

Journal of Organometallic Chemistry, 179 (1979) 391–396
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

FLUORSILYLSUBSTITUIERTE *N,N*- UND *N,O*-BIS(TRIMETHYLSILYL)-HYDROXYLAMINE

UWE KLINGEBIEL* und MICHAEL NORTHE

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, D-3400
 Göttingen (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 9. April 1979)

Summary

Fluoro- und aminofluoro-silanes react with the lithium salt of *N,O*-bis(trimethylsilyl)hydroxylamine under LiF elimination and substitution. Alkyl- and amino-fluorosilanes give *O*-fluorosilyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)hydroxylamines, arylfluorosilanes give *N*-fluorosilyl-*N,O*-bis(trimethylsilyl)hydroxylamines. By the further reaction of *O*-difluorosilyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)hydroxylamine with the lithiated hydroxylamine, *O,O'*-fluoromethylsilyldi[*N,N*-bis(trimethylsilyl)hydroxylamine] is formed. On heating *N*-difluorophenylsilyl-*N,O*-bis(trimethylsilyl)hydroxylamine di[fluorophenylsilyl(methyl)amino]pentamethylsiloxane is formed by methyl group migration. The NMR and mass spectra of the compounds are reported.

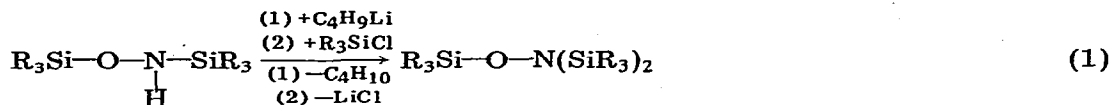
Zusammenfassung

Fluorsilane und Aminofluorsilane reagieren mit dem Lithiumsalz des *N,O*-Bis(trimethylsilyl)-hydroxylamins unter LiF-Abspaltung und Substitution. Alkylfluorsilane und Aminofluorsilane bilden *O*-Fluorsilyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)-hydroxylamine, Arylfluorsilane bilden *N*-Fluorsilyl-*N,O*-bis(trimethylsilyl)-hydroxylamine. In der erneuten Reaktion von *O*-Difluormethylsilyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)-hydroxylamine mit lithiiertem Hydroxylamin wird *O,O'*-Fluormethylsilyl-di[*N,N*-bis(trimethylsilyl)-hydroxylamin] erhalten. Bei thermischer Behandlung von *N*-Difluorphenylsilyl-*N,O*-bis(trimethylsilyl)-hydroxylamin wird unter Methylgruppenwanderung Di-fluorphenylsilyl(methyl)amino-pentamethylsiloxan gebildet. Die NMR- und Massenspektren der Verbindungen werden mitgeteilt.

Einleitung

Mono-, Bis- und Tris(triorganosilyl)hydroxylamine konnten bereits vor Jahren durch Reaktion von Hydroxylamin mit Chlortriorganysilanen synthe-

tisiert werden [1,2]. Im Gegensatz zu Alkylgruppen erfolgt die Erstsitution einer Silylgruppe am Sauerstoff unter Bildung von *O*-Triorganylsilyl-hydroxylaminen [2]. Tris(triorganylsilyl)hydroxylamine sind nach vorheriger Lithiierung aus *N,O*-Bis(triorganylsilyl)-hydroxylaminen und Triorganylchlorsilanen leicht zugänglich [2].



Aufgrund der von West et al. gefundenen anionischen 1,2-Umlagerung von Lithio-bis(triorganylsilyl)-hydroxylaminen [3] erfolgt der Angriff der neu hinzutretenden Triorganylsilylgruppe am Sauerstoff [4,5].

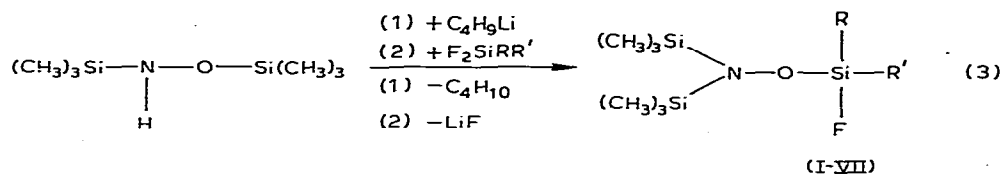


Chlortriorganylsilane bevorzugen die Reaktion mit dem Oxyanion [4,5].

Für uns war die Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Fluorsilanen mit lithiiertem *N,O*-Bis(trimethylsilyl)-hydroxylamin von Interesse.

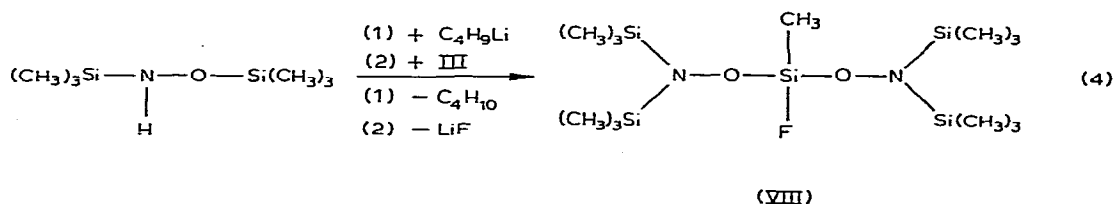
Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von Alkyl- und Aminofluorsilanen mit Lithio-bis(trimethylsilyl)-hydroxylamin in PE oder THF führt gemäss Gl. 3 zur Bildung von *O*-Fluorsilyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)-hydroxylaminen.



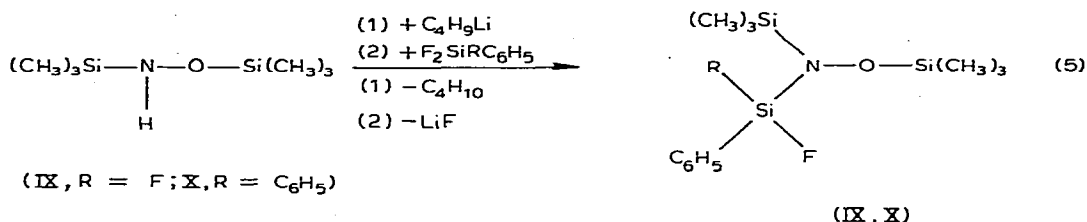
	I	II	III	IV	V	VI	VII
R	CH ₃	C(CH ₃) ₃	F	CH ₃	F	CH ₃	CH ₃
R'	CH ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	NC(CH ₃) ₃ Si(CH ₃) ₃	NC(CH ₃) ₃ Si(CH ₃) ₃	N[Si(CH ₃) ₃] ₂

Die Zweitsubstitution von III mit lithiiertem *N,O*-Bis(trimethylsilyl)-hydroxylamin erfolgt durch die Reaktion des Oxyanions unter Abspaltung von LiF (Gl. 4):

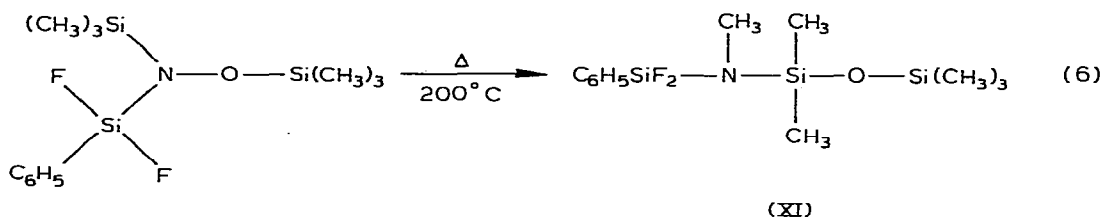


Die Verbindungen I–VIII sind farblose Flüssigkeiten, die bei vermindertem Druck unzersetzt destillieren.

Die Arylfluorsilane, Trifluorphenyl- und Difluordiphenylsilan reagieren (auch im Gegensatz zu Difluormethylphenylsilan (IV)) mit Lithio-bis(trimethylsilyl)-hydroxylamin unter vergleichbaren Bedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) zu *N*-Fluorsilyl-*N*,*O*-bis(trimethylsilyl)-hydroxylaminen und LiF (Gl. 5):



Die Darstellung verschieden fluorsilylsubstituierter Hydroxylamine in den Gl. 3, 4 und 5 ist durch sterische Faktoren nicht zu erklären. Nach der Aufarbeitung der Reaktionsgemische, der destillativen Reinigung der Verbindungen I–X wird jeweils nur die Bildung eines der möglichen Strukturisomere beobachtet. Die Art der Substituenten am eingesetzten Fluorsilan und somit die elektronische Umgebung am Siliciumatom muss daher die Reaktion eines der im Gleichgewicht vorliegenden isomeren Anionen (Lithiumsalze) [3–5] begünstigen. Die thermische Behandlung von IX bei ca. 200°C hat nicht die Umlagerung zum *O*-Difluorphenylsilyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)hydroxylamin sondern die zum [Difluorphenylsilyl(methyl)amino]-pentamethylidisloxan zur Folge (Gl. 6). Die Umwandlung von IX ist irreversibel und der von Boudjouk und West [6,7] beobachteten Umwandlung von Tris(organosilyl)hydroxylaminen vergleichbar.



Spektroskopische Untersuchungen

Zur Strukturaufklärung der Verbindungen I–XI wurden ausser den CH-Elementaranalysen ¹H- und ¹⁹F-NMR- und Massenspektren herangezogen. Für I, II, V, VIII und XI werden zusätzlich ²⁹Si-NMR-Spektren angegeben. Die Molekulargewichte wurden massenspektroskopisch bestimmt.

Die NMR-Spektren (Tabelle 1) weisen die zu erwartenden chemischen Verschiebungen und Multipletts auf. Die *N*-fluorsilylsubstituierten Hydroxylamine IX und X zeigen in den ¹H-NMR-Spektren für die Trimethylsilylgruppen unterschiedliche chemische Verschiebungen.

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN $\delta(^1\text{H})$, $\delta(^{19}\text{F})$ UND KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(\text{HF})$ DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN ^a

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$\delta(^{19}\text{F})$ (ppm)	$J(\text{HF})$ (Hz)
I ^b	0.14 Si(CH ₃) ₃	38.0	0.6 FSiONSiCH ₃
	0.26 Si(CH ₃) ₂		6.3 FSiCH ₃
II ^c	0.20 Si(CH ₃) ₃	17.6	0.6 FSiONSiCH ₃
	1.11 C(CH ₃) ₃		1.1 FSiC(CH ₃) ₃
III	0.16 Si(CH ₃) ₃	31.3	0.4 FSiONSiCH ₃
	0.38 SiCH ₃		4.3 F ₂ SiCH ₃
IV	0.15 Si(CH ₃) ₃	32.9	0.5 FSiONSiCH ₃
	0.55 SiCH ₃		6.5 FSiCH ₃
V ^d	7.5 C ₆ H ₅	32.3	0.5 F ₂ SiONSiCH ₃
	0.19 N[Si(CH ₃) ₃] ₂		1.1 F ₂ SiNSiCH ₃
	0.27 NSi(CH ₃) ₃		0.6 F ₂ SiNCCH ₃
VI	1.41 C(CH ₃) ₃	48.4	0.8 FSiON[Si(CH ₃) ₃] ₂
	0.17 N[Si(CH ₃) ₃] ₂		1.5 FSiNSi(CH ₃) ₃
	0.26 NSi(CH ₃) ₃		6.2 FSiCH ₃
	0.37 SiCH ₃		0.6 FSiNC(CH ₃) ₃
VII	1.39 NC(CH ₃) ₃	47.8	0.7 FSiNSi(CH ₃) ₃
	0.16 N[Si(CH ₃) ₃] ₂		0.8 FSiONSi(CH ₃) ₃
	0.24 ON[Si(CH ₃) ₃] ₂		5.7 FSiCH ₃
VIII ^e	0.34 SiCH ₃	35.4	0.4 FSiONSiCH ₃
	0.15 Si(CH ₃) ₃		4.9 FSiCH ₃
IX ^f	0.36 SiCH ₃	22.7	0.5 FSiNSi(CH ₃) ₃
	0.15 Si(CH ₃) ₃		0.5 FSiONSi(CH ₃) ₃
	0.19 Si(CH ₃) ₃		
X	7.5 C ₆ H ₅	31.8	
	0.02 Si(CH ₃) ₃		0.7 FSiONSi(CH ₃) ₃
	0.11 Si(CH ₃) ₃		
XI	7.7/6.9 C ₆ H ₅	25.6	
	0.08 Si(CH ₃) ₃		0.6 F ₂ SiNSi(CH ₃) ₂
	0.18 Si(CH ₃) ₂		1.2 F ₂ SiNCH ₃
	2.62 NCH ₃		
	7.7 C ₆ H ₅		

^a ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren vermessen als 30%-ige Lösung in CH₂Cl₂, TMS und C₆F₆ intern: —ppm δ höheres Feld gegenüber dem Standard. ²⁹Si-NMR (vermessen als 50%-ige Lösung in C₆F₆, TMS intern). δ = 8.9 (SiF), 9.2 (SiN), $J(\text{SiF})$ 293.2 Hz. ^c δ —7.8 (SiF), 9.9 (SiN), $J(\text{SiF})$ 326.5 Hz. ^d δ —74.0 (SiF), $J(\text{SiF})$ 228.3 Hz. ^e δ —33.9 (SiF), 9.8 (SiN), $J(\text{SiF})$ 280.8 Hz. ^f δ —53.3 (SiF₂), 10.66 (SiN), 32.3 (SiO), $J(\text{SiF})$ 268.78 Hz.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluss in trockenen N₂-Atmosphäre ausgeführt. ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren: Hochauflösendes Bruker 60 E-Kernresonanzgerät. ²⁹Si-NMR-Spektren: Bruker HX-8-Kernresonanzgerät. Massenspektren: CH 5 Spektrometer der Firma Varian MAT, 70 eV (Angabe der Peaks mit mehr als 5% bis Basispeak, Molekülpeak auch bei geringerer Intensität).

Darstellung der Verbindungen I—X

0.1 Mol *N,O*-Bis(trimethylsilyl)-hydroxylamin wird bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge Butyllithium (15%-ige Lösung in Hexan) versetzt. Nach beendeter Butanabspaltung wird die Aufschlammung der lithiierten Hydroxyl-

amins unter Rühren zu 0.1 Mol der jeweiligen Fluorsilane (I–IV, IX, X), Aminofluorsilane (V–VII) bzw. des *O*-Difluormethylsilyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)-hydroxylamins (VIII) in 100 ml PE getropft. Für I und II wurden Reaktionstemperaturen von -20°C bzw. -50°C gewählt. Bei der Darstellung von VI war erst nach Zugabe von ca. 50 ml THF eine merkliche Reaktion zu beobachten. Zur Vervollständigung der Umsetzungen wurde 1 h am Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, die entstandenen Verbindungen wurden über eine Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert.

O-Fluordimethylsilyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)-hydroxylamin (I). Ausb. 19 g (76%); Kp. $62^{\circ}\text{C}/10$ Torr; MS: *m/e* 253 (32) $[M]^+$, 238 (24) $[M - \text{CH}_3]^+$, 222 (33), 161 (100). Gef.: C, 37.67; H, 9.48. $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{FNOSi}_3$ (253.5) ber.: C, 37.90; H, 9.54%.

O-Di-*t*-butylfluorsilyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)-hydroxylamin (II). Ausb. 27 g (80%); Kp. $73^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr; MS: *m/e* 337 (10) $[M]^+$, 322 (13) $[M - \text{CH}_3]^+$, 281 (11), 266 (8), 238 (14), 214 (54), 208 (18), 197 (24), 177 (19), 155 (61), 151 (79), 146 (100). Gef.: C, 50.06; H, 11.04. $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{FNOSi}_3$ (337.7) ber.: C, 49.79; H, 10.75%.

O-Difluormethylsilyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)-hydroxylamin (III). Ausb. 23 g (90%), Kp. $68^{\circ}\text{C}/18$ Torr; MS: *m/e* 257 (27) $[M]^+$, 242 (11) $[M - \text{CH}_3]^+$, 226 (65), 212 (37), 163 (83), 155 (100). Gef.: C, 32.59; H, 8.23. $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{F}_2\text{NOSi}_3$ (257.5) ber.: C, 32.65; H, 8.22%.

O-Fluormethylphenylsilyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)-hydroxylamin (IV). Ausb. 27 g (85%); Kp. $78^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr; MS: *m/e* 315 (42) $[M]^+$, 300 (29) $[M - \text{CH}_3]^+$, 284 (8), 223 (100). Gef.: C, 49.29; H, 8.21. $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{FNOSi}_3$ (315.6) ber.: C, 49.47; H, 8.30%.

O-(*t*-Butyl-trimethylsilylamino-difluor)silyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)-hydroxylamin (V). Ausb. 34 g (85%), Kp. $92^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr; MS: *m/e* 386 (35) $[M]^+$, 371 (100) $[M - \text{CH}_3]^+$. Gef.: C, 40.20; H, 9.53. $\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{F}_2\text{N}_2\text{OSi}_4$ (386.8) ber.: C, 40.37; H, 9.38%.

O-(*t*-Butyl-trimethylsilylamino-fluor-methyl)silyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)-hydroxylamin (VI). Ausb. 33 g (87%); Kp. $105^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr; MS: *m/e* 382 (7) $[M]^+$, 276 (11), 265 (10), 219 (26), 206 (100). Gef.: C, 44.02; H, 10.36. $\text{C}_{14}\text{H}_{39}\text{FN}_2\text{OSi}_4$ (382.8) ber.: C, 43.93; H, 10.27%.

O-[Bis(trimethylsilyl)amino-fluor-methyl]silyl-*N,N*-Bis(trimethylsilyl)-hydroxylamin (VII). Ausb. 34 g (85%); Kp. $68^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr; MS: *m/e* 398 (14) $[M]^+$, 383 (8) $[M - \text{CH}_3]^+$, 323 (16), 306 (14), 291 (23), 262 (9), 231 (9), 221 (100). Gef.: C, 39.27; H, 9.98. $\text{C}_{13}\text{H}_{39}\text{FN}_2\text{OSi}_5$ (398.9) ber.: C, 39.14; H, 9.85%.

O,O'-Fluormethylsilyl-di-[*N,N*-bis(trimethylsilyl)-hydroxylamin] (VIII). Ausb. 37 g (90%); Kp. $75^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr, MS: *m/e* 414 (28) $[M]^+$, 399 (12) $[M - \text{CH}_3]^+$, 320 (35), 305 (24), 248 (100). Gef.: C, 37.51; H, 9.23. $\text{C}_{13}\text{H}_{39}\text{FN}_2\text{O}_2\text{Si}_5$ (414.9) ber.: C, 37.63; H, 9.47%.

N-Difluorphenylsilyl-*N,O*-bis(trimethylsilyl)-hydroxylamin (IX). Ausb. 27 g (85%); Kp. $73^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr; MS: *m/e* 319 (FJ-Messung). Gef.: C, 44.9; H, 7.01. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{F}_2\text{NOSi}_3$ (319.6) ber.: C, 45.10; H, 7.35%.

N-Fluordiphenylsilyl-*N,O*-bis(trimethylsilyl)-hydroxylamin (X). Ausb. 34 g (90%); Kp. $90^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr; MS: *m/e* 377 (57) $[M]^+$, 362 (100) $[M - \text{CH}_3]^+$. Gef.: C, 57.07; H, 7.32. $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{FNOSi}_3$ (377.7) ber.: C, 57.24; H, 7.47%.

Di-fluorphenylsilyl(methyl)amino-pentamethylsiloxan (XI)

0.1 Mol IX werden 5 Stunden auf ca. 200°C erhitzt, anschliessend grob destilliert und zur besseren Abtrennung von XI gaschromatographisch gereinigt.

Ausb. 16 g (50%); Kp. 77°C/0.03 Torr; MS: *m/e* 319 (7) [*M*]⁺, 304 (100) [*M* - CH₃]⁺. Gef.: C, 45.13; H, 7.22. C₁₂H₂₃F₂NOSi₃ (319.6) ber.: C, 45.10; H, 7.25%.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 U. Wannagat und J. Pump, *Monatsh. Chem.*, 94 (1963) 141.
- 2 U. Wannagat und I. Smrekar, *Monatsh. Chem.*, 100 (1969) 750.
- 3 R. West, P. Boudjouk und T.A. Matuszko, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5184.
- 4 R. West und P. Boudjouk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3987.
- 5 P. Boudjouk und R. West, *Intra-Science Chem. Rept.*, 7 (1973) 65.
- 6 R. West, P. Nowakoski und P. Boudjouk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5620.
- 7 P. Boudjouk und R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5901.