

## Synthese und struktur von *N,N*-bis(trimethylsilyl)trifluormethansulfonsäureamid

Simon Jonas <sup>a</sup>, Matthias Westerhausen <sup>b</sup>, Gerhard Simchen <sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Hoechst, F + E PM I, F / BF, Geb. G 832, D-65926 Frankfurt am Main, Germany

<sup>b</sup> Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, Meiserstr. 1, D-80333 München, Germany

<sup>c</sup> Institut für Organische Chemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart, Germany

Eingegangen 21 März 1997; hergesehen 6 Juni 1997

### Abstract

The reaction of trifluoromethane sulfonic acid anhydride with hexamethyldisilazane in the presence of triethylamine yields the silylating reagent *N,N*-bis(trimethylsilyl)trifluoromethane sulfonic acid amide **2** (monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 871.4(2)$  pm,  $b = 1187.0(2)$  pm,  $c = 1423.5(3)$  pm,  $\beta = 97.164(8)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $wR_2 = 0.1199$ ). The molecular structure shows strong intramolecular O–Si contacts of 289.8 pm, which can be interpreted by interaction of the oxygen centered electron pair with one of the  $\sigma^*(\text{Si}-\text{C})$  orbitals of the trimethylsilyl group. Due to a 1,3-trimethylsilyl shift in solution, two tautomeric forms are detected by NMR spectroscopy. The molar ratio of these isomeres depends strongly on the temperature of the solvent.

### Zusammenfassung

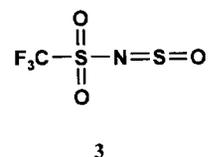
Die Reaktion von Trifluormethansulfonsäureanhydrid mit Hexamethyldisilazan liefert in Anwesenheit von Triethylamin das Silylierungsreagenz *N,N*-Bis(trimethylsilyl)trifluormethansulfonsäureamid **2** (monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 871.4(2)$  pm,  $b = 1187.0(2)$  pm,  $c = 1423.5(3)$  pm,  $\beta = 97.164(8)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $wR_2 = 0,1199$ ). Die Molekülstruktur zeigt starke intramolekulare O–Si-Kontakte von 289.8 pm, die sich durch die Wechselwirkung eines freien Elektronenpaares des Sauerstoffatoms mit einem  $\sigma^*(\text{Si}-\text{C})$ -Orbital verstehen lassen. In Lösung führt die 1,3-Trimethylsilylverschiebung zu zwei NMR-spektroskopisch nachweisbaren Tautomeren, deren Konzentrationsverhältnisse von der Temperatur des Lösungsmittels abhängen. © 1997 Elsevier Science S.A.

**Keywords:** Silylation; Tautomerism; NMR; X-ray structure; Trifluoromethane sulfonic acid

### 1. Einleitung

Seit über 30 Jahren haben Trialkylsilylreste als Schutzgruppen eine große präparative Bedeutung. Ein sehr reaktives und oft verwendetes Silylierungsreagenz ist Trifluormethansulfonsäure(trimethylsilyl)ester (Trimethylsilyltriflat) **1** [1–4]. Trotz der Vielzahl der bekannten Silylierungsreagentien [4–6] besteht Bedarf an neuen und hoch reaktiven Silylierungsmitteln. Hier bietet sich nun *N,N*-Bis(trimethylsilyl)trifluormethansulfonsäureamid **2** an, das bezüglich seines Silylierungspotentials bisher noch nicht untersucht worden ist. In der Literatur ist bisher nur eine Möglichkeit zur Darstellung von **2** veröffentlicht [7–10],

wobei vom Trifluormethansulfonsäurethionylimin **3** ausgegangen wird.



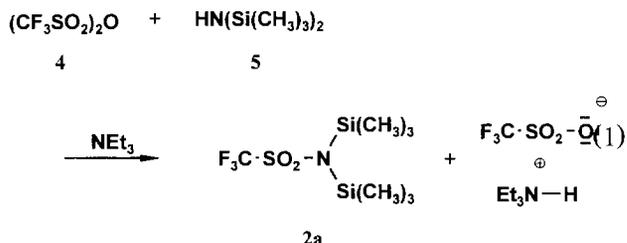
Wir stellten **2** auf einem einfachen Weg aus Trifluormethansulfonsäureanhydrid **4** her, wobei aus NMR-Spektren hervorgeht, daß es sich bei **2** um ein Isomerenmisch in einem silatautomeren Gleichgewicht (**2a** und **2b**) handelt. Uns interessierte nun die Abhängigkeit dieses Gleichgewichts von der Art und der Temperatur des Lösungsmittels.

\* Corresponding author.

## 2. Diskussion der ergebnisse

### 2.1. Synthese

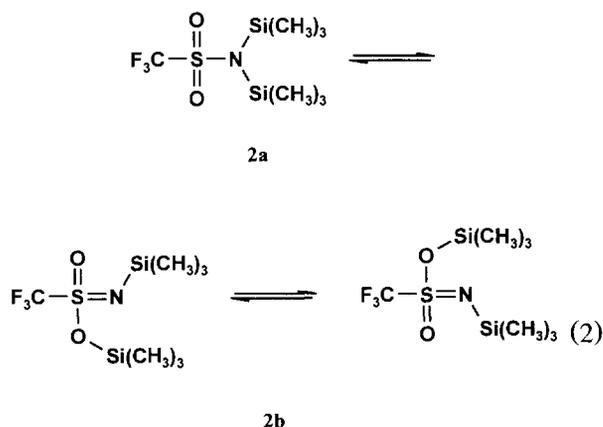
**2a** läßt sich entsprechend formule. (1) in guter Ausbeute aus Trifluormethansulfonsäureanhydrid **4** und Hexamethyldisilazan **5** in Methylenchlorid unter Zugabe von Triethylamin darstellen.



Das in flüssiger Form stöchiometrisch anfallende Salz Triethylammoniumtriflat ist in chlorierten Kohlenwasserstoffen gut, in Diethylether und *n*-Pentan dagegen kaum löslich und kann daher leicht abgetrennt werden.

### 2.2. NMR-spektroskopie

Aus den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren ist zu ersehen, daß es sich bei **2** um ein Isomeregemisch handelt. Die verschiedenen Isomere entstehen durch 1,3-Verschiebung einer Trimethylsilylgruppe vom Stickstoff-zum Sauerstoffatom, so daß sich das in formule. (2) dargestellte Gleichgewicht formulieren läßt (die *cis/trans*-Isomere des Isomers **2b** bleiben hier unberücksichtigt):



Ähnliche Systeme sind literaturbekannt [11].

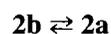
In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren liegen die Signale der Methylprotonen der Trimethylsilylgruppe im Fall einer Silicium-Stickstoff-Bindung grundsätzlich tieffeldverschoben im Vergleich zu denen einer Trimethylsilylgruppe am Sauerstoffatom. *N,N*-Bis(trimethyl-

silyl)trifluormethansulfonsäureamid **2a** stellt bei Zimmertemperatur den Hauptanteil im Isomeregemisch **2** dar. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheinen im Bereich der Trimethylsilylgruppe ein Singulett mit großer Intensität und zwei Singuletts von wesentlich geringerer Intensität. Deshalb kann das intensive Signal dem Isomer **2a** zugeordnet werden. Die zwei Quartetts mit stark unterschiedlichen Intensitäten im Bereich der  $\text{CF}_3$ -Gruppe ermöglichen eine leichte Zuordnung zu den Isomeren.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum treten zwei Singuletts bei 0.35 und 1.31 ppm auf. Sie unterscheiden sich deutlich durch ihre Linienbreite. Das breite Signal bei 1.31 ppm wurde den Kohlenstoffatomen der Trimethylsilylgruppe am Stickstoffatom zugeordnet, das schmale Signal bei 0.35 ppm der Trimethylsilylgruppe am Sauerstoffatom. Der Hauptgrund für die Linienverbreiterung ist die gehinderte Rotation um die S=N-Doppelbindung, einen geringeren Einfluß übt das Quadrupolmoment des  $^{14}\text{N}$ -Kerns aus. Ein weiterer Hinweis auf die Richtigkeit der Signalzuordnung ist die Schärfe des Signals der Kohlenstoffatome der Trimethylsilylgruppen in **2a**. Hier liegen Einfachbindungen vor, und es kann eine ungehinderte Rotation um die S-N-Bindung stattfinden. Bei der Zuordnung der verschiedenen Signale für **2b** im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum wurden Vergleichsdaten aus der Literatur herangezogen [11,12].

Nachdem aus den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren klar hervorgeht, welches Isomer im Überschuß vorliegt, konnten die Signale in dem gekoppelten  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum an Hand der Intensitäten eindeutig zugeordnet werden.

Es wurden Untersuchungen angestellt, die Lage des Gleichgewichts zwischen **2a** und **2b** durch die Änderung der Polarität des Lösungsmittels und der Temperatur zu beeinflussen. Dazu wurde **2** in Benzol- $d_6$  sowie Deuteriochloroform gelöst und  $^{19}\text{F}$  NMR-spektroskopisch bei verschiedenen Temperaturen vermessen. Bei der Gleichgewichtsreaktion



ist die Gleichgewichtskonstante  $K_T$  definiert als

$$K_T = \frac{[\mathbf{2a}]}{[\mathbf{2b}]} \quad \text{und} \quad \Delta G = -RT \cdot \ln K_T.$$

Einsetzen in die Gibbs-Helmholtz-Gl. ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) ergibt

$$\ln K_T = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Tabelle 1 enthält die für die verschiedenen Lösungsmittel und unterschiedlichen Temperaturen ermittelten Werte für  $K_T$  und  $\ln K_T$ .

Die Auftragung von  $\ln K_T$  gegen  $\frac{1}{T}$  liefert als Steigung  $-\frac{\Delta H}{R}$  und als Achsenabschnitt  $\frac{\Delta S}{R}$ . Die

Tabelle 1

$K_T$ -sowie  $\ln K_T$ -Werte des Gleichgewichts zwischen **2b** und **2a** in Benzol- $d_6$  und Deuteriochloroform in Abhängigkeit von der Temperatur

$T$ (K)	$K_T$ (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	$\ln K_T$ (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	$K_T$ (CDCl <sub>3</sub> )	$\ln K_T$ (CDCl <sub>3</sub> )
245	–	–	7.65	2.03
280	–	–	5.41	1.69
285	4.02	1.39	–	–
300	2.85	1.05	3.00	1.10
328	–	–	1.27	0.24
348	0.75	-0.29	–	–

Abschätzung der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  von  $-16$  kJ/mol und der Reaktionsentropie  $\Delta S$  von  $-47$  J/K mol liefert Werte ähnlich denen für die Keto-Enol-Tautomerie der  $\beta$ -Diketone [13,14]. Da alle Meßwerte auf einer Geraden liegen, spielt die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels offensichtlich keine Rolle. Dieser Befund stärkt die Annahme der intramolekularen Silylverschiebung und schließt bimolekulare Trimethylsilylrest-Übertragungen aus; außerdem ist die Lage des Gleichgewichts unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel.

Da bei den Isomeren **2a** und **2b** die gleiche Bindungsanzahl vorliegt, wird es sich bei der Entropieänderung weniger um eine Veränderung der Schwingungsfreiheitsgrade als vielmehr um eine Zunahme der Rotationsfreiheitsgrade handeln. Während im Isomer **2a** zwei Reste am Schwefel rotieren können (die Sauerstoffatome bleiben wegen unendlichzahliger Drehachse unberücksichtigt), sind es bei **2b** drei Reste.

Um zu klären, ob die Anwesenheit von Lösungsmitteln für die beschriebene Silatautomerie zwischen **2a** und **2b** notwendig ist, wurde **2** in der etwas unterkühlten Schmelze bei  $30^\circ\text{C}$  NMR-spektroskopisch mit externem Standard vermessen (**2** ist stark kristallisationsgehemmt, der Schmelzpunkt beträgt  $34^\circ\text{C}$ ). Aus den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{19}\text{F}$  NMR-Spektren ist ersichtlich, daß sich das Isomerenverhältnis zwischen **2a** und **2b** in der Schmelze wenig von dem in Lösung unterscheidet. Bei gleicher Temperatur ist der Anteil von **2a** nur unwesentlich höher als in Lösung. Die chemischen Verschiebungen der NMR-Signale sowie die Kopplungskonstanten sind vergleichbar mit den Daten der in Lösung aufgenommenen NMR-Spektren.

Um die Lage des Silatautomerengleichgewichts von **2** im Festkörper kennenzulernen, wurde die Schmelze bei  $10^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht. Von dem erhaltenen kristallinen Feststoff wurden ein  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - sowie ein  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Festkörper-NMR-Spektrum aufgenommen. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheinen zwei Singulets bei  $3.26$  ppm und  $3.66$  ppm sowie ein Multiplett um den Schwerpunkt bei  $120.49$  ppm. Das Multiplett wird der  $\text{CF}_3$ -Gruppe, die Singulets jeweils den drei Methylgruppen, die an das gleiche Siliciumatom gebunden

sind, zugeordnet, woraus folgt, daß im kristallinen Feststoff nur ein Isomer vorhanden sein kann. Im anderen Fall müßten im Bereich der Trimethylsilylgruppen mehr als zwei Signale sichtbar sein. Jedoch liefert erst die Auswertung des  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums die eindeutige Zuordnung zum Isomer **2a**. Man erhält auch hier zwei Singulets im Trimethylsilylbereich, die mit  $19.56$  ppm und  $21.03$  ppm sehr dicht nebeneinander liegen. Vergleicht man die chemischen Verschiebungen des Festkörper-NMR-Spektrums mit denen der in Lösung aufgenommenen NMR-Spektren, so lassen sich diese Signale eindeutig dem Isomer **2a** zuordnen. Aus der Schmelze von **2** kristallisiert also nur das Isomer **2a**.

### 2.3. Röntgenstrukturanalyse

Wie oben beschrieben kristallisiert die farblose Schmelze von **2** nach längerem Stehen bei  $10^\circ\text{C}$  vollständig. Aus dem Kristallinat konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle entnommen werden. Die gefundene Molekülstruktur des Isomers **2a** bestätigt die Interpretation der Festkörper-NMR-Spektren. Die Verbindung **2a** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, die systematischen Auslöschungen ergaben die Raumgruppe  $P2_1/n$ . Abb. 1 zeigt die Ansicht der Molekülstruktur.

In Tabelle 2 sind die Ortskoordinaten und äquivalenten Auslenkungsparameter, in Tabelle 3 ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

Das Stickstoffatom  $\text{N}_1$  ist mit einer Winkelsumme von  $358.6^\circ$  nahezu planar koordiniert. Die Geometrie am Schwefelatom  $\text{S}_1$  weicht von der Tetraedergeometrie ab. So ist der  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ -Winkel auf  $118.8^\circ$  aufgeweitet. Der  $\text{S}-\text{N}$ -Bindungsabstand ist verkürzt und liegt mit  $158.8$  pm zwischen den Werten für eine Einfachbindung (die korrigierte Summe der kovalenten Radien nach Schomaker-Stevenson beträgt  $174$  pm [15,16]) und einer  $\text{S}=\text{N}$ -Doppelbindung ( $150.8$  pm, als Vergleich dient die Struktur der Verbindung  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{N}=\text{S}$  **6** [17]). Das nichtbindende Elektronenpaar am Stick-

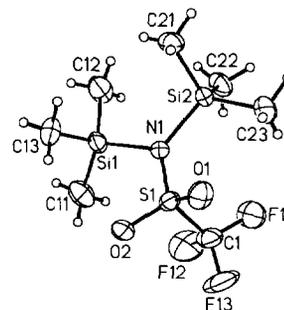


Fig. 1. Strukturmodell und Numerierungsschema des *N,N*-Bis(trimethylsilyl)trifluoromethansulfonsäureamids (**2a**). Die Auslenkungselipsoide sind auf 50% skaliert. Auf die Bezifferung der mit willkürlichen Radien gezeichneten Wasserstoffatome wurde der besseren Übersichtlichkeit wegen verzichtet.

Tabelle 2

Atomkoordinaten ( $1 \times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **2a**

	x	y	z	U(eq)
S(1)	167(1)	7230(1)	3294(1)	31(1)
O(1)	-208(2)	6086(1)	3056(1)	47(1)
O(2)	1549(2)	7464(1)	3918(1)	39(1)
C(1)	-1377(3)	7685(3)	3973(2)	50(1)
F(11)	-2752(2)	7627(2)	3474(1)	80(1)
F(12)	-1159(2)	8734(2)	4274(1)	81(1)
F(13)	-1380(2)	7039(2)	4727(1)	86(1)
N(1)	37(2)	8041(1)	2400(1)	28(1)
Si(1)	1559(1)	9102(1)	2409(1)	32(1)
C(11)	1744(4)	9969(2)	3496(2)	53(1)
C(12)	983(4)	10094(3)	1419(2)	60(1)
C(13)	3383(3)	8381(3)	2246(2)	48(1)
Si(2)	-1287(1)	7738(1)	1325(1)	30(1)
C(21)	-62(3)	7402(3)	384(2)	43(1)
C(22)	-2544(3)	8989(3)	1080(2)	46(1)
C(23)	-2555(4)	6511(3)	1439(2)	64(1)

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

stoffatom kann offensichtlich mit  $\pi^*$ -Orbitalen der S=O-Bindungen in Wechselwirkung treten.

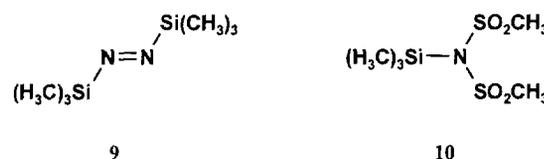
Besonders auffällig sind die außergewöhnlich langen N–Si-Bindungslängen. Sie betragen im Mittelwert 183 pm und entsprechen damit dem korrigierten Abstand nach Schomaker-Stevenson von 182 pm [15,16]. Es sind nur wenige Molekülstrukturen mit Bindungslängen von über 180 pm zwischen tetrakoordiniertem, vierwertigem Silicium und Stickstoff bekannt. Im Mittelwert beträgt die Länge von bekannten N–Si-Bindungen 174(4) pm [18]. Als Beispiele seien hier die N–Si-Bindungslängen

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) der Verbindung **2a**

S(1)–O(1)	142.8(2)	S(1)–O(2)	143.2(2)
S(1)–N(1)	158.8(2)	S(1)–C(1)	183.3(2)
C(1)–F(11)	131.6(3)	N(1)–Si(1)	182.8(2)
C(1)–F(12)	132.2(4)	Si(1)–C(13)	184.5(3)
C(1)–F(13)	131.9(3)	Si(1)–C(12)	185.7(3)
N(1)–Si(2)	183.3(2)	Si(2)–C(23)	184.7(3)
Si(1)–C(11)	184.8(3)	Si(2)–C(21)	185.8(2)
Si(2)–C(22)	185.2(3)		
O(1)–S(1)–O(2)	118.8(1)	O(1)–S(1)–N(1)	113.3(1)
O(2)–S(1)–N(1)	110.5(1)	O(1)–S(1)–C(1)	104.2(1)
O(2)–S(1)–C(1)	103.4(1)	N(1)–S(1)–C(1)	105.1(1)
F(11)–C(1)–F(13)	108.3(2)	F(11)–C(1)–F(12)	107.9(2)
F(13)–C(1)–F(12)	107.4(2)	F(11)–C(1)–S(1)	112.2(2)
F(13)–C(1)–S(1)	109.5(2)	F(12)–C(1)–S(1)	111.3(2)
S(1)–N(1)–Si(1)	115.6(1)	S(1)–N(1)–Si(2)	121.6(1)
Si(1)–N(1)–Si(2)	121.4(1)	N(1)–Si(1)–C(13)	108.4(1)
N(1)–Si(1)–C(11)	112.1(1)	C(13)–Si(1)–C(11)	112.1(1)
N(1)–Si(1)–C(12)	107.7(1)	C(13)–Si(1)–C(12)	110.8(2)
C(11)–Si(1)–C(12)	105.6(2)	N(1)–Si(2)–C(23)	113.7(1)
N(1)–Si(2)–C(22)	107.2(1)	C(23)–Si(2)–C(22)	107.6(2)
N(1)–Si(2)–C(21)	106.6(1)	C(23)–Si(2)–C(21)	107.3(2)
C(22)–Si(2)–C(21)	114.6(1)		

im Schwefel–tris(trimethylsilyl)triimid **6** (175.7 pm [17]), Hexamethyldisilazan **5** (173.8 pm [19]), *N*-Methylbis(trimethylsilyl)amin **7** (171.9 pm [20]) und Trisilylamin **8** (173.4 pm [19]) genannt. Diese verkürzten Bindungen haben ihre Ursache in der Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms mit  $\sigma^*$ -Orbitalen der Si–C-Bindungen. Je nachdem, ob sich die  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der anderen Bindungspartner am Stickstoffatom verstärken oder verringern, weiten oder verkürzen sich die N–Si-Bindungen. So beträgt die Länge der N–Si-Bindung im Bis(trimethylsilyl)diimin **9** 180.8 pm [21] und im *N*-(Trimethylsilyl)dimesylamin **10** sogar 185.1 pm [18].



Eine weitere interessante Auffälligkeit der Molekülstruktur von **2a** zeigen die beiden intramolekularen  $O_1$ – $Si_2$ - und  $O_2$ – $Si_1$ -Atomabstände. Aus Abb. 2 ist zu erkennen, daß jeweils die  $CF_3$ - zur  $SO_2$ -Gruppe und die beiden Trimethylsilylgruppen staggered zueinander stehen. Beide O–Si–Abstände sind mit 319.7 pm ( $O_1$ – $Si_2$ ) und 289.8 pm ( $O_2$ – $Si_1$ ) kleiner als die Summe der Van der Waals Radien ( $r_{vdw} = 360$  pm [22]). Der  $O_2$ – $Si_1$ -Abstand ist so kurz, daß man für das Siliciumatom  $Si_1$  von einer Koordinationszahlerhöhung auf 4 + 1 sprechen kann. Das Koordinationspolyeder einer verzerrt trigonalen Bipyramide ist in Abb. 2 dargestellt.

Die Winkelsumme an  $Si_1$ , die durch die äquatorialen Eckatome der trigonalen Bipyramide gebildet wird, beträgt  $332.6^\circ$  und weicht damit von  $360^\circ$  für eine Ebene ab. Der Winkel  $O_2$ – $Si_1$ – $C_{12}$  liegt mit  $164.2^\circ$  ziemlich nahe an  $180^\circ$ . Die Geometrie an  $Si_1$  deutet auf eine starke Wechselwirkung zum Sauerstoffatom  $O_2$  hin, das

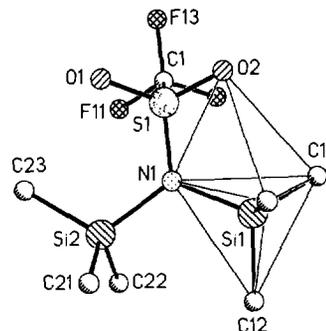


Fig. 2. Darstellung des Strukturmodells von *N,N*-Bis(trimethylsilyl)trifluormethansulfonsäureamid **2a** mit eingezeichnetem Koordinationspolyeder von  $Si_1$ . Die Beschriftungen für  $C_{13}$  und  $F_{12}$  sind sinngemäß zu ergänzen.

über zwei besetzte  $p$ -Orbitale verfügt und damit die Möglichkeit hat, mit dem  $\sigma^*$ -Orbital der  $\text{Si}_1\text{-C}_{12}$ -Bindung in Wechselwirkung zu treten. Diese Hyperkonjugation hat eine Schwächung der  $\text{Si}_1\text{-C}_{12}$ -Bindung zur Folge. Tatsächlich ist die  $\text{Si}_1\text{-C}_{12}$ -Bindung mit 185.7 pm länger als die zwei anderen  $\text{Si}_1\text{-C}$ -Bindungen mit 184.5 und 184.8 pm. Auch sind die Bindungswinkel in der verzerrten Polyederebene mit Ausnahme des Winkels  $\text{N}_1\text{-Si}_1\text{-C}_{13}$  mit  $112.1^\circ$  größer als die Winkel zu den apicalen Atomen ( $105.6$  bis  $110.8^\circ$ ). Neben dem beschriebenen Effekt der Hyperkonjugation kommt es wegen der entgegengesetzten Partialladungen zwischen Sauerstoff und Silicium zu einer elektrostatischen Anziehung, deren Beitrag jedoch eher klein gegenüber dem elektronischen ist.

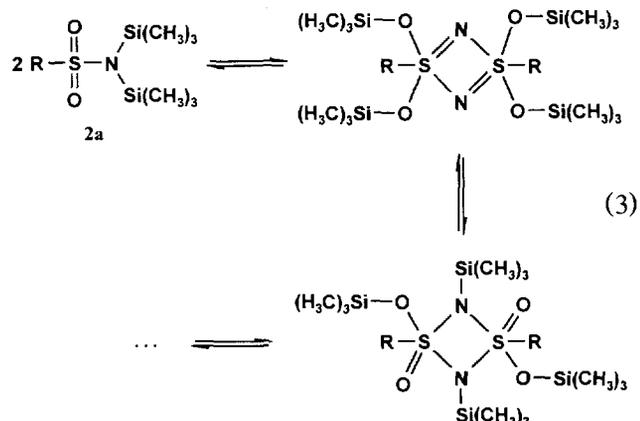
Anders liegen die Verhältnisse am  $\text{Si}_2$ -Atom. Man kann nur noch von einer sehr geringen Wechselwirkung zwischen  $\text{O}_1$  und  $\text{Si}_2$  sprechen. Für  $\text{Si}_2$  läßt sich kein vergleichbares Koordinationspolyeder wie für  $\text{Si}_1$  beschreiben. Die Winkel  $\text{O}_1\text{-Si}_2\text{-C}_{21}$  mit  $106.5^\circ$  und  $\text{O}_1\text{-Si}_2\text{-C}_{22}$  mit  $138.3^\circ$  weichen zu stark von  $180^\circ$  ab. Wegen der oben beschriebenen sterischen Anordnung der Trimethylsilyl-Gruppen zueinander ist kein antibindendes  $\text{Si-C}$ -Orbital in Richtung des Sauerstoffatoms  $\text{O}_1$  gerichtet. Hier besteht nur die Möglichkeit, daß die besetzten  $p$ -Orbitale des  $\text{O}_1$ -Atoms mit den seitlich weggerichteten  $\sigma^*$ -Orbitalen der  $\text{Si}_2\text{-C}_{21}$ - und  $\text{Si}_2\text{-C}_{22}$ -Bindungen wechselwirken können. Da eine Orbitalüberlappung sterisch ungünstig ist und sich diese Wechselwirkung auf zwei  $\sigma^*$ -Orbitale verteilt, muß das Sauerstoffatom  $\text{O}_1$  einen größeren Abstand zum  $\text{Si}_2$  einnehmen als dem  $\text{O}_2\text{-Si}_1$ -Abstand entspricht. Ein Hinweis auf diese Orbitalwechselwirkung ist auch hier die Verlängerung der  $\text{Si}_2\text{-C}_{21}$ - und  $\text{Si}_2\text{-C}_{22}$ -Bindungen (185.8 und 185.2 pm) gegenüber der  $\text{Si}_2\text{-C}_{23}$ -Bindung mit 184.7 pm.

Aufgrund der bestehenden starken Wechselwirkung zwischen  $\text{O}_2$  und  $\text{Si}_1$  läßt sich das Auftreten des zuvor beschriebenen Silatautomerengleichgewichts leichter verstehen, wenn man eine  $\text{O-Si}$ -Bindungsbildung unter gleichzeitigem  $\text{N-Si}$ -Bindungsbruch annimmt.

#### 2.4. Massenspektrometrie

Im Massenspektrum einer Probe von Verbindung **2** bei 20 und 70 eV tritt bei  $m/e = 147$  ein Signal mit charakteristischem Isotopenmuster mit hoher Intensität auf. Durch Vergleich mit einem simulierten Isotopenmuster konnte dieses Bruchstück als  $[\text{Me}_3\text{Si-O-SiMe}_2]^+$  identifiziert werden. In Ref. [11] wird das Auftreten eines solchen Teilchens als Hinweis auf das Vorhandensein einer  $\text{Si-O}$ -Bindung im Ausgangsmolekül gewertet. Da in beiden Massenspektren Signale bei Masseneinheiten oberhalb des Molmassepeaks auftauchen, wird vermutet, daß sich ähnlich wie in Ref. [11] unter den Bedingungen im Massenspektrometer

entsprechend formulierte. (3) Dimere bilden, die einen  $\text{SN}$ -Vierring enthalten.



Solche Vierringsysteme aus Schwefel und Stickstoff können sehr stabil sein. Inwieweit sie bei dem Isomerengemisch von **2** eine Rolle spielen, ist nicht geklärt.

### 3. Experimentelles

#### 3.1. Allgemeines

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre aus trockenem Reinstargon durchgeführt. Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Hexamethyldisilazan und Triethylamin wurden von der Fa. Fluka (Buchs/Schweiz) bezogen und direkt eingesetzt.  $n$ -Pentan wurde über Natrium absolutiert, Methylenechlorid zweimal über Phosphorpentoxid und anschließend über Calciumhydrid destilliert.

Zur Aufnahme der Kernresonanzspektren von gelösten Proben standen die Spektrometer des Typs AM 200, AC 250 und ARX 300 der Fa. Bruker (Karlsruhe) zur Verfügung. Festkörper-NMR-Spektren wurden mit Hilfe des Spektrometers CXP 300 der Fa. Bruker (Karlsruhe) aufgenommen. Für die Probe wurde ein 4 mm-Rotor verwendet. Die Rotationsfrequenzen betragen 4250 Hz ( $^{13}\text{C}$ ) und 4000 Hz ( $^{29}\text{Si}$ ). Die Meßtemperatur lag bei 300 K. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  [ppm] beziehen sich entweder auf den externen Standard Tetramethylsilan (TMS), oder es wurde das deuterierte Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$  als Lockmittel und interner Standard verwendet. Von diesem wurde für  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$  auf TMS und für  $^{19}\text{F}$  auf  $\text{CFCl}_3$  als Standard mit  $\delta = 0.00$  ppm zurückgerechnet. Die Festkörper-NMR-Spektren wurden unter Kreuzpolarisationsbedingungen und  $^1\text{H}$ -entkoppelt aufgenommen (Entkopplungsfrequenz 62 kHz). Für die Multiplizität der Feinstrukturen der Signale gelten folgende Abkürzungen: s = Singulett, q = Quartett, dc = Decett, m = Multipllett. Für die Massenspektren stand ein Massenspektrometer

Varian MAT 711, zur Aufnahme des IR-Spektrums das Perkin-Elmer-IR-Spektrometer des Typs 457 zur Verfügung. Die Probe wurde als Lösung in  $\text{CDCl}_3$  in einer NaCl-Küvette vermessen. Es werden die Absorptionsbanden in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Für die Intensitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: w = schwach, m = mittelstark, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter. Der Schmelzpunkt wurde im Schmelzpunktbestimmungsgerät SMP 20 der Fa. Büchi (Flawil/Schweiz) bestimmt.

### 3.2. Darstellung von *N,N*-bis(trimethylsilyl)trifluormethansulfonsäureamid **2**

In einen Dreihalskolben mit Innenthermometer, Rückflußkühler, Tropftrichter mit Sicapent-Trockenrohr und Magnetrührer tropft man langsam unter Eiskühlung 55.8 ml (95.93 g, 340 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid **4** zu einer Lösung von 73 ml (56.49 g, 350 mmol) Hexamethyldisilazan **5** in 100 ml Methylenchlorid. Dabei steigt die Innentemperatur nicht über 20°C. Nach der Zugabe läßt man die Mischung bei Raumtemperatur über Nacht rühren. Anschließend wird das Reaktionsgemisch zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Kühlen auf 0°C erfolgt die langsame Zugabe von 209 ml (151.78 g, 1.5 mol) Triethylamin. Es wird 90 min bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach beendeter Reaktion werden Methylenchlorid und Triethylamin im Vakuum entfernt und das verbleibende Produktgemisch mit 300 ml *n*-Pentan versetzt. Nach einstündigem Rühren pipettiert man die flüssige schwarze Salzphase ab. Die Pentanphase läßt man über Nacht abkühlen, dekantiert vom Rückstand und entfernt das *n*-Pentan im Vakuum. Für die Destillation des Rohproduktes verwendet man eine beheizte SPALTROHR-Kolonne und wählt ein Rücklaufverhältnis von 1:20. Ausbeute 85.11 g (290 mmol), 85%.

Sdp.: 73–74°C/12 Torr (Lit.: 43–45°C/0.08 Torr [8]); Smp.: 34°C (Lit.: 39°C [7]).

IR (vgl. [7]) ( $\text{CDCl}_3$  – Lösung in einer NaCl-Küvette,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2980 sh, 2950 m, 2880 w, 1385 s, 1355 vs, 1250 vs, 1210 vs, 1180 vs, 1140 vs, 950 vs, 845 vs, 815 vs, 760 m, 670 m, 640 m, 595 vs, 565 s.

MS (PT 295 K, QT 400 K): 20 eV: 293 ( $\text{M}^+$ , 7.4%), 278 (29.9%), 206 (11.7%), 156 (1.9%), 147 (100%), 137 (27.4%), 77 (7.6%), 73 (84.7%). 70 eV: 293 ( $\text{M}^+$ , 1.3%), 278 (8.1%), 206 (3.8%), 156 (3.8%), 147 (100%), 137 (6.4%), 77 (19.8%), 73 (84.7%).

NMR für **2a** ( $\text{CDCl}_3$ -Lsg., 30°C):  $^1\text{H}$ :  $\delta$  0.40 (s, Me,  $^2\text{J}(\text{H}-^{29}\text{Si}) = 6.7$  Hz).  $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  3.24 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $^1\text{J}(\text{C}-^{29}\text{Si}) = 60.0$  Hz), 119.71 (q,  $\text{CF}_3$ ,  $^1\text{J}(\text{C}-^{19}\text{F}) = (-) 323.0$  Hz).  $^{19}\text{F}$ :  $\delta$  -76.74 (s,  $\text{CF}_3$ ).  $^{29}\text{Si}$ :  $\delta$  18.50 (dc,  $\text{SiMe}_3$ ,  $^2\text{J}(\text{Si}-\text{H}) = 6.8$  Hz).

NMR für **2a** (Schmelze,  $\text{CDCl}_3$  ext., 30°C):  $^1\text{H}$ :  $\delta$  0.51 (s, Me).  $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  2.95 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $^1\text{J}(\text{C}-^{29}\text{Si}) = 59.6$  Hz), 119.92 (q,  $\text{CF}_3$ ,  $^1\text{J}(\text{C}-^{19}\text{F}) = (-) 322.7$  Hz).  $^{19}\text{F}$ :

$\delta$ -77.18 (s,  $\text{CF}_3$ ). NMR für **2a** (Festkörper, 30°C):  $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  3.26 und 3.66 (jeweils s,  $\text{CH}_3$ ), 120.49 (m,  $\text{CF}_3$ ).  $^{29}\text{Si}$ :  $\delta$  19.56 und 21.03 (jeweils s,  $\text{SiCH}_3$ ).

NMR für **2b** ( $\text{CDCl}_3$ -Lsg., 30°C):  $^1\text{H}$ :  $\delta$  0.16 (s,  $\text{OSiMe}$ ,  $^2\text{J}(\text{H}-^{29}\text{Si}) = 6.8$  Hz), 0.38 (s,  $\text{NSiMe}$ ,  $^2\text{J}(\text{H}-^{29}\text{Si}) = 6.8$  Hz).  $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  0.35 (s,  $\text{OSiCH}_3$ ), 1.31 (s,  $\text{NSiCH}_3$ ), 119.33 (q,  $\text{CF}_3$ ,  $^1\text{J}(\text{C}-^{19}\text{F}) = (-) 321.7$  Hz).  $^{19}\text{F}$ :  $\delta$  -79.24 (s,  $\text{CF}_3$ ).  $^{29}\text{Si}$ :  $\delta$  35.64 (dc,  $\text{OSiMe}_3$ ,  $^2\text{J}(\text{Si}-\text{H}) = 7.0$  Hz), 2.29 (dc,  $\text{NSiMe}_3$ ,  $^2\text{J}(\text{Si}-\text{H}) = 6.9$  Hz).

NMR für **2b** (Schmelze,  $\text{CDCl}_3$  ext., 30°C):  $^1\text{H}$ :  $\delta$  0.17 (s,  $\text{OSiMe}$ ), 0.31 (s,  $\text{NSiMe}$ ).  $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  0.05 (s,  $\text{OSiCH}_3$ ), 1.00 (s,  $\text{NSiCH}_3$ ), 119.53 (q,  $\text{CF}_3$ ,  $^1\text{J}(\text{C}-^{19}\text{F}) = (-) 321.0$  Hz).  $^{19}\text{F}$ :  $\delta$  -79.72 (s,  $\text{CF}_3$ ).

### 3.3. Kristallstrukturanalyse

Einkristalle von **2** wurden nujolummantelt in dünnwandige Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen und

Tabelle 4

Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Summenformel	$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{F}_3\text{NO}_2\text{SSi}$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	293.46
Meßtemperatur (°C)	-80 (2)
Kristallabmessungen (mm)	$0.6 \times 0.4 \times 0.3$
Kristallklasse	monoklin
Raumgruppe [23]	$P2_1/n$ (Nr. 14)
<i>a</i> (pm)	871.4 (2)
<i>b</i> (pm)	1187.0 (2)
<i>c</i> (pm)	1423.5 (3)
$\beta$ (°)	97.164 (8)
<i>V</i> ( $\text{nm}^3$ )	1.4609 (5)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	616
$\rho_{\text{ber}}$ ( $1 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ )	1.334
$\mu$ ( $\text{Mo-K}\alpha \text{ mm}^{-1}$ )	0.406
Meßbereich (°)	$3 \leq 2\theta \leq 58$
Indexbereich	$0 \leq h \leq 11$ $0 \leq k \leq 16$ $-19 \leq l \leq 19$
Scanmodus und -breite (°)	$\omega$ -scan; 1.1
Scangeschwindigkeit (° $\text{min}^{-1}$ )	variabel; 4 bis 60
gemessene Reflexe	4108
symmetrieunabhängige Reflexe	3871 ( $R_{\text{int}} = 0.0269$ )
Meßwerte $N_o$ mit $F_o^2 > n\sigma(F_o^2)$	3871 ( $n = -3$ )
Restraints	0
Zahl der verfeinerten Parameter $N_p$	217
$N_o:N_p$	17.8:1
Gütefaktor <i>s</i> (an $F^2$ ) <sup>a</sup>	1.048
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Daten) <sup>b</sup>	0.1199
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ ) <sup>c</sup>	0.0436 (2994 Daten)
max./min. Restelektronendichte ( $\text{e nm}^{-3}$ )	379/-454

$$^a s = \sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)] / (N_o - N_p)}$$

$$^b wR_2 = \sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)] / \sum [w(F_o^2)]} \text{ mit } w^{-1}$$

$$= \sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2$$

$$^c R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / |F_o|.$$

auf dem Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens bei  $-80^{\circ}\text{C}$  zentriert (Mo-K  $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator). Es traten keine Absorptions- oder Extinktionsprobleme auf. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Das Lösen der Struktur gelang mit dem Programmsystem SHELXTL Plus [24,25], die Verfeinerung mit den Programmen SHELXTL PC oder SHELXL-93 (an  $F^2$ -Werten, alle Daten wurden berücksichtigt [26], wobei die Funktion  $\sum_w(F_o^2 - F_c^2)^2$  minimalisiert wurde). Dabei wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome für alle schwereren Atome von Cromer und Mann [27] und für die Wasserstoffatome nach Stewart et al. [28] verwendet.

Alle schweren Atome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome isotrop verfeinert.

Weitere Einzelheiten zu der Strukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406602 angefordert werden.

#### Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung. Herrn Prof. Dr. A. Schmidt, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, danken wir für die hilfreichen Diskussionsbeiträge, Herrn K. Müller, Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart, für die Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren und Herrn Dr. W. Schwarz für die Sammlung des Diffraktometerdatensatzes. Simon Jonas dankt der Prof. Dr. Zerweck/Cassella-Stiftung für die finanzielle Unterstützung.

#### Literaturverzeichnis

- [1] G. Simchen, W. Kober, *Synthesis* (1976) 259.  
 [2] R. Noyori, S. Murata, M. Suzuki, *Tetrahedron* 37 (1981) 3899.  
 [3] H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H.H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West, G. Simchen, *Synthesis* (1982) 1.  
 [4] G. Simchen, in: L.G. Larson (Hrsg.), *Advances in Silicon Chemistry*, Vol. 1, JAI Press, London, 1991, p. 189.  
 [5] A.E. Pierce, *Silylation of Organic Compounds*, Pierce Chemical, Rockford, IL, 1968.  
 [6] G. van Look, G. Simchen, J. Heberle, *Silylating Agents*, 2. Aufl., Fluka Chemie, Buchs, 1995.  
 [7] H.W. Roesky, M. Diehl, M. Banek, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1503.  
 [8] L.M. Yagupol'skij, V.I. Popov, N.V. Pavlenko, I.I. Maletina, A.A. Mironowa, R.Yu. Gavrilowa, V.V. Orda, *Zh. Org. Khim.* 22 (1986) 2169.  
 [9] F. Fockenberg, A. Haas, *Z. Naturforsch.* 41B (1986) 413.  
 [10] S.V. Pasenok, N.V. Kirij, Yu.L. Yagupolskij, D. Naumann, W. Tyrra, *J. Fluorine Chem.* 63 (1993) 179.  
 [11] A. Blaschette, D. Rinne, H.C. Marsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 420 (1976) 55.  
 [12] W. Lidy, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2542.  
 [13] J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* 9 (1980) 91.  
 [14] J. Emsley, *Structure and Bonding* 57 (1984) 147.  
 [15] V. Schomaker, D.P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 37.  
 [16] R. Blom, A. Haaland, *J. Mol. Struct.* 128 (1985) 21.  
 [17] S. Pohl, B. Krebs, U. Seyer, G. Henkel, *Chem. Ber.* 112 (1979) 1751.  
 [18] D. Schomburg, A. Blaschette, E. Wieland, *Z. Naturforsch.* 41B (1986) 1112.  
 [19] T. Fjeldberg, *J. Mol. Struct.* 112 (1984) 159.  
 [20] D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1987) 785.  
 [21] M. Veith, H. Bärmighausen, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 1806.  
 [22] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 2. Aufl., W. de Gruyter, Berlin, 1995, p. 335.  
 [23] T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Space Group Symmetry, 2. Aufl., D. Reidel, Dordrecht, 1984.  
 [24] SHELXTL Plus (PC-Version), Siemens Analytical X-Ray Instruments, 1989.  
 [25] SHELXTL PC, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., 1990.  
 [26] G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993.  
 [27] D.T. Cromer, J.B. Mann, *Acta Crystallogr. A* 24 (1968) 321.  
 [28] R.F. Stewart, E.R. Davidson, W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 3175.