

## N-HALOGEN-SILYLAMINE III\*. ZUR CHEMIE DER N-HALOGEN-HEXAMETHYLDISILAZANE\*\*

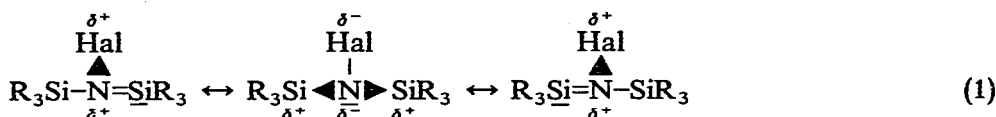
NILS WIBERG, FRIEDRICH RASCHIG<sup>2</sup> UND KARL HEINZ SCHMID<sup>2</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 11. März 1967)

### EINLEITUNG

Die chemischen Reaktionen der Verbindungen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$  ( $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$ ), über die im folgenden zusammenfassend berichtet werden soll, erfolgen fast ausschließlich am  $\text{Si}_2\text{NHal}$ -Molekülteil, also an der Stickstoff-Halogen- und an der Stickstoff-Silicium-Bindung. Sie unterscheiden sich im allgemeinen nicht wesentlich von den bekannten Reaktionen der Alkylhalogenamine  $\text{R}_2\text{NHal}$  und Silylamine  $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NH}$ . Allerdings beeinflussen die stickstoffgebundenen Atome Silicium sowie Halogen wegen ihres Bestrebens, Elektronen vom Stickstoff abzuziehen, die Reaktionsbereitschaft der Stickstoff-Halogen- bzw. Stickstoff-Silicium-Bindung:



So erwartet man nach dem Formelbild (1), welches die Verhältnisse in stark vereinfachender Weise wiedergibt, daß beim Ersatz des stickstoffgebundenen Wasserstoffs der Verbindung  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  durch ein Halogenatom die Basizität der N-Si-Gruppierung abnimmt und daß beim Austausch der Alkylgruppen in  $\text{R}_2\text{NHal}$  durch Silylgruppen die Oxydationskraft der N-Hal-Gruppierung wächst.

Im folgenden werden nun im Zusammenhang mit den Verbindungen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$  zunächst einige charakteristische Reaktionen der Stickstoff-Halogen-Gruppierung beschrieben. Der anschließende Abschnitt behandelt dann Reaktionen der Stickstoff-Silicium-Gruppierung. Über einige Eigenschaften der Verbindungsklasse berichteten wir bereits in vorläufigen Mitteilungen<sup>3,23</sup>, Bailey und West in einer 1965 erschienenen Publikation<sup>4</sup>.

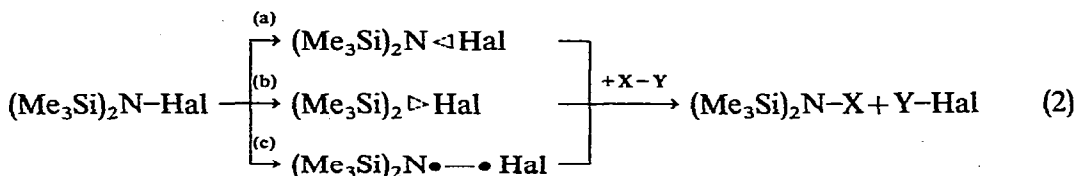
### I. REAKTIONEN DER N-HALOGEN-HEXAMETHYLDISILAZANE AN DER STICKSTOFF-HALOGEN-BINDUNG

Die Halogensubstitution in den Verbindungen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$  ist formal auf drei verschiedenen Wegen möglich: im Zuge der Substitutionsreaktion (2) kann das

\* II. Mitteilung: siehe vorstehende Mitteilung<sup>1</sup>.

\*\* Zugleich VI. Mitteilung über "Verbindungen des Siliciums"; für V. Mitteilung siehe vorstehende Mitteilung<sup>1</sup>.

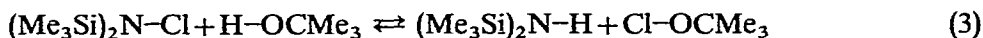
stickstoffgebundene Halogenatom das Molekül anionisch (2a), kationisch (2b) oder radikalisch (2c) verlassen:



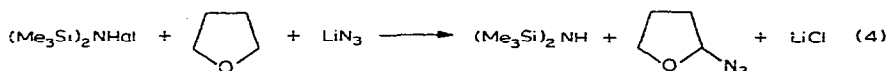
Für den bei organischen Halogenaminen bekannten *Reaktionstyp (2a)*<sup>5-8</sup> konnten wir bislang kein Beispiel auffinden: statt einer nucleophilen Substitution des Halogens am Stickstoff (2a) beobachteten wir eine nucleophile Substitution des  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Rests am Halogen (2b). Offensichtlich führt der Angriff des Nucleophils auf das sterisch wenig behinderte Halogenatom wesentlich rascher zu einem Substitutionsergebnis als der Angriff auf das räumlich versperrte Stickstoffatom\*. Dagegen konnten wir Reaktionen des Typs (2b) und (2c) beobachten.

### 1.1 Reaktionen des Typs (2b) (kationischer Halogenaustritt)

Die Verbindungen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$  sind wie die organischen Halogenamine  $\text{R}_2\text{NHal}$  Oxydationsmittel und führen beispielsweise Jodid in Jod oder Quecksilber in Quecksilberhalogenid ( $\text{Hal}=\text{Cl}$ ) über. Die Oxydationskraft von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$  (und entsprechendes gilt wohl für  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$ ) übertrifft jene der Dialkylchloramine: so führt die Umsetzung von tert-Butylhypochlorit mit Alkylaminen quantitativ zu Alkylhalogenaminen<sup>10</sup>, wogegen bei der bereits ausführlich beschriebenen Reaktion von tert-Butylhypochlorit mit Hexamethyldisilazan<sup>1</sup> höchstens 75% N-Chlor-hexamethyldisilazan in einer Gleichgewichtsreaktion (3) entstehen.



Eine kationische Substitution des Halogenatoms in den Verbindungen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$  erfolgt offensichtlich immer (bis zu einem von den Reaktionspartnern abhängigen Gleichgewicht) bei Einwirkung von *Basen* wie Lithiumalkyl (vgl. Anm.\* und Lit. 4), Lithiumdimethylamid, Dimethylamin, Trimethylamin, Lithiumazid, tert-Butanol\*\*<sup>\*</sup>. Häufig lassen sich die nach (2b) zu erwartenden Reaktionsprodukte nicht isolieren, da diese in vielfältiger Weise weiterreagieren können. So entstehen aus Lithiumazid und N-Halogen-hexamethyldisilazan in Tetrahydrofuran\*\*\* hauptsächlich  $\alpha$ -Azido-tetrahydrofuran, Hexamethyldisilazan und Lithiumchlorid.



\* Auch die von Bailey und West<sup>4</sup> beschriebene Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$  und einem Metallorganyl MR zu  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NR}$  erfolgt nach Meinung der Autoren über einen Metall-Brom-Austausch [ $\rightarrow (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{-NM} + \text{BrR}$ ] mit anschließender Bromidsubstitution am Kohlenstoff durch das  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^-$ -Anion.

\*\* Die Einwirkung von Säuren kann demgegenüber zu einer Spaltung der N-Si-Bindung bzw. zu einer radikalischen Abspaltung eines Halogenatoms führen (vgl. Abschnitt 2 der Veröffentlichung), wenn auch Reaktionen im Sinne von (2b) nicht ausgeschlossen sind, wie die zu  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBBr}_2$  und  $\text{Br}_2$  führende Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$  und  $\text{BBR}_3$  lehrt<sup>4</sup>.

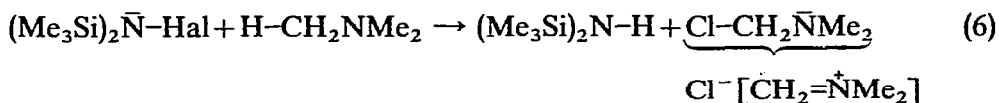
\*\*\* In Äther oder Methylchlorid wurde keine Umsetzung festgestellt. Für den Reaktionsablauf (4) ist offensichtlich eine gewisse Löslichkeit von  $\text{LiN}_3$  im Reaktionsmedium Voraussetzung.

offensichtlich als Folge radikalischer Vorgänge, welche sich der Gleichgewichtsreaktion (5)



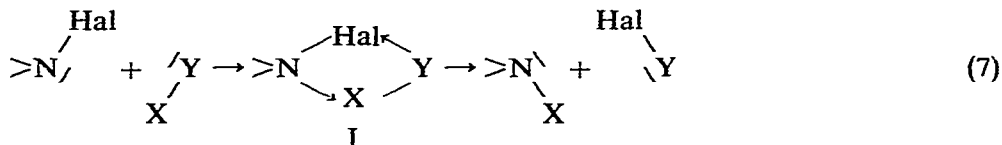
anschließen (sowohl  $\text{HalN}_3^9$ ) als auch  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$  in Verbindung mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$  (vgl. Abschnitt 2 der Veröffentlichung) sind Radikalstarter und können eine Radikalkettenreaktion zwischen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$  bzw.  $\text{HalN}_3$  und Tetrahydrofuran einleiten).

Als Reaktionsprodukt der Umsetzung von Trimethylamin und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) bei  $100^\circ$  entsteht neben  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  N,N-Dimethylformimmoniumhalogenid  $[\text{Me}_2\text{N}=\text{CH}_2]\text{Hal}$ . Somit findet offensichtlich keine nucleophile Substitution des Halogens durch Trimethylamin\*, sondern folgende, dem Ablauf (3) formal entsprechende Umsetzung (6) statt:



Dabei ist anzunehmen, daß Reaktion (6) wie im Falle der ähnlich verlaufenden Umsetzung von Chlor mit Trimethylamin ( $\text{Cl-Cl} + \text{H-CH}_2\text{NMe}_2 \rightarrow \text{Cl-H} + \text{Cl-CH}_2\text{-NMe}_2$ )<sup>12</sup> durch den nucleophilen Angriff des Trimethylamin-Stickstoffs (also nicht eines Methylkohlenstoffs!) am Halogenatom eingeleitet wird. Dieser mechanistischen Vorstellung entspricht auch der Befund, daß  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$  rascher als  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{-NCl}$  mit Trimethylamin reagiert\*\*.

Der kationische Halogenaustritt kann formal durch nucleophile Substitution des  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Rests am Halogenatom oder durch elektrophile Substitution des Halogens am Stickstoffatom erfolgen. In den überwiegenden Fällen wird aber das reagierende Molekül X-Y gleichzeitig nucleophil und elektrophil an der Stickstoff-Halogen-Gruppierung angreifen:



Die im Zuge der Reaktion (7) vorübergehend sich bildende Verbindung (I) kann offensichtlich im Falle der Umsetzung von N-Halogen-hexamethyldisilazan mit N-Alkalimetall-hexamethyldisilazan [ $\text{X} = \text{Li}, \text{Na}$ ;  $\text{Y} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ] bei tiefer Temperatur in Pentan als Reaktionsmedium abgefangen werden. So beobachtet man beispielsweise, daß sich festes, in Pentan bei  $-40^\circ$  suspendiertes  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  [ $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  ist in Pentan bei  $-40^\circ$  nur wenig löslich] bei Zugabe von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{-NCl}$  im stöchiometrischen Verhältnis vollständig auflöst. Das bei  $-40^\circ$  aufgenommene PMR-Spektrum der entstehenden Pentanlösung liefert in Übereinstimmung mit dem Reaktionsvorschlag (8) nur ein einziges Trimethylsilylprotonen-Signal:

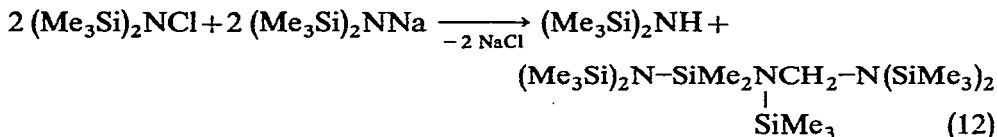
\* Bei Chloramin beobachteten Omietanski und Sisler<sup>11</sup> die Reaktion:

$$\text{H}_2\text{NCl} + \text{NMe}_3 \rightarrow [\text{H}_2\text{N} \leftarrow \text{NMe}_3]\text{Cl}$$

\*\* Calas *et al.*<sup>13</sup> beschrieben folgende Reaktion in Äther:  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr} + \text{HOMe} + \text{NEt}_3 \rightarrow (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{-NOMe} + \text{Et}_3\text{NHBr}$ . Wir konnten Calas' Angaben nicht bestätigen, sondern fanden als flüchtiges Reaktionsprodukt in Übereinstimmung mit Gleichung (6) nur  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ .



Durch Zerfall des in Analogie zur Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$  mit  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  [vgl. Reaktion (8)] zu fordernden, sehr instabilen Komplexes (II) bilden sich offensichtlich Radikale  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^\cdot$  (10), die dem Lsm. oder geeigneten Reaktionspartnern Wasserstoffatome zu entreißen vermögen und dabei in Moleküle  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  übergehen. Führt man beispielsweise die Reaktion (10) in Diäthyläther oder Tetrahydrofuran durch [vgl. hierzu auch Reaktion (4)], so entsteht quantitativ Hexamethyldisilazan. In Benzol als Lsm. entreißen die Hexamethyldisilazyl-Radikale den Trimethylsilylgruppen anderer  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^\cdot$ -Radikale ein Wasserstoffatom, da offenbar eine Reaktion mit dem Benzol energetisch nicht bevorzugt ist. Die sehr komplexe Umsetzung verläuft u.a. nach folgender Summengleichung (12)\*:



Überraschend ist, daß die Reaktion von Toluol mit einem stöchiometrischen Gemisch von N-Natrium-hexamethyldisilazan und N-Chlor-hexamethyldisilazan bzw. N-Brom-hexamethyldisilazan (11) zu verschiedenen Hauptreaktionsprodukten führt: man erhält in einem Fall Bibenzyl (11a), im anderen Fall hauptsächlich N-Benzyl-hexamethyldisilazan (11b). Zur Erklärung dieses Befundes könnte man annehmen, daß die Reaktion (11a) unter Bildung des Benzylradikals  $\text{PhCH}_2^\cdot$  verläuft, welches sich anschließend dimerisiert, während sich unter (11b) eine Radikalkettenreaktion verbirgt: das Silazylradikal setzt aus Toluol das Benzylradikal in Freiheit, welches seinerseits durch Reaktion mit N-Brom-hexamethyldisilazan wieder ein Silazylradikal regeneriert. Das hierbei entstehende Benzylbromid setzt sich schließlich mit N-Natrium-hexamethyldisilazan zu N-Benzyl-hexamethyldisilazan um.

Daß die Kettenreaktion in der beschriebenen Weise ablaufen kann, folgt aus der Tatsache, daß N-Brom-hexamethyldisilazan *in Anwesenheit von Spuren des Radikalstarters*  $p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_2\text{-CO-OO-CMe}_3$ <sup>18</sup> Toluol in Benzylbromid überführt. N-Chlor-hexamethyldisilazan reagiert unter den gleichen Bedingungen nicht

TABELLE I

ZUR UMSETZUNG VON  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-Hal}$  MIT TOLUOL IM DUNKELN, UNTER BESTRAHLUNG UND IN ANWESENHEIT EINES RADIKALSTARTERS

Nr.	mMol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-}$		mMol Toluol	Lsm.	Reakt. zeit	Reakt. starter	PhCH <sub>2</sub> -	
	-Cl	-Br					-Cl	-Br
1	20.0		20.0	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	5 Stdn.		0%	
2		23.6	26.0	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	5			< 5%
3	6.9		47.0		3	hν	20	
4		4.5	47.0		3	hν		100
5	9.4		9.4	Pentan	2	Radikal-	0	
6		9.4	9.4	Pentan	2	starter		66

\* Ausführliche Veröffentlichung in Vorbereitung.

(vgl. Tabelle 1, Nr. 5 und 6). Es wurde natürlich überprüft, daß N-Brom-hexamethyldisilazan ohne Starter (praktisch) keine Reaktion mit Toluol eingeht (Tabelle 1, Nr. 2).

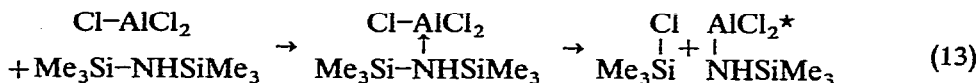
Der Unterschied in der radikalischen Spaltbarkeit der N-Cl- bzw. N-Br-Bindung erhellt auch aus der Reaktion von N-Halogen-hexamethyldisilazan mit Toluol unter *Bestrahlung*: während Toluol von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$  in 3 Stdn. quantitativ in Benzylbromid übergeführt wird, bilden sich in der gleichen Zeit nur 20% Benzylchlorid (Tabelle 1, Nr. 3 und 4).

Die *thermische Beständigkeit* der Verbindungen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-Hal}$  nimmt in der Reihenfolge Hal = Cl, Br, J ab. So läßt sich reines  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$  16 Stdn. auf 100° unter Lichtausschluß ohne merkliche Zersetzung erhitzen. Bei der Messung des Dampfdruckes von N-Brom- und N-Jod-hexamethyldisilazan<sup>1</sup> traten dagegen schon nach relativ kurzer Erwärmung auf Temperaturen über 120° bzw. 85° Abweichungen von der extrapolierten Dampfdruckgeraden auf.

Zusammenfassend ist demnach festzustellen: Die homolytische Spaltung der Stickstoff-Halogen-Bindung der Verbindungen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-Hal}$  erfolgt wie bei den Alkylaminen durch Radikalstarter, Bestrahlung oder (wahrscheinlich) Thermolyse. Schon bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß zerfallen offensichtlich Lewisäure-Addukte wie  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal} \cdot \text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  sowie  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal} \cdot \text{AlCl}_3$  [beim Umsatz von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$  mit  $\text{AlCl}_3$  in Methylchlorid wurden beachtliche Mengen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  gebildet; vgl. Abschnitt 2 der Veröffentlichung].

## 2. REAKTIONEN DER N-HALOGEN-HEXAMETHYLDISILAZANE AN DER STICKSTOFF-SILICIUM-BINDUNG

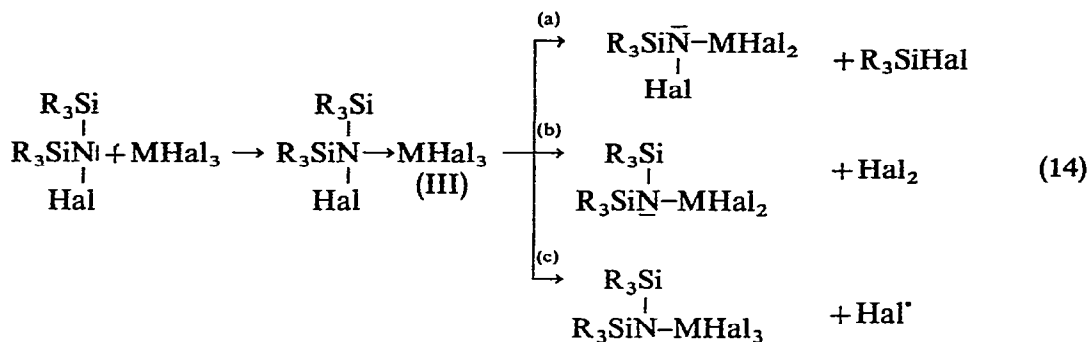
Silylamine  $\text{R}_3\text{Si-NR'R''}$  ( $\text{R}', \text{R}'' = \text{Wasserstoff, Alkyl- oder Silylrest}$ ) reagieren mit Brönsted- bzw. Lewissäuren unter Bildung einer, gelegentlich in Substanz isolierbaren Additionsverbindung der Säure an den Silylamin-Stickstoff<sup>19</sup>, welche leicht unter Spaltung der Si-N-Bindung zerfällt, beispielsweise:



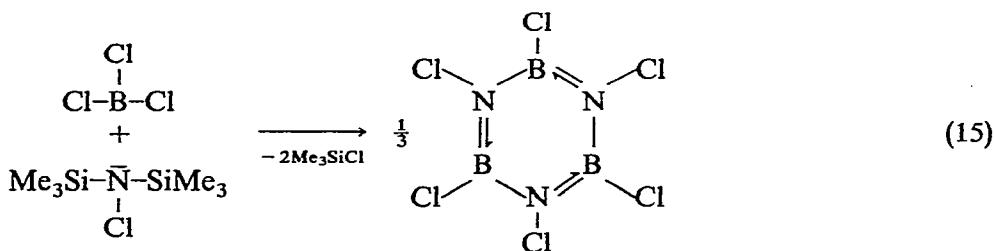
Um das Verhalten von N-Halogen-silylaminen ( $\text{R}' = \text{Hal}$ ) gegenüber Säuren zu überprüfen, setzten wir die Verbindung  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$  ( $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$ ) mit Borchlorid sowie Aluminiumchlorid ( $=\text{MHal}_3$ ) um. Unter der Annahme, daß auch im Falle von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$  primär ein Lewissäure-Addukt (III) mit  $\text{MHal}_3$  gebildet wird, sind formal folgende drei Möglichkeiten eines Zerfalls von (III) denkbar: die Additionsverbindung kann unter Abspaltung von  $\text{Me}_3\text{SiHal}$  (14a), unter Abspaltung von  $\text{Hal}_2$  (14b) und unter radikalischer Spaltung der Stickstoff-Halogen-Bindung (14c) (Hofmann-Löffler-Reaktion<sup>16</sup>) weiterreagieren\*\*:

\* Fällt in dimerer Form als  $(\text{Me}_3\text{SiNH-AlCl}_2)_2$  an.

\*\* Eine weitere Reaktionsmöglichkeit, die Spaltung der R-Si-Bindung, beobachtet man beispielsweise im Falle der Einwirkung von  $\text{BCl}_3$  auf  $\text{Ph}_3\text{SiNCl}_2$ : im Reaktionsprodukt findet man beachtliche Mengen  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ .



Setzt man *N*-Chlor-hexamethyldisilazan mit der gleichen molaren Menge *Borchlorid* bei tiefer Temperatur in Methylenchlorid um, so bildet sich gemäß Schema (14a) in über 60%iger Ausbeute Hexachlorborazol\*:



Die entsprechende Umsetzung von *Borchlorid* mit *N*-Brom-hexamethyldisilazan führt überraschenderweise nicht zum erwarteten N,N,N-Tribrom-B,B,B-trichlorborazol ( $\text{BrNBCl}_3$ )<sub>3</sub>. U.a. bildet sich eine Substanz, der sehr wahrscheinlich die Formel  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$  zukommt. Offensichtlich setzt sich  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$  mit  $\text{BCl}_3$  gemäß (14c) zum Radikal  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{BCl}_3$  um, welches in  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} \rightarrow \text{BCl}_3$  übergehen kann. Letztere Verbindung ist instabil<sup>19</sup> und zerfällt schon bei tiefen Temperaturen unter  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Abspaltung in  $(\text{Me}_3\text{SiNH}-\text{BCl}_2)_n$ \*\* . Für diesen Reaktionsvorschlag spricht, daß im Falle der noch zu besprechenden Umsetzung von stöchiometrischen Mengen  $\text{AlCl}_3$  mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$  die Ammoniumverbindung  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} \rightarrow \text{AlCl}_3$  in analysenreiner Form gewonnen werden kann. Interessehalber sei hier noch vermerkt, daß  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$  und  $\text{BBr}_3$  unter Bromentwicklung gemäß (14b) zu  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{BBr}_2$  abreagieren, wie Bailey und West kürzlich mitteilten<sup>4</sup>.

Im Falle der Umsetzung von *Aluminiumchlorid* mit *N*-Brom-hexamethyldisilazan bildet sich das erwähnte Addukt  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} \rightarrow \text{AlCl}_3$  nur in einer Nebenreaktion. Hauptreaktionsprodukt sind säulenförmige, gelbe, bei  $\approx 80^\circ$  unter Zer-

\* Hexachlorborazol wurde erstmals von Paetzold<sup>20</sup> durch Thermolyse von  $(\text{Cl}_2\text{BN}_3)_3$  in kleinen Ausbeuten dargestellt.

\*\* Auch im Falle der Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$  mit  $\text{BCl}_3$  spielen wohl Radikalreaktionen zum Teil eine Rolle, da neben  $(\text{ClBNCl})_3$  immer noch eine aus mehreren Verbindungen bestehende Flüssigkeit als Reaktionsprodukt gebildet wird.

setzung schmelzende, hygroskopische und nach Brom riechende Kristalle, denen die Bruttoformel  $\text{Me}_3\text{Si-NBr-AlCl}_2$  zukommt. Die Verbindung liegt nach der Molekulargewichtsbestimmung dimer vor. Überraschend ist das Protonenresonanzspektrum (Fig. 1): es treten zwei  $\text{CH}_3(\text{Si})$ -Signale im ungefähren, durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht zu verändernden Flächenverhältnis 1 : 1 auf. Die Verbindung enthält demnach zwei verschiedene Arten von Trimethylsilylgruppen.

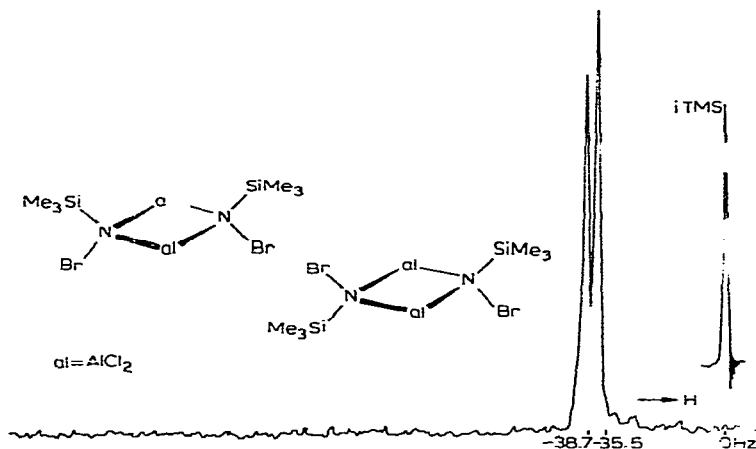


Fig. 1. Protonenresonanzspektrum und Konfigurationsformeln für die Verbindung  $[\text{Me}_3\text{SiNBr-AlCl}_2]_2$ .

Dieses Ergebnis legt nahe, daß das gemäß Schema (14a) entstehende dimere  $(\text{Me}_3\text{SiNBr-AlCl}_2)_2$



in zwei stellungsisomeren Formen auftritt, wobei beide Formen in Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) über monomeres  $\text{Me}_3\text{SiNBrAlCl}_2$ —wegen der vergleichbaren räumlichen Sperrigkeit von Br und  $\text{Me}_3\text{Si}$ —im Gleichgewicht 1 : 1 stehen. Sowohl das IR-Spektrum als auch die Lage der PMR-Signale [diese liegen wegen des induktiven Effekts von Brom bei niedrigerem Feld als im Falle der Verbindung  $(\text{Me}_3\text{SiNH-AlCl}_2)_2$ ] bestätigen den Konstitutionsvorschlag (Fig. 1). Da das Brom an ein vierbindiges Stickstoffatom gebunden ist, ist es stark oxydierend: mit Spuren Wasser, beim gelinden Erwärmen oder am Tageslicht zersetzt sich die Verbindung.

Eine dem N-Brom-cycloalazan entsprechende Verbindung  $(\text{Me}_3\text{SiNCl-AlCl}_2)_2$  konnten wir als Reaktionsprodukt der Umsetzung von Aluminiumchlorid mit N-Chlor-hexamethyldisilazan bislang nicht isolieren. Hauptreaktionsprodukt war in diesem Fall immer  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} \rightarrow \text{AlCl}_3$ . Zum Unterschied von Hexamethyldisilazan und Tris(trimethylsilyl)amin konnten wir im Falle der N-Halogen-hexamethyldisilazane auch keine Lewissäure-Addukte (III) mit Bor- bzw. Aluminiumhalogenid fassen. Offensichtlich ist die Basizität des N-Elektronenpaares der Verbindungen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$  in Übereinstimmung mit der Erwartung (1) für die Bildung stabiler Addukte zu gering.



## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Ausgangsmaterialien*

N-Chlor- und N-Brom-hexamethyldisilazan wurden nach den in der vorstehenden Veröffentlichung beschriebenen Methoden, N-Lithium- und N-Natrium-hexamethyldisilazan<sup>21</sup> sowie Lithiumazid<sup>22</sup> nach Literaturvorschriften dargestellt. Die übrigen Ausgangsverbindungen waren vorrätig und wurden vor Gebrauch gut getrocknet.

*Umsetzung von  $(Me_3Si)_2NCl$  mit Lithiumdimethylamid in Benzol*

In Benzol suspendiertes  $LiNMe_2$  (110 mMol) wurde mit 110 mMol  $(Me_3Si)_2NCl$  1 Stde. umgesetzt. Man filtrierte vom Rückstand (dieser enthielt 75.5 mMol  $LiCl$ ) ab und destillierte das Filtrat. Sowohl die Vorfraktion (77°/41 mm) als auch die Hauptfraktion (89°/0.5 mm) ergaben ein auf ein Gemisch vieler Verbindungen deutendes signalreiches <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

Anm.: Mit  $NaNH_2$  reagiert  $(Me_3Si)_2NCl$  unter Feuererscheinung.

*Umsetzung von  $(Me_3Si)_2NHal$  mit Lithiumazid in Tetrahydrofuran*

$(Me_3Si)_2NHal$  (Hal = Cl, Br) (25 mMol) wurde in 50 ml siedendem Tetrahydrofuran 40 Stdn. mit 45 mMol  $LiN_3$  im Dunkeln umgesetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung vom Niederschlag ( $LiHal$ ,  $LiN_3$ ) abfiltriert und destilliert. Nach Abtrennung von Tetrahydrofuran und einem Teil des gebildeten Hexamethyldisilazans destilliert der Rest fast vollständig bei 41–44°/11 mm als klare Flüssigkeit über, welche zum überwiegenden Teil aus  $(Me_3Si)_2NH$  und Azido-tetrahydrofuran<sup>8</sup> besteht. Da sich das Flüssigkeitsgemisch nicht auftrennen ließ\*, wurden beide Verbindungen nebeneinander durch Vergleich des <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektrums mit entsprechenden Spektren authentischer Proben identifiziert (reines  $\alpha$ -Azido-tetrahydrofuran siedet bei 36–37°/12 mm<sup>8</sup>). Das Gemisch, dessen Zusammensetzung nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (abgesehen von weiteren, nur in geringer Menge vorliegenden Verbindungen) ungefähr bei 3.7 mMol  $\alpha$ -Azido-tetrahydrofuran pro mMol  $(Me_3Si)_2NH$  liegt, lieferte folgende Analyse: (Gef.: C, 43.57; H, 7.16; N, 27.95. Ber.: C, ~43; H, ~7.7; N, ~29%) oder bei einem anderen Ansatz: (C, 42.51; H, 6.99; N, 28.49%) Bei dem entstandenen Azid handelt es sich sehr wahrscheinlich um das  $\alpha$ -Azido-tetrahydrofuran, da das <sup>1</sup>H-NMR-Signal des  $-CH_2-O$ -Molekülteils für das THF-Azid bei niedrigeren Feldern als für das THF liegt. Tetrahydrofuran wird, wie wir in weiteren Versuchen zeigen konnten, unter Lichtausschluß weder von  $LiN_3$ , noch von  $(Me_3Si)_2NHal$  angegriffen.

*Umsetzung von  $(Me_3Si)_2NHal$  mit Trimethylamin (Triäthylamin)*

Ein stöchiometrisches Gemisch von  $(Me_3Si)_2NHal$  (Hal = Cl, Br) und  $Me_3N$  wurde im Bombenrohr 1 Stde. bei 100° umgesetzt. Anschließend wurde alles Flüchtige im Hochvakuum abgezogen [10%  $(Me_3Si)_2NCl$ , 90%  $(Me_3Si)_2NH$  im Falle Hal = Cl; 100%  $(Me_3Si)_2NH$  im Falle Hal = Br]; es hinterblieb wasserlösliches, festes  $(Me_2N=CH_2)Hal$ . (Gef.: Br, 56.3; N, 8.93.  $C_3H_8BrN$  ber.: Br, 58.0; N, 10.06%)

\* Das Gemisch war von uns zuerst irrümlicherweise als Verbindung  $(Me_3Si)_2N_4$  angesehen worden<sup>23</sup>.

(Löst man  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{Hal}$  in Wasser, so läßt sich anschließend Dimethylamin und Formaldehyd im Wasser nachweisen.)

Die gleiche Umsetzung erfolgt auch bei Raumtemperatur. Allerdings haben sich nach 5 Tagen erst 60% des eingesetzten  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$  mit  $\text{Me}_3\text{N}$  umgesetzt.

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$  und  $\text{MeOH}$  (je 23.6 mMol) wurden in 20 ml Äther 2 Stdn. umgesetzt. Die Destillation der Reaktionslösung erbrachte neben Äther 20 mMol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ . Der verbleibende weiße Rückstand wurde nicht untersucht.

#### Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ in Anwesenheit von Toluol

Zu einer eisgekühlten Lösung von 10.4 mMol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$  in 50 ml Toluol wurden 10.4 mMol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$  getropft. Bei der nach 2 Stdn. Reaktionsdauer erfolgenden Destillation wurden erhalten: (1) bis  $40^\circ/0.5$  mm: Toluol im Gemisch mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ ; (2) zwischen  $40$ – $65^\circ$ /Hochvak.: eine Flüssigkeit, die noch nicht identifiziert werden konnte; (3) bis  $140^\circ$ /Hochvak.: Dibenzyl, Schmp.  $51.5$ – $52.5^\circ$  (Lit.  $52.8^\circ$ ), mit authentischem Material identisch.

#### Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ in Anwesenheit von Toluol

Zu einer eisgekühlten Lösung von 25 mMol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$  in 30 ml Toluol wurden 25.0 mMol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$  getropft. Bei der nach 2 Stdn. Reaktionsdauer erfolgenden Destillation wurden erhalten: (1) bis  $40^\circ/0.5$  mm: Toluol im Gemisch mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ ; (2) zwischen  $40$ – $48^\circ$ /Hochvak.: eine Flüssigkeit, die geringe Mengen Bibenzyl enthielt; (3) zwischen  $48$ – $52^\circ$ /Hochvak.:  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{CH}_2\text{Ph}$  (verunreinigt mit etwas Bibenzyl), mit authentischem Material<sup>24</sup> identisch.

#### Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$ im UV-Licht oder in Anwesenheit eines Radikalstarters

Es wurde  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$  mit Toluol mehrere Stdn. (1) im Dunkeln, (2) unter Bestrahlung, (3) in Anwesenheit eines Radikalstarters  $p\text{-MeO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{CO}-\text{OO}-\text{CMe}_3$  (Halbwertszeit bei  $34^\circ$ :  $260$  Min<sup>18</sup>) bei Raumtemperatur umgesetzt. Bestimmung der Art und Menge an Reaktionsprodukt erfolgte gaschromatographisch und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch. Die Versuchseinzelheiten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

#### Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$ mit Bor- und Aluminiumchlorid

Zu einer auf  $-30^\circ$  gekühlten Lösung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$  (Lsm. siehe Tabelle

TABELLE 2

UMSETZUNG VON  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$  MIT BOR- UND ALUMINIUMCHLORID

Nr.	Silylhalogenamin (mMol)	Lewis- säure	Lsm. (ml)	Reaktionsprodukte	
				$\text{Me}_3\text{SiCl}$ (mMol)	Weitere isolierte Produkte
1	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$ (33.3)	$\text{BCl}_3$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (20)	65.3	62.5% d. Th. $(\text{ClBNCl})_3$ + Flüssigkeit siehe Text
2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$ (15.8)	$\text{BCl}_3$	Pentan (50)		
3	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$ (19.0)	$\text{AlCl}_3$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (25)	16.6	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} \rightarrow \text{AlCl}_3 + ?$
4	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$ (19.0)	$\text{AlCl}_3$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (25)	14.9	$(\text{Me}_3\text{SiNBr} \rightarrow \text{AlCl}_2)_2 +$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} \rightarrow \text{AlCl}_3 + ?$

2) wurde im molaren Verhältnis  $\text{BCl}_3$  bzw.  $\text{AlCl}_3$  zugefügt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur angewärmt (Bombenrohr im Falle von  $\text{BCl}_3$ !) und anschließend vom Reaktionsgemisch alles Flüchtige (enthält gebildetes  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , dessen Menge quantitativ durch Halogenidtitration bestimmt wurde) abgezogen. Der Rückstand ließ sich aus Methylenchlorid umkristallisieren.

Zu Umsetzung 1. Tageslicht katalysiert die Reaktion. Die Identität des durch Sublimation gereinigten  $(\text{ClBNCl}_3)_3$  (Schmp.  $145\text{--}155^\circ$ ) mit dem in der Lit.<sup>20</sup> beschriebenen Hexachlorborazol wurde durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum bewiesen. (Gef.: N, 14,68.  $\text{B}_3\text{Cl}_6\text{N}_3$  ber.: N, 14,63%) Die gleichzeitig entstehende farblose, hydrolyse-empfindliche Flüssigkeit (enthält N-H- und  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen) wurde nicht näher untersucht.

Zu Umsetzung 2. Die erst unter Lichteinwirkung verlaufende Reaktion führt zu einer Festsubstanz, die nach dem IR-Spektrum Ammonium-NH-,  $\text{Me}_3\text{Si}$ - und Borazan-Gruppen enthält  $\{\text{cm}^{-1}: 3200 \text{ st } [\nu(\text{NH})], 2950 \text{ ss}, 1540 \text{ st } [\delta(\text{NH})], 1420 \text{ s}, 1260 \text{ st } [\delta_s(\text{CH}_3\text{Si})], 1220 \text{ sst } [\gamma(\text{NH})], 1165 \text{ s}, 920\text{--}830 \text{ sst } [\nu(\text{B-N}), \rho(\text{CH}_3)], 810 \text{ m}, 775 \text{ st}, 730 \text{ Sch}, 717 \text{ st}, 698 \text{ st } [\nu_s(\text{SiC}_3)]\}$ . Im Massenspektrum treten neben einer intensiven, für  $\text{Me}_3\text{SiNH-BCl}_2$  sprechenden Peakgruppe  $[m/e$  (Intensität): 169 ( $\equiv 100$ ), 170 (18), 171 (100), 172 (18)] noch Peaks bei höheren Massen auf, die aber von chlorfreien Massen stammen. Der intensivste Peak stammt von  $\text{HCl}^+$ ; der  $\text{HBr}^+$ -Peak fehlt. Das erhaltene Reaktionsprodukt stellt wahrscheinlich ein Substanzgemisch dar, das zum überwiegenden Teil  $(\text{Me}_3\text{SiNHBCl}_2)_n$  enthält. (Gef.: C, 13,00; H, 4,87; N, 7,90%; Mol.-Gew., 231.)

Zu Umsetzung 3. Die Identifizierung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH-AlCl}_3$  erfolgte durch Vergleich mit einer auf anderem Wege<sup>19</sup> dargestellten Probe.

Zu Umsetzung 4. Die Reaktion wurde im Dunkeln durchgeführt. (Gef.: C, 13,46; H, 3,60; N, 5,77; Br + Cl, 51,00\*; Mol.-Gew. in Benzol, 532, 564, 573. Ber.: C, 13,58; H, 3,40; N, 5,28; Br + Cl, 58,98%; Mol.-Gew., 530.) Bei der Verbindung  $(\text{Me}_3\text{SiNBr-AlCl}_2)_2$  wäre neben einer Dimerisation über Stickstoffbrücken (Fig. 1) auch eine Dimerisation über Chlorbrücken (vgl.  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ) zu diskutieren, da die Basizität des Stickstoffs durch das elektronegative Bromatom stark verringert wird. Die tiefe Frequenzlage der Si-N-Valenzschwingung ( $750 \text{ cm}^{-1}$  st; vierbindiger Stickstoff!) und das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Fig. 1) sprechen aber für das N-verbrückte Dimere. IR-Wellenzahlenliste ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2965 s, 1520 ss, 1407 s, 1310 ss, 1262 sst, 1258 sst (Schulter), 856 sst, 845 st (Schulter), 766 m, 750 st, 684 m, 644 st, 620 m, 596 sst, 543 ss, 491 s, 435 sst, 403 s, 382 sst, 354 s.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Reaktionen an der Stickstoff-Halogen-Gruppierung der Verbindungen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal}$  (Hal = Cl, Br) erfolgen formal unter kationischer oder radikalischer Verdrängung des Halogenatoms. Reaktionen des ersten Typs beobachtet man beispielsweise bei der Einwirkung von Trimethylamin, Dimethylamin oder tert-Butanol, Reaktionen des zweiten Typs bei Bestrahlung sowie in Anwesenheit eines Radikalstarters oder der Verbindung  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ . Die Stickstoff-Silicium-

\* Der große Fehler ist auf +1-wertiges Brom, welches sich mit KJ qualitativ nachweisen läßt, zurückzuführen.

Gruppierung läßt sich durch die starken Lewisäuren  $\text{BCl}_3$  und  $\text{AlCl}_3$  angreifen (Spaltung der Si-N-Bindung). So isoliert man als Reaktionsprodukt der Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$  und  $\text{BCl}_3$  in 60%iger Ausbeute Hexachlorborazol  $(\text{ClBNCl})_3$ ; bei der Reaktion von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$  mit  $\text{AlCl}_3$  entsteht das Cycloalazan  $(\text{Me}_3\text{SiNBr-AlCl}_2)_2$ .

## SUMMARY

Chemical reactions occurring at the nitrogen-halogen group in the compounds  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-Hal}$  ( $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$ ) formally proceed by removal of the halogen either as a cation or as a radical. Examples of the former are found in the reaction with trimethylamine, dimethylamine and tert-butanol while reactions of the latter type occur on irradiation or in the presence of either a radical initiator or the compound  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{-NNa}$ . The silicon-nitrogen group is attacked by the strong Lewis bases  $\text{BCl}_3$  and  $\text{AlCl}_3$  and splitting of the Si-N bonds occurs. In this way hexachloroborazole,  $(\text{ClBNCl})_3$ , (60% yield) was obtained from the reaction between  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$  and  $\text{BCl}_3$ . On allowing  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$  to react with  $\text{AlCl}_3$  the cycloalazane,  $(\text{Me}_3\text{SiNBr-AlCl}_2)_2$ , is obtained.

## LITERATUR

- 1 N. WIBERG UND F. RASCHIG, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 15.
- 2 F. RASCHIG UND K. H. SCHMID, Teile der Doktorarbeiten, München, 1966.
- 3 N. WIBERG UND F. RASCHIG, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 614; N. WIBERG, F. RASCHIG UND K. H. SCHMID, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 740.
- 4 R. E. BAILEY UND R. WEST, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 430.
- 5 W. THEILACKER UND R. WEGNER, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 127.
- 6 G. H. COLEMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 3001; G. H. COLEMAN, M. A. BUCHANAN UND W. L. PAXON, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 3669.
- 7 F. KLAGES, G. NOBER, F. KIRCHER UND M. BOCK, *Ann. Chem.*, 547 (1944) 1.
- 8 H. BOCK UND K. L. KOMPA, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 332 (1964) 238.
- 9 W. J. FRIERSON, J. KONRAD UND A. W. BROWNE, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 1696, 1698.
- 10 H. ZIMMER UND L. F. AUDRIETH, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 3856.
- 11 G. M. OMIETANSKI UND H. H. SISLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 1211.
- 12 H. BÖHME UND W. KRAUSE, *Chem. Ber.*, 84 (1951) 170.
- 13 R. CALAS, N. DUFFAUT UND A. FAVRE, *Symposium für Organosiliciumchemie*, Prag, 1965.
- 14 L. O. BROW UND F. G. SOPER, *J. Chem. Soc.*, (1953) 3576.
- 15 F. MINISCI UND R. GALLI, *Tetrahedron Letters*, (1964) 167.
- 16 M. E. WOLFF, *Chem. Rev.*, 63 (1963) 55.
- 17 E. ALLENSTEIN UND J. GOUBEAU, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 322 (1963) 145.
- 18 CH. RÜCHARDT, H. BÖCK UND I. RUTHARDT, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 268.
- 19 N. WIBERG UND K. H. SCHMID, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 345 (1966) 93.
- 20 P. I. PAETZOLD, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 326 (1963) 47.
- 21 U. WANNAGAT UND H. NIEDERPRÜM, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 241.
- 22 N. WIBERG UND B. NERUDA, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 740.
- 23 N. WIBERG UND A. GIEREN, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 942.
- 24 K. RÜHLMANN, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2311.