	0%
4		JCl	Pentan	-60°	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NJ	55%
5	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NLi	Cl <sub>2</sub>	Äther	-95°	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NCl	60-65%
6		Cl <sub>2</sub>	Pentan	-60°	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NCl	25%
7		JCl	Pentan	-60°	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NJ	3-5%
8	Ph <sub>3</sub> SiNLi <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Äther	-95°	Ph <sub>3</sub> SiNCl <sub>2</sub> <sup>c</sup>	0%
9	Ph <sub>3</sub> SiNHLi	Cl <sub>2</sub>	Äther	-95°	Ph <sub>3</sub> SiNCl <sub>2</sub>	≈ 10%
10	(Ph <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NLi	Cl <sub>2</sub>	Äther	-95°	(Ph <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NCl	Spuren

<sup>a</sup>Auf ähnlichem Wege konnten kürzlich auch von anderen Arbeitskreisen N-Halogen-silylamine gewonnen werden: (1) Der Umsatz von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NNa mit Hal<sub>2</sub> in Isopentan bei -70° lieferte: 20% (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NCl, 54% (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NBr, 43% (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NJ<sup>10</sup>. (2) Ausgehend von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMgBr lassen sich mit Br<sub>2</sub> in Äther 70% (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NBr gewinnen<sup>11</sup>. (3) (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NHal (Hal = Cl, Br) erhält man auch wenn man statt Halogen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>Hal mit (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NNa umsetzt<sup>11</sup>. <sup>b</sup>Erstmals beschrieben von Wannagat<sup>12</sup>. <sup>c</sup>Die Umsetzungen Nr. 8-10 wurden gemeinsam mit P. Bekiaroglou durchgeführt.



thermodynamisch unvollständiger, wenn man Hal = Chlor durch Brom oder gar Jod, und M = Natrium durch Lithium ersetzt. So reagiert N-Natrium-hexamethyl-disilazan in Äther mit Chlor (Nr. 1) schon bei -95°, mit Jod (Nr. 3) selbst bei 0° nicht. Offensichtlich ist im Falle der Umsetzung mit Jod bereits die Rückreaktion von (8) bevorzugt\*. Setzt man "energiereiches" Jod in Form von Jodchlorid zu, so läßt sich in Pentan Reaktion (8) durchführen (Nr. 4).

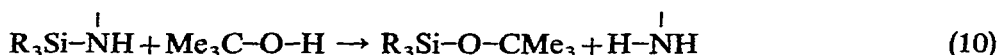
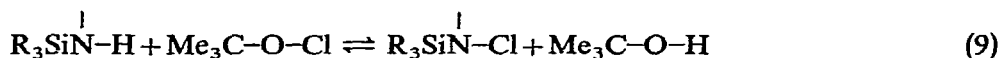
Unerwünschte Nebenreaktionen wie halogenierende Si-N-Spaltung (man findet bei der Jodierung immer beachtliche Mengen NJ<sub>3</sub>), radikalische Lösungsmittelhalogenierung (besonders bei der Chlorierung in Äther) sowie Reaktionen des N-Halogen-silylamins mit den eingesetzten Silylamiden führen leider auch bei diesem Darstellungstyp nur zu mäßigen Ausbeuten. Zur Unterdrückung der Nebenreaktionen empfiehlt es sich daher, die Halogenierung bei tiefen Temperaturen durchzuführen. Der Reaktionstemperatur ist jedoch aufgrund der Löslichkeit der Silylamide im Reaktionsmedium eine untere Grenze gesetzt; die Reaktion setzt erst ein (im Falle der Umsetzung Nr. 6 oft explosionsartig), wenn sich—ab einer gewissen Temperatur—genügend Amid gelöst hat.

#### UMSETZUNG VON SILYLAMINEN MIT SAUERSTOFF-HALOGEN-VERBINDUNGEN

Die bewährte Darstellungsmethode für N-Halogen-alkylamine aus Alkylamin und Hypohalogenit in Wasser ließ sich nicht auf die Darstellung von N-Halogen-silylaminen übertragen. Wir gingen deshalb zu organischen Hypochloriten über, unter denen das von Zimmer und Audrieth<sup>23</sup> empfohlene tert-Butylhypochlorit

\* Über einen ähnlichen Fall berichten Henne und Zimmer<sup>13</sup>: N-Brom-tetrafluorsuccinimid reagiert mit Natriumbromid in Wasser unter Brom-Ausscheidung.

$\text{Me}_3\text{COCl}$  wegen seiner Stabilität und besonders wegen der sperrigen tert-Butylgruppe geeignet erschien [als Folgereaktion des Gleichgewichtes (9) war nämlich eine Reaktion des Alkohols mit der Si-N-Bindung (10) zu erwarten]:



In der Tat läßt sich Reaktion (9) unter bestimmten Bedingungen zur Darstellung von N-Chlor-silylaminen nutzen\*. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse einer  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung (9) für einige Silylamine zusammengefaßt.

TABELLE 2

PROZENTUALER UMSATZ VON SILYLAMINEN MIT tert-BUTYLHYPOCHLORIT GEMÄSS (9) BEI 25° IN ÄTHYLÄTHER ( $\text{R}_3\text{Si}\overset{|}{\text{N}}\text{H}/\text{Me}_3\text{COCl}/\text{Lsm} = 1:1:10$ ) BZW. METHYLENCHLORID ( $\text{R}_3\text{Si}\overset{|}{\text{N}}\text{H}/\text{Me}_3\text{COCl}/\text{Lsm} = 1:1:20$ ) NACH VERSCHIEDENEN REAKTIONSZEITEN (RZ)

Nr.	$\text{R}_3\text{Si}-\overset{ }{\text{N}}\text{H}$	% Umsatz in Äther nach		% Umsatz in Methylenchlorid nach	
		RZ = 5 Stdn.	RZ $\rightarrow \infty$	RZ = 5 Stdn.	RZ $\rightarrow \infty$
11	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	75	75	9	> 34 <sup>a</sup>
12	$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me})\text{NH}$	100	100	<sup>b</sup>	
13	$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{C})\text{NH}$	28	> 62 <sup>a</sup>	60	80
14	$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Cl}_3\text{Si})\text{NH}$	<sup>b</sup>		2	33
15	$(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{NH}$	<sup>b</sup>		<sup>b</sup>	
16	$[(\text{MeO})_3\text{Si}]_2\text{NH}$	<sup>c</sup>	100	<sup>c</sup>	100
17	$\text{Ph}_3\text{SiNH}_2$	100 <sup>d</sup>	100		
18	$(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{NH}$	0	0		

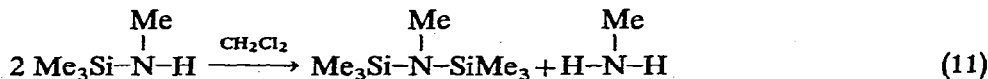
<sup>a</sup> Gleichgewicht (9) durch Nebenreaktionen gestört. <sup>b</sup> Andersartiger Reaktionsverlauf, siehe Text. <sup>c</sup> Reaktion kommt erst nach einer gewissen Zeit in Gang. <sup>d</sup>  $\text{Ph}_3\text{SiNCl}_2$  ist in Äther unlöslich und fällt deshalb in 100%iger Ausbeute aus dem Reaktionsmedium aus, wenn man  $\text{Ph}_3\text{SiNH}_2$  und  $\text{Me}_3\text{COCl}$  im Molverhältnis 1:2 umsetzt. Läßt man  $\text{Ph}_3\text{SiNH}_2$  mit  $\text{Me}_3\text{COCl}$  im Molverhältnis 1:1 reagieren, so bildet sich  $\text{Ph}_3\text{SiNHCl}$ <sup>27</sup>.

Wie man der Tabelle entnimmt, hängen Geschwindigkeit und Gleichgewichtseinstellung der Reaktion (9) sowie auch die Bildung von Nebenprodukten beachtlich vom Lsm. und der Art des Silylamins ab: Die *Geschwindigkeit der Reaktion* (9) wird verständlicherweise stark von der Sperrigkeit der Silylgruppen beeinflusst, da im Reaktionsknäuel bereits die tert-Butylgruppen viel Raum einnehmen. So reagieren in Äther  $\text{Ph}_3\text{SiNH}_2$  (Nr. 17) und  $\text{Me}_3\text{SiNHMe}$  (Nr. 12) rasch,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  (Nr. 11) und  $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{C})\text{NH}$  (Nr. 13) gemächlich,  $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{NH}$  (Nr. 18) überhaupt nicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt weiterhin in noch rätselhafter Weise vom Lsm. ab (vgl. fünfstündige Umsätze Nr. 11 und 13 in Äther bzw. Methylenchlorid). Die *Gleichgewichtslage der Reaktion* 9 steht offensichtlich in einem gewissen Zusammenhang mit den elektronischen Effekten der stickstoffgebundenen Gruppen: in Übereinstimmung mit den Überlegungen von Seite 16 (Gl. 4) liegt das Gleichgewicht bei zunehmend elektronenspendendem Effekt der stickstoffgebundenen Gruppen zu-

\* Mit tert-Butylhypobromit als Bromierungsmittel hatten wir bislang noch keinen Erfolg.

nehmend auf der Chloraminseite (vgl. beispielsweise die Umsetzungen Nr. 11 und 12 in Äther sowie Nr. 13 und 14 in Methylenchlorid).

Störend wirkt sich vielfach die Bildung von Nebenprodukten aus: So kann  $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me})\text{NCl}$  nicht in Methylenchlorid dargestellt werden, da  $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me})\text{NH}$  in diesem Lsm. augenblicklich nach



abreagiert. Auch im Falle der Verbindung  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{NH}$  läuft die Chlorierung (Nr. 15) nicht im gewünschten Sinne (9) ab. Sowohl in Äther als auch Methylenchlorid bildet sich sehr wahrscheinlich die Verbindung  $\text{Cl}_3\text{SiOCMe}_3$  nach folgender Summen-gleichung:

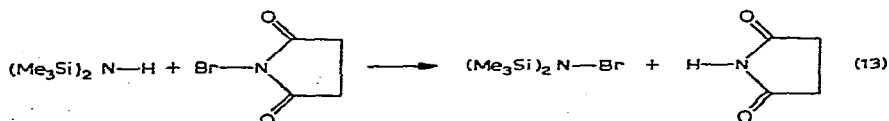


(Ähnliche Verhältnisse findet man auch bei der Umsetzung Nr. 14 in Äther vor.) Überraschend ist schließlich das Auftreten von  $\text{Me}_3\text{SiOCMe}_3$  [offensichtlich gebildet gemäß (10)] nach längeren Reaktionszeiten im Falle der Umsetzung Nr. 11 *nur* im Lsm. Methylenchlorid. Möglicherweise ist die Veresterungsreaktion (10) in Äther deshalb unterbunden, weil tert-Butylalkohol in diesem Lsm. Wasserstoffbrücken-Addukte  $\text{Me}_3\text{CO}-\text{H}\cdot\text{OEt}_2$  bildet und in dieser "inaktiven" Form keine Si-N-Bindungen spalten kann.

#### UMSETZUNG VON SILYLAMINEN MIT STICKSTOFF-HALOGEN-VERBINDUNGEN

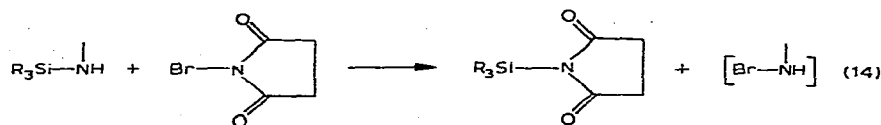
Die N-Halogen-Verbindungen sind schwächere Halogenierungsmittel als die entsprechenden O-Halogen-Verbindungen. Nur von den stärksten N-Halogen-Donatoren, also den Acylhalogenaminen, erwarteten wir deshalb eine Halogenierung der Silylamine. Wir entschlossen uns für ein Diacylhalogenamin, nämlich N-Halogen-succinimid, dessen Eigenschaften als Halogenierungsmittel bestens untersucht sind<sup>14</sup>.

Da die Ergebnisse der Umsetzung von Hexamethyldisilazan mit N-Halogen-succinimid bereits publiziert wurden<sup>1</sup>, sei an dieser Stelle auf eine nochmalige Beschreibung verzichtet. Eine Vorschrift zur Darstellung von N-Brom-hexamethyldisilazan gemäß (13) findet sich in der Beschreibung der Versuche. Der Reaktionsfolge



(13) entsprechend, läßt sich auch tert-Butyl-trimethylsilyl-bromamin  $(\text{Me}_3\text{C})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NBr}$  gewinnen.

Die Bromierung mit N-Brom-succinimid hat bei etwas erniedrigter Temperatur ( $-10^\circ$  bis  $0^\circ$ ) zu erfolgen, da bei Raumtemperatur eine Reaktion (14) unter



Bildung von N-Trimethylsilyl-succinimid und "Bromaminen" abläuft. Im Falle der Umsetzung von tert-Butyl-trimethylsilyl-amin  $(\text{Me}_3\text{C})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NH}$  mit N-Brom-succinimid konnte als "Bromamin" tert-Butyl-bromamin  $\text{Me}_3\text{CNHBr}$  isoliert werden.

#### EIGENSCHAFTEN DER N-HALOGEN-SILYLAMINE

Wichtige physikalische Daten der nach den obigen Verfahren dargestellten N-Halogen-silylamine zusammen mit deren vorteilhaftester Darstellungsmethode sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt. Da die Abtrennung der dargestellten N-Halogen-silylamine von nicht umgesetztem Silylamin nur durch sorgfältige Destillation erfolgen kann, sind in Tabelle 3 auch die Beziehungen für den Dampfdruck der hier interessierenden Verbindungen wiedergegeben.

Erwartungsgemäß nimmt die Farbtiefe und -intensität zu, wenn man das stickstoffgebundene Wasserstoffatom der Silylamine nach einander durch Chlor, Brom und Jod ersetzt. Die etwas erhöhten Troutonkonstanten sprechen für teilweise Assoziation der N-Halogen-silylamin-Moleküle\*.

Die PMR-Signale der Methylprotonen erfahren eine deutliche Verschiebung zu niedrigerem Feld beim Ersatz des Silylaminwasserstoffs durch Halogen. Ein Zusammenhang der Lage des PMR-Signals und der Art des stickstoffgebundenen Halogenatoms ist nicht erkennbar. Die Infrarot- und Ultraviolett-Spektren der N-Halogen-silylamine sollen an anderer Stelle diskutiert werden.

Die chemischen Eigenschaften der N-Halogen-silylamine sind der nachfolgenden Veröffentlichung zu entnehmen.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

##### *Ausgangsmaterialien und Meßmethoden*

Hexamethylädisilazan<sup>15</sup>, Tris(trimethylsilyl)amin<sup>16</sup>, (Trimethylsilyl)methylamin<sup>17</sup>, (Trimethylsilyl)-tert-butylamin<sup>18</sup>, (Trimethylsilyl)(trichlorsilyl)amin<sup>19</sup>, Hexamethoxydisilazan<sup>20</sup>, (Triphenylsilyl)amin<sup>21</sup>, Silylalkalimetallamide<sup>16</sup> und tert-Butylhypochlorit<sup>22</sup> wurden nach bekannten Literaturvorschriften bereitet. Vierzigstündiges Erhitzen von  $\text{Me}_3\text{SiNHSiCl}_3$  und  $\text{SiCl}_4$  (im Überschuß) im Bombenrohr bei 170° erbrachte neben anderen Produkten  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{NH}$  (Sdp. 66° bei 14 mm Lit.<sup>31</sup> 34°/3 mm). Hexaphenyldisilazan entstand aus  $\text{Ph}_3\text{SiNH}_2$  bei 400° unter Ammoniakabgabe (Feuchtigkeitsausschluß!)

Alle nachfolgend beschriebenen Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Die Bestimmung des prozentualen Umsatzes der Reaktionen von tert-Butylhypochlorit und Silylaminen (Tabelle 2) erfolgte PMR-spektroskopisch (VARIAN A 60 Kernresonanzspektrometer) an Proben, die nach bestimmten Zeitabständen dem Reaktionsgefäß entnommen wurden. Aus dem Flächenverhältnis des  $\text{Me}_3\text{COCl}$ - und  $\text{Me}_3\text{COH}$ -Methylprotonensignals bzw. aus dem Flächenverhältnis der Trimethylsilylprotonensignale von Silylamin und Silylhalogenamin berechnete sich dann die Umsatzquote. Für die Bestimmung der Dipolmomente

\* Diese Vorstellung wird gestützt durch die Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmomentes im Falle des N-Chlor-hexamethyldisilazans: mit zunehmender Konzentration nimmt das Dipolmoment ab.

TABELLE 3

## DARSTELLUNGSMETHODEN UND PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN EINIGER N-HALOGEN-SILYLAMINE

Zum Vergleich wurden die Daten der Silylamin Grundkörper mit in die Tabelle aufgenommen.

Verbindung	Beste Darst.-Methode <sup>e</sup>	Farbe	Sdp. (°C)	$\log p = -A/T + B$	$Q_d$ (Kcal/Mol)	$T_s$ (Cal/Grad/Mol)	$d^{20}$	$n_D^{20}$	Dipolmoment (D) <sup>f</sup>	<sup>1</sup> H-NMR <sup>i</sup> (i TMS, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) (Hz)
				A	B					
(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> N-H		farblos	126	2051	8.015	9.38	0.774	1.4078	0.00	-5.0
-Cl	A, B	hellgrün gelb	149 <sup>b</sup>	2222	8.144	10.17	0.923	1.4353	2.75 <sup>g</sup>	-11.0
-Br	C	rotbraun	176 <sup>b</sup>	2326	8.060	10.64	1.113	1.4580	1.23	-11.2
-J	A	tief braunrot	196 <sup>b</sup>	2409	8.020	11.02	1.29	~1.47 <sup>10</sup>	~1.2 <sup>h</sup>	-11.8
Me <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N-H		farblos	117	2000	8.010	9.15	0.758	1.4054 <sup>18</sup>		-4.5 (HCSi)
Me <sub>3</sub> Si <sup>l</sup> -Cl	B	hellgrün gelb	157 <sup>b</sup>	2409	8.476	11.02	0.906	1.4450		-66.0 (HCC)
-Br	C	rotbraun	180 <sup>b</sup>	2439	8.263	11.16	1.144	1.4692		-15.5 (HCSi)
										-74.5 (HCC)
										-15.0 (HCSi)
										-73.0 (HCC)
[(MeO) <sub>3</sub> Si] <sub>2</sub> N-H	B	farblos	223 <sup>b</sup>	2879	8.688	26.6	1.133 <sup>28</sup>	1.4580 <sup>28</sup>		-212.5
-Cl	B	hellgelb	230 <sup>b</sup>	2956	8.756	26.9	1.23	1.4134		-216.5
Ph <sub>3</sub> SiNCl <sub>2</sub>	B	zitronengelb								Multiplett
Ph <sub>3</sub> SiNHCl	B <sup>27</sup>	farblos								Multiplett
(Ph <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NCl	A	zartgelb								Multiplett

<sup>a</sup> Es bedeuten: Verf. A: Silyl-alkalimetallamid + Halogen (vgl. S. 17); Verf. B: Silylamin + tert-Butylhypochlorit (vgl. S. 18); Verf. C: Silylamin + N-Brom-succinimid (vgl. S. 20). <sup>b</sup> Extrapoliert. <sup>c</sup> Schmp. 152-153°. <sup>d</sup> Schmp. 84.8-85.2°. <sup>e</sup> Schmp. 171°. <sup>f</sup> In Cyclohexan. <sup>g</sup> Extrapoliert, da Konzentrationsabhängig. <sup>h</sup> Wert etwas unsicher, da Verbindung zersetzlich. <sup>i</sup> Die N-H-Protonensignale wurden nicht aufgefunden.



stand ein Dipolmeter vom Typ DN 01 der Firma SLEVOGT zur Verfügung (Meßmethode: E. Weiß<sup>24</sup>).

Zur Analyse wurde stickstoffgebundenes (+1-wertiges) Chlor und Brom in Eisessig mit KJ reduziert; das ausgeschiedene Jod konnte anschließend mit Natriumthiosulfat titriert werden. +1-wertiges Jod ließ sich nach vorangehender Reduktion mit Hydraziniumsulfat durch  $\text{AgNO}_3$ /Eosin quantitativ bestimmen.

#### Umsetzung von Hexamethyldisilazan mit Chlor

Im Bombenrohr wurden 41 mMol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  und 20.5 mMol  $\text{Cl}_2$  in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 20° 45 Min umgesetzt. Während der Reaktion fiel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus. Die quantitative Auswertung des PMR-Spektrums des Filtrats ergab (die Signallagen wurden vorher an Lösungen der entsprechenden Verbindung bestimmt): 24 mMol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  ( $\delta = -3.5$  Hz), 24 mMol  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  ( $\delta = -25.5$  Hz), 2.5 mMol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$  ( $\delta = -12$  Hz) und 2.5 mMol einer unbekanntenen  $\text{Me}_3\text{Si}$ -haltigen Substanz ( $\delta = -21$  Hz). Diese Angaben entsprechen einer Reaktionsfolge:  $2 (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} + \text{Cl}_2 \rightarrow 1.2 (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} + 1.2 \text{Me}_3\text{SiCl} + 0.12 (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl} + 0.12 \text{Me}_3\text{SiN} < (?) + x \text{NH}_4\text{Cl} + y \text{NH}_3\text{Cl}_{3-n}$ .

Setzte man  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  mit überschüssigem  $\text{Cl}_2$  um (Lsm. = Pentan), so verblieb nach Abdestillation des Lösungsmittels und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  ein gelbes Öl, welches bei 75° detonierte und somit wahrscheinlich  $\text{NCl}_3$  war<sup>25</sup>.

#### Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)amin mit Chlor

Im Bombenrohr wurden 22.0 mMol  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$  und 22.0 mMol  $\text{Cl}_2$  bei 50° eine Stunde umgesetzt; anschließend wurde alles Flüchtige bei 0.5 mm abgezogen. Es hinterblieben 13.7 mMol (62.4%)  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ . Der flüchtige Anteil enthielt nach dem Gaschromatogramm große Mengen  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , wenig  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$  und eine unbekanntene Substanz.

#### Umsetzung von Hexamethyldisilazan mit Chlor in Anwesenheit von Natronlauge

Zu einem heftig gerührten, eisgekühlten Gemisch von 180 ml 3 N Natronlauge, 250 mMol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  und 180 ml Pentan wurden im Laufe von 90 min 250 mMol  $\text{Cl}_2$  (100–150 mm Überdruck) geleitet. Anschließend wurde die Pentanphase rasch von der Wasserphase abgetrennt, mehrmals mit 3N NaOH gewaschen, dann mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und destilliert, wobei der Reihe nach überging: Pentan,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$  (Ausbeute über 80%),  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$  [Ausbeute 12.5% d. Th.; zur Identifizierung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$  vgl. nachfolgende Versuchsbeschreibung]. Weitere fünf Ansätze, bei denen die Konzentration der Natronlauge und die Reaktionszeit systematisch verändert wurden, führten nicht zu einer Steigerung der Ausbeute.

#### Umsetzung von N-Alkalimetall-hexamethyldisilazan mit Halogen

Zu einem gekühlten Gemisch von x Mol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NM}$  (M = Na, Li) und wasserfreiem Lösungsmittel (Pentan, Äther; trockene  $\text{N}_2$ -Atmosphäre) wurden unter Lichtausschluß und kräftigem Rühren möglichst rasch x Mol trockenes  $\text{Cl}_2$  geleitet bzw.  $\text{Br}_2$  oder  $\text{J}_2$ -Lösung getropft (die Lösung soll sich dabei nicht erwärmen). Anschließend erwärmten wir die Reaktionsmischung, kondensierten oder filtrierten von ausgefallenem MHal (Wasserausschluß) ab und destillierten bei Unterdruck in einer Apparatur aus braunem Glas, wobei der Reihe nach überging: Lösungsmittel,

Monohalogenäther (Nachweis NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit reinen Proben),  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$  [bei  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NJ}$  im Gemisch mit  $\text{NJ}_3$ , das sich durch das für  $\text{NJ}_3$  charakteristische Verpuffen unter  $\text{J}_2$ -Entwicklung bemerkbar macht], Polyhalogenäther. Art der durchgeführten Umsätze sind der Tabelle 1, physik. Daten von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$  der Tabelle 3 zu entnehmen.

TABELLE 4

ANALYSEN DER N-HALOGEN-HEXAMETHYLDISILAZANE:

Verbindung		% C	% H	% N	% Hal	Mol.-Gew. <sup>a</sup>
$\text{ClN}(\text{SiMe}_3)_2$	ber.:	36.79	9.26	7.15	18.1	195.9
	gef.:	36.80	9.21	7.51	18.2	192.5
$\text{BrN}(\text{SiMe}_3)_2$	ber.:	29.98	7.48	5.83	33.3	240.3
	gef.:	29.54	7.41	6.05	31.9	234.0
$\text{JN}(\text{SiMe}_3)_2$	ber.:	25.08	6.27	4.88	42.7	287.3
	gef.:	25.50	6.39	4.90	42.9	264.0

<sup>a</sup> Kryoskopisch in Benzol.

*Musteransätze.*  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$ : 446 mMol  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ , 487 mMol  $\text{Cl}_2$ , 300 ml Äther,  $-95^\circ$ .  $\text{Cl}_2$  in 45 Min. einleiten, das Reaktionsgemisch dann in 150 Min auf Raumtemperatur bringen. Ausbeute 52.1 g (60% d. Th.) bei  $89-92^\circ/100$  mm.  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NJ}$ : 60.0 mMol  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ , 60.0 mMol  $\text{JCl}$ , 150 ml Pentan,  $-60^\circ$ .  $\text{JCl}$ /Pentan in 30 Min zutropfen, das Reaktionsgemisch dann in 60 Min auf Raumtemperatur bringen. Ausbeute 9.0 g (55% d. Th.) bei  $62^\circ/5$  mm.  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$  wird besser aus  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  und N-Brom-succinimid dargestellt.

#### Umsetzung von (Triphenylsilyl)amin und von dessen Lithiumsalzen mit Chlor

Aus  $x$  Mol  $\text{Ph}_3\text{SiNH}_2$  und  $x$  bzw.  $2x$  Mol  $\text{LiMe}$  wurde eine ätherische Lösung von  $\text{Ph}_3\text{SiNHLi}$  bzw.  $\text{Ph}_3\text{SiNLI}_2$  (das sich entwickelnde  $\text{CH}_4$  wurde volumetrisch bestimmt) bereitet. Auf die gekühlte, heftig gerührte Reaktionslösung kondensierten wir  $2x$  Mol trockenes  $\text{Cl}_2$ , zogen anschließend alles Flüchtige im Hochvakuum ab (mit  $\text{H}_n\text{NCl}_{3-n}$  verunreinigter Äther;  $\text{NCl}_3$  kann mit  $\text{Ph}_3\text{P}$  nachgewiesen werden<sup>26</sup>) und kristallisierten den Rückstand aus Petroläther um, wobei  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zurückblieb. Im löslicheren Anteil reicherte sich  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$  an, im unlöslicheren Anteil  $\text{Ph}_3\text{SiNCl}_2$ . Physikalische Daten für  $\text{Ph}_3\text{SiNCl}_2$ : Tabelle 3. (Gef.: C, 62.80; H, 4.38; Cl, 20.65; Mol.-Gew., 344.  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NSi}$  ber.: C, 62.63; H, 4.31; Cl, 20.59%; Mol.-Gew., 344.)

Ganz analog wurde auch  $\text{Ph}_3\text{SiNH}_2$  mit  $\text{Cl}_2$  umgesetzt;  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$  ist hierbei einziges silylhaltiges Reaktionsprodukt.

Chloriert man in der beschriebenen Weise  $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{NLI}$ , dann erhält man neben  $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{NH}$  in minimaler Ausbeute  $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{NCl}$  (aus Petroläther). (Gef.: Cl, 5.9.  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{ClNSi}_2$  ber.: 6.2%.)

#### Umsetzung von Hexamethyldisilazan mit tert-Butylhypochlorit

Zu einer eisgekühlten Lösung von 180 mMol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  in 100 ml peroxidfreiem Äther bzw. Methylchlorid wurden unter Rühren und Lichtausschluß 200 mMol  $\text{Me}_3\text{COCl}$  getropft. Nach fünfständiger Reaktionszeit trennten wir das Reaktionsgemisch bei zunehmendem Unterdruck möglichst rasch in zwei Fraktionen: (1)

bis 50°/17 mm, (2) bis Destillationsende bei 12 mm. Oberhalb von 50° zersetzt sich die Mischung meist vollständig (wohl verursacht durch radikal. Zersetzung von  $\text{Me}_3\text{COCl}$ ), aber auch unter 50° beobachtet man Trübung unter Bildung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Destillationsrückstand). Bei der Feindestillation der ersten Fraktion unter Normaldruck fallen an: Lsm.,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (56–58°),  $\text{Me}_3\text{COH}$  und  $\text{Me}_3\text{COCl}$  (76–81°),  $\text{Me}_3\text{SiOCMe}_3$ <sup>29</sup> (bis 114°; nur im Falle des Ansatzes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  (122–126°). Die zweite Hauptfraktion läßt sich in  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  (bis 88°/100 mm) und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$  (88–91°/100 mm) auftrennen. Ausbeute an  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$ : 40–50% (Ätheransatz); 34–38% (Methylenchloridansatz).

#### *Umsetzung von Triphenylsilylamin mit tert-Butylhypochlorit*

Zu einer eisgekühlten Lösung von 200 mMol  $\text{Ph}_3\text{SiNCl}_2$  in 500 ml peroxidfreiem Äther wurden unter Rühren und Lichtausschluß 480 mMol tert-Butylhypochlorit (20 proz. Überschuß!) getropft, wobei augenblicklich gelbes  $\text{Ph}_3\text{SiNCl}_2$  ausfiel. Wir extrahierten im Soxhlet den Niederschlag 2.5 Stdn. mit 1000 ml absolutem Petroläther, aus dem im Eisschrank anschließend 52 g (78% d.Th.)  $\text{Ph}_3\text{SiNCl}_2$  auskristallisierten (physikalische Daten: Tabelle 3). Analysen: s. oben.

#### *Umsetzung von (Trimethylsilyl)-tert-butylamin mit tert-Butylhypochlorit*

Nach dreistündigem Stehen einer Lösung von stöchiometrischen Mengen  $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{C})\text{NH}$  und  $\text{Me}_3\text{COCl}$  in Methylenchlorid unter Lichtausschluß wurde das Methylenchlorid bei Raumtemperatur abkondensiert und das nicht umgesetzte (Trimethylsilyl)-tert-butylamin bei 46–48°/20 mm abdestilliert. Das gesuchte N-Chlor-(trimethylsilyl)-tert-butylamin destillierte anschließend bei 59–64°/20 mm in 67%iger Ausbeute über. Physik. Daten: s. Tabelle 3. (Gef.: C, 46.37; H, 9.57; Cl, 20.67; N, 8.19; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 178.  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{ClNSi}$  ber.: C, 46.77; H, 10.09; Cl, 19.72; N, 7.79%; Mol.-Gew., 179.8.)

#### *Umsetzung von Hexamethoxydisilazan mit tert-Butylhypochlorit*

Nach 30 stündiger Stehen einer Lösung von stöchiometrischen Mengen  $[(\text{MeO})_3\text{Si}]_2\text{NH}$  und  $\text{Me}_3\text{COCl}$  in Methylenchlorid bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß erbrachte die Destillation des Reaktionsgemisches bei 73°/1 mm in fast theoretischer Ausbeute  $[(\text{MeO})_3\text{Si}]_2\text{NCl}$ . Physik. Daten: s. Tabelle 3. (Gef.: C, 25.39; H, 6.33; Cl, 12.4; N, 4.69; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 283.  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{ClNO}_6\text{Si}_2$  ber.: C, 24.70; H, 6.23; Cl, 12.2; N, 4.81%; Mol.-Gew., 286.8.)

#### *Umsetzung von Hexamethylidisilazan mit N-Brom-succinimid*

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  (64 mMol) wurde mit 60 mMol N-Brom-succinimid unter Lichtausschluß bei 15° in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff 3 Stdn. umgesetzt. Anschließend filtrierten wir das gebildete Succinimid ab und destillierten das Filtrat auf: 60% d. Th.  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$  bei 54°C/10 mm.

#### *Umsetzung von (Trimethylsilyl)-tert-butylamin mit N-Brom-succinimid*

$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{C})\text{NH}$  (77 mMol) wurde mit 77 mMol N-Brom-succinimid unter Lichtausschluß bei –10° in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff 4 Stdn. umgesetzt. Anschließend wurde das gebildete Succinimid abfiltriert. Die Destillation des Filtrats erbrachte bei 71–74°/17 mm 48 mMol (62.5% d.Th.)  $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{C})\text{NBr}$ . Physik.

Daten: s. Tabelle 3. (Gef.: C, 36.95; H, 7.96; Br, 36.65; N, 6.21.  $C_7H_{18}BrNSi$  ber.: C, 37.49; H, 8.09; Br, 35.64; N, 6.21 %.)

Führt man die Umsetzung nicht bei  $-10^\circ$ , sondern bei  $+10^\circ$  durch, so entfärbt sich die zunächst einen rötlichbraunen Farbton annehmende Reaktionslösung alsbald wieder und das in  $CCl_4$  unlösliche N-Brom-succinimid löst sich auf. Die Destillation des Reaktionsprodukts lieferte in diesem Fall bei  $37^\circ/20$  mm N-Brom-tert-butylamin (Gef.: C, 31.16; H, 6.45; Br, 51.0; N, 8.76.  $C_4H_{10}BrN$  ber.: C, 31.60; H, 6.63; Br, 52.56; N, 9.21 %) und bei  $52-54^\circ$ /Hochvak. N-(Trimethylsilyl)succinimid<sup>30</sup>. (Gef.: C, 49.58; H, 7.91; N, 8.18.  $C_7H_{13}NO_2Si$  ber.: C, 49.12; H, 7.60; N, 8.19 %) Beide Reaktionsprodukte wurden durch IR- und PMR-Spektren charakterisiert und identifiziert.

#### Bemerkung

Erfolglos verlief bislang die Bromierung von Hexamethoxydisilazan und von (Trimethylsilyl)methylamin mit N-Brom-succinimid sowie die Chlorierung von (Trimethylsilyl)methylamin mit tert-Butylhypochlorit. Die Verbindungen  $[(MeO)_3Si]_2NBr$ ,  $(Me_3Si)MeNBr$  und  $(Me_3Si)MeNCl$  entstehen wohl, zersetzten sich aber offensichtlich während der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches.

#### Dampfdruckbestimmung

Da die N-Halogen-silylamine lichtempfindlich sind und Quecksilber angreifen, erfolgte die Dampfdruckbestimmung in einer Rückflußapparatur aus braunem Glas durch Messung der Verbindungs-Siedetemperaturen bei verschiedenen vorgegebenen Drücken. Manometer und Rückflußapparatur waren über eine gekühlte Falle ( $-78^\circ C$ ) miteinander verbunden. Im Falle der thermisch wenig stabilen N-Brom- und N-Jod-silylamine konnten die Dampfdruckkurven nur bei kleinen Drücken experimentell festgelegt werden.

#### ZUSAMMENFASSUNG

N-Halogen-silylamine (Halogen = Chlor, Brom, Jod) lassen sich (A) durch Umsetzung von N-Alkalimetall-silylamiden mit elementarem Halogen, (B) durch Umsetzung von Silylaminen mit tert-Butylhypochlorit, (C) durch Umsetzung von Silylaminen mit N-Bromsuccinimid gewinnen. Darstellung und physikalische Eigenschaften der Verbindungen (beste Darst.-Methode in Klammern)  $(Me_3Si)_2NCl$  (A, B),  $(Me_3Si)_2NBr$  (C),  $(Me_3Si)_2NI$  (A),  $(Me_3Si)(Me_3C)NCl$  (B),  $(Me_3Si)(Me_3C)NBr$  (C),  $[(MeO)_3Si]_2NCl$  (B),  $Ph_3SiNCl_2$  (B),  $(Ph_3Si)_2NCl$  (A) werden beschrieben.

#### SUMMARY

N-Halosilylamines (halogen = Cl, Br, I) may be prepared by (A) the reaction between N-alkali metal-silylamides and the halogen, (B) the reaction between silylamines and N-bromosuccinimide and (C) the reaction between silylamines and tert-butyl hypochlorite. The preparation and physical properties of the following compounds are reported (the best preparative method is given in parentheses:  $(Me_3Si)_2NCl$  (A, C),  $(Me_3Si)_2NBr$  (B),  $(Me_3Si)_2NI$  (A),  $(Me_3Si)(Me_3C)NCl$  (C),  $(Me_3Si)(Me_3C)NBr$  (B),  $[(MeO)_3Si]_2NCl$  (C),  $Ph_3SiNCl_2$  (C),  $(Ph_3Si)_2NCl$  (A).

## LITERATUR

- 1 N. WIBERG UND F. RASCHIG, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 130.
- 2 N. WIBERG UND W. CH. JOO, *Z. Naturforsch.*, 21b (1966) 1234.
- 3 E. ALLENSTEIN UND J. GOUBEAU, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 322 (1963) 145.
- 4 L. K. JACKSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1539.
- 5 G. H. COLEMAN, *Org. Syn.*, 3 (1955) 159.
- 6 H. H. REYNOLDS, L. A. BIGELOW UND C. A. KRAUS, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 3067.
- 7 H. BÖHME UND W. KRAUSE, *Chem. Ber.*, 84 (1951) 170.
- 8 J. MEISENHEIMER, *Chem. Ber.*, 46 (1913) 1149.
- 9 Vorläufige Mitteilungen: N. WIBERG UND A. GIEREN, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 942; N. WIBERG UND F. RASCHIG, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 614.
- 10 R. E. BAILEY UND R. WEST, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 430.
- 11 R. CALAS, N. DUFFAUT UND A. FAVRE, *Symposium für Organosiliciumchemie*, Prag, 1965.
- 12 U. WANNAGAT, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 173.
- 13 A. L. HENNE UND W. F. ZIMMER, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 1103.
- 14 L. HORNER UND E. H. WINKELMANN, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 350.
- 15 R. C. OSTHOFF UND S. W. KANTOR, *Inorg. Syn.*, 5 (1957) 55.
- 16 U. WANNAGAT UND H. NIEDERPRÜM, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1540.
- 17 R. SAUER UND R. H. HASEK, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 241.
- 18 R. M. PIKE, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 232.
- 19 H. GROSSE-RUYKEN, *Chem. Tech. (Berlin)*, 11 (1959) 451.
- 20 H. BÜRGER UND U. WANNAGAT, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 319 (1963) 244.
- 21 C. A. KRAUS UND R. ROSEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925) 2739.
- 22 F. D. CHATTAWAY UND O. G. BACKEBERG, *J. Chem. Soc.*, 123 (1923) 3000.
- 23 H. ZIMMER UND L. F. AUDRIETH, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 3856.
- 24 E. WEISS, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 287 (1956) 223.
- 25 L. GATTERMANN, *Chem. Ber.*, 21 (1888) 751.
- 26 R. APPEL UND G. BUCHNER, *Ann. Chem.*, 684 (1965) 112.
- 27 P. BEKIAROGLU, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 345 (1966) 290.
- 28 H. BÜRGER UND U. WANNAGAT, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 319 (1963) 244.
- 29 W. GERRARD UND K. D. KILBURN, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1536.
- 30 J. PUMP UND U. WANNAGAT, *Monatsh. Chem.*, 93 (1962) 352.
- 31 W. C. SCHUMB UND L. H. TOWLE, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 6085; U. WANNAGAT, P. SCHMIDT UND M. SCHULZE, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 409.