

Über die Reaktion von Natriumamid mit Trimethylchlorsilan

Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,
35. Mitt.¹

Von

Ulrich Wannagat und **Gerhart Schreiner**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

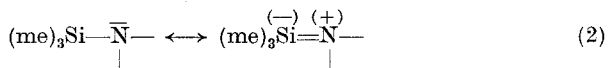
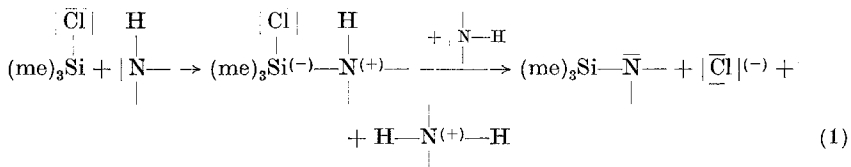
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 19. Oktober 1963)

NaNH₂ reagiert mit Trimethylchlorsilan nur unter besonderen Startbedingungen, dann aber stürmisch, zu Hexamethyldisilazan, Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid und Tris-[trimethylsilyl]-amin. Vorschriften zur Darstellung der beiden letzteren Verbindungen in größeren Mengen werden mitgeteilt.

1. Einführung

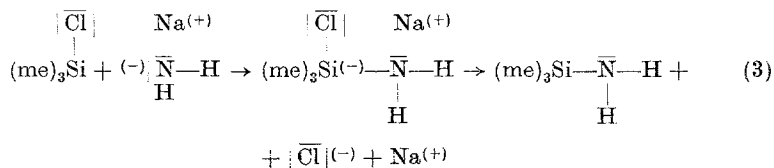
Trimethylchlorsilan reagiert mit Ammoniak und vielen seiner Derivate, wobei das freie Elektronenpaar desamins durch Einbeziehung in die unbesetzten d-Orbitale des Si-Atoms eine primäre Si—N-Bindung bewirkt. Diese stabilisiert sich weiter durch Ablösen eines Cl⁻-Ions, Deprotonierung des Ammoniumstickstoffs und Ausbilden einer d_π-p_π-Doppelbindung:



An einer Vielzahl von Beispielen konnte nachgewiesen werden, daß für das Gelingen dieser Reaktion die „Basizität“ desamins, also die

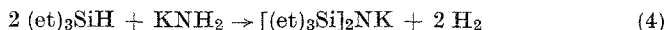
¹ 34. Mitt.: U. Wannagat, H. Bürger, P. Geymayer und G. Torper, Mh. Chem. 95, 39 (1964).

weitgehend unbeschränkte Verfügbarkeit des freien N-Elektronenpaares, maßgebend war². Erstaunlich blieb in diesem Zusammenhang, daß sich Natriumamid nicht in das Reaktionsschema einfügen wollte³. Dabei sollte das Amidion mit seinen beiden freien Elektronenpaaren besonders leicht reagieren, in Analogie zu (1) nach

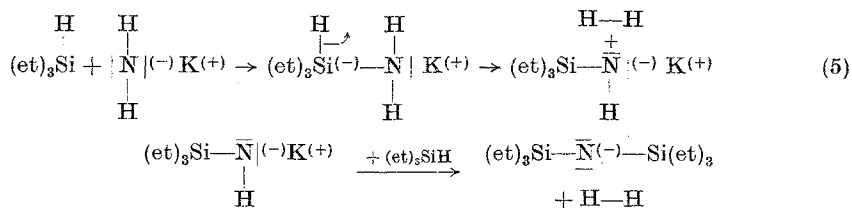


Bereits bei der ersten Synthese des Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amids hatten wir beobachtet³, daß Trimethylchlorsilan mit benzolischen Natriumamid-Suspensionen trotz stundenlangen Rückflußerhitzens keine merkliche Tendenz zur Umsetzung zeigte. Wiederholte Versuche unter variierten Bedingungen bestätigten anfangs diese Feststellung. Durch Zufall fanden wir dann die Voraussetzungen für den Start der Umsetzung nach (3). Aus dem Tropftrichter mit Trimethylchlorsilan waren durch einen undichten Hahn einige Tropfen (me)₃SiCl in den Reaktionskolben gelangt, ehe die Natriumamidsuspension zugefügt wurde. Beim anschließenden Zulaufenlassen des (me)₃SiCl setzte eine stürmische Reaktion unter starker Erwärmung und Ammoniakbildung ein.

Die erste Beobachtung einer Umsetzung zwischen Amidionen und einem Trialkylsilylhalogenid ist bereits von Kraus und Nelson⁴ gemacht worden. Sie setzten Triäthylsilan mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak um, die nach



reagierten. An Si gebundenes H verhält sich den Elektronegativitäten nach wie ein schwach ausgeprägtes Halogen (Si 1,8, H 2,1, J 2,5, Br 2,8, Cl 3,0, F 4,0). Das herausgedrängte Hydridion bleibt aber nicht wie das Cl⁻ in (3) stabil, sondern reagiert mit positiv polarisiertem Wasserstoff zu H₂ weiter:



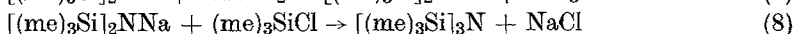
² U. Wannagat, Chemistry of silicon-nitrogen compounds in „Advances of Inorganic Chemistry and Radiochemistry“, Bd. 6 (Academ. Press, New York) (in Druck).

³ U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).

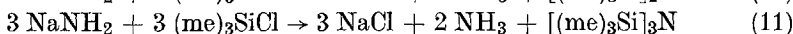
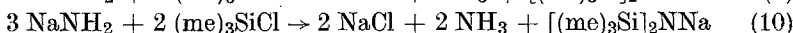
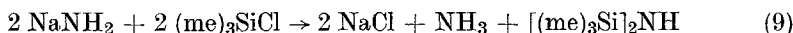
⁴ C. A. Kraus und W. K. Nelson, J. Amer. chem. Soc. **56**, 195 (1934).

2. Die Reaktionsschritte bei der Umsetzung von Natriumamid mit Trimethylchlorsilan

Die Aufarbeitung durchreagierender Ansätze von NaNH_2 und $(\text{me})_3\text{SiCl}$ ergab als Reaktionsprodukte in wechselnden Mengen Hexamethyldisilazan, Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid und Tris-[trimethylsilyl]-amin. Offensichtlich liefen im Anschluß an die Primärreaktion (3) die folgenden, im einzelnen bereits untersuchten^{2, 3, 5} Umsetzungen neben- und nacheinander ab:



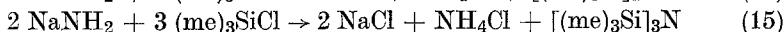
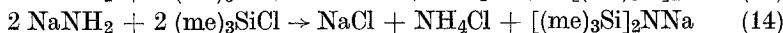
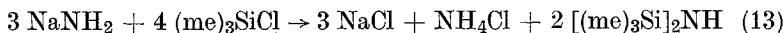
Für die Gesamtumsatzgleichungen waren somit abzuleiten:



Das hierbei entstehende NH_3 wurde nur teilweise gasförmig in Freiheit gesetzt, teils reagierte es in Konkurrenz zum vorgelegten NaNH_2 mit dem zutropfenden $(\text{me})_3\text{SiCl}$ weiter:



Wäre es möglich, das Entweichen des Ammoniaks zu verhindern und es vollständig erneut mit dem Trimethylchlorsilan zur Reaktion zu bringen, so würden in diesem Falle die Gesamtumsatzgleichungen lauten:



In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse für die Bildung von NH_3 bzw. von NH_4Cl irgendwo zwischen (9) und (13) bei der Synthese des $[(\text{me})_3\text{Si}]_2\text{NH}$, zwischen (10) und (14) für $[(\text{me})_3\text{Si}]_2\text{NNa}$ und zwischen (11) und (15) für $[(\text{me})_3\text{Si}]_3\text{N}$. Diese drei letzteren Verbindungen kann man nicht durch genau bemessene stöchiometrische Ansätze in jeweils reiner Form erwarten, da bei allen Reaktionen von (9) bis (15) das Verhältnis der Ausgangspartner NaNH_2 und $(\text{me})_3\text{SiCl}$ nur zwischen den engen Grenzen 1:0,67 und 1:1,5 schwankt. Nun laufen aber die Grundreaktionen (3), (6), (7), (8) und (12) mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ab, zudem kann das $(\text{me})_3\text{SiCl}$ langsam und in Stufen zum vorgelegten NaNH_2 zutropft werden. So schien es dennoch möglich, durch

⁵ U. Wannagat und H. Niederprüm, Z. anorg. allgem. Chem. **308**, 337 (1961).

Variation der Reaktionsbedingungen zum einen Mal maximale Ausbeuten an Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid, zum anderen an Tris-[trimethylsilyl]-amin zu erhalten.

3. Zur Darstellung von Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid und von Tris-[trimethylsilyl]-amin aus Natriumamid und Trimethylchlorsilan

Reaktionsstart

Aus einem Tropftrichter tropft langsam $(\text{me})_3\text{SiCl}$ in einen mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben. Nach einer Folge von 5—6 Tropfen wird die 50proz. benzol. NaNH_2 -Suspension in einem Schuß zugegeben, wobei ein dichter, weißer Nebel auftritt, und nach etwa 40 Sekunden, während $(\text{me})_3\text{SiCl}$ ständig zutropft, der Rührer eingeschaltet. Man verdünnt dann mit wenig Benzol, Benzin (80/120°) oder Petroläther (40/60°). Die Reaktionsmischung wird rasch warm, es entweicht NH_3 , und NH_4Cl sublimiert in den Kühler. Das Zutropfen des $(\text{me})_3\text{SiCl}$ ist nach ca. 30 Min. abgeschlossen (1-molarer Ansatz). Gegen Ende der Reaktion kann mit mehr Lösungsmittel verdünnt werden, falls der Reaktionsansatz zu breiig wird.

Unterbricht man eine gestartete Reaktion durch Abkühlen unterhalb Raumtemperatur, so läßt sie sich nicht wieder zum Anspringen bringen. Überschüssiges Natriumamid, das aus den Reaktionen unverbraucht hervorgegangen war, kann in der Regel durch längeres Rückflußerhitzen mit $(\text{me})_3\text{SiCl}$ nicht mehr weiter zur Umsetzung gebracht werden.

Bei langsamem Rühren der Reaktionsansätze wird wenig NH_3 entwickelt und die Bildung des NH_4Cl gegenüber der des NaCl begünstigt.

Bis-[trimethylsilyl]-amin, $[(\text{me})_3\text{Si}]_2\text{NH}$

Es wurden in einem ersten Ansatz 54,3 g (0,5 Mol) Trimethylchlorsilan (Zutropfzeit 17 Min.) und 39 g einer 50proz. NaNH_2 -Suspension in Benzol (0,5 Mol NaNH_2) in 50 + 120 ml Petroläther (40/60°), wie unter „Reaktionsstart“ beschrieben, umgesetzt, nach insgesamt 90 Min. Rühren und Erwärmen unter Rückfluß filtriert und Niederschlag und Filtrat aufgearbeitet. 56 mMol NH_3 waren entwichen, 4 g NH_4Cl in den Kühler sublimiert. Der Rückstand setzte sich aus 19,5 g NaCl und 5 g NH_4Cl zusammen. Aus dem Filtrat kristallisierten 18,8 g Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid, $[(\text{me})_3\text{Si}]_2\text{NNa}$. Fraktionierte Destillation der Lösung ergab 4,5 g reines $[(\text{me})_3\text{Si}]_2\text{NH}$. Im Vorlauf und Destillationsrückstand fanden sich weitere 9 g verunreinigtes $[(\text{me})_3\text{Si}]_2\text{NH}$.

Die Reaktion war danach in groben Zügen über $0,5 (\text{me})_3\text{SiCl} + 0,5 \text{NaNH}_2 \rightarrow 0,17 \text{NH}_4\text{Cl} + 0,33 \text{NaCl} + 0,08 \text{NH}_3 + 0,17 [(\text{me})_3\text{Si}]_2\text{NNa} + 0,08 [(\text{me})_3\text{Si}]_2\text{NH}$ abgelaufen. Um die Anteile an Bis-[trimethylsilyl]-amin zu erhöhen, mußte die Reaktionsdauer abgekürzt und der NaNH_2 -Anteil verringert werden.

In einem zweiten Ansatz wurden nunmehr 53 g (0,49 Mol) $(\text{me})_3\text{SiCl}$ mit 30 g NaNH_2 -Benzol-Suspension (0,38 Mol NaNH_2) 35 Min. wie zuvor umgesetzt und dann aufgearbeitet. Es resultierten 27 mMol NH_3 , 19 g NaCl ,

8 g NH_4Cl (Rückstand), 1 g $[(\text{me})_3\text{Si}]_2\text{NNa}$ sowie rund 30 g $[(\text{me})_3\text{Si}]_2\text{NH}$. Etwas überschüssiges $(\text{me})_3\text{SiCl}$ konnte abdestilliert werden.

Diese Reaktion war danach überwiegend nach (13) abgelaufen. Die Ausbeute an Bis-[trimethylsilyl]-amin betrug rund 80%.

Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid, $[(\text{me})_3\text{Si}]_2\text{NNa}$

Setzt man bei den Umsetzungen von Trimethylchlorsilan mit Natriumamid überschüssiges NaNH_2 ein und verfolgt die NH_3 -Entwicklung über längere Zeit, so erkennt man deutlich die Bereiche, in denen Hexamethyldisilazan einerseits und Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid andererseits

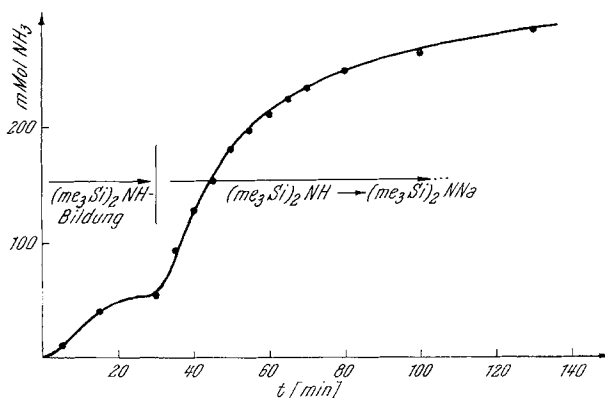


Abb. 1. Zeitliche NH_3 -Entwicklung bei der Reaktion von Trimethylchlorsilan (0,5 Mol) mit Natriumamid (0,75 Mol) in Benzol

gebildet werden (Abb. 1). Zur Darstellung des $[(\text{me})_3\text{Si}]_2\text{NNa}$ bewährte sich folgende Reaktionsführung:

40 g (0,37 Mol) $(\text{me})_3\text{SiCl}$ (Zutropfzeit 14 Min.) und 44 g 50proz. NaNH_2 -Benzol-Suspension (0,56 Mol NaNH_2) wurden in Petroläther wie zuvor zur Reaktion gebracht. Nach etwa 24 Stdn. war keine NH_3 -Entwicklung (200 mMol) mehr festzustellen. Der Niederschlag wurde filtriert, viermal mit 50 ml Petroläther nachgewaschen, getrocknet (45,5 g), anschließend mit 350 ml Benzol heiß extrahiert. Bei der Destillation des petrolätherischen Filtrats verblieb 1 g an festem $[(\text{me})_3\text{Si}]_2\text{NNa}$. Aus dem Benzolextrakt kristallisierten weitere 25,1 g $[(\text{me})_3\text{Si}]_2\text{NNa}$. (Rohausb.: 78%).

Einmalige Umkristallisation aus Benzol—Benzin ergab rein weißes, nadelig-feinkristallines Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid mit einem Schmelzpunkt von 170 — 171° (% N gef. 7,35; 7,46%; ber. 7,64%). Der Siedepunkt liegt höher als früher³ (170° bei 2 Torr) angegeben, er wurde zu 202 — 204° bei 1—2 Torr⁶ bestimmt. Bei 170° läßt sich jedoch $[(\text{me})_3\text{Si}]_2\text{NNa}$ im Ölpumpenvakuum quantitativ sublimieren.

⁶ U. Wannagat und H. Kuckertz, unveröffentlicht; Dissertation H. Kuckertz, T. H. Aachen 1962.

Tris-[trimethylsilyl]-amin, [(me)₃Si]₃N

Das zuvor beschriebene [(me)₃Si]₂NNa fällt bei der Reaktionsführung in einer sehr reaktionsfähigen Form an. Tropft man nach Beendigung der Ammoniakentwicklung erneut Trimethylchlorsilan zu, so bildet sich in hohen Ausbeuten Tris-[trimethylsilyl]-amin.

Es wurden 54 g (0,5 Mol) (me)₃SiCl und 58 g NaNH₂—Benzol-Suspension (0,75 Mol NaNH₂) wie bisher in Petroläther (40/60°) 24 Stdn. unter Rühren zum Rückfluß erhitzt, danach überschüssiges (me)₃SiCl (162 g; 1,5 Mol) zugeetzt und nach weiteren 8 Stdn. filtriert (45 g Niederschlag von NaCl, NH₄Cl und etwas unumgesetztem NaNH₂). Fraktionierte Destillation ergab 45 g (78%) Tris-[trimethylsilyl]-amin.

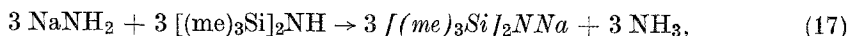
Das Tris-[trimethylsilyl]-amin siedete bei 204,5° und 727 Torr. Es erstarrte zu gefiederten Kristallen, die bei 64° in eine andere Modifikation übergangen und sich bei 73—74° (Schmelzpunktmikroskop) verflüssigten.

4. Diskussion

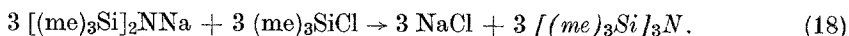
Die Auswertung der vorhergehend beschriebenen Versuche zeigt, daß man mit einem einzigen Ansatz und in einem einzigen Reaktionsgefäß, von den Handelsprodukten Trimethylchlorsilan und Natriumamid ausgehend, in hohen Ausbeuten zu Tris-[trimethylsilyl]-amin gelangt, den Ansatz aber auch so unterbrechen kann, daß sich die Zwischenprodukte in ebenfalls hohen Ausbeuten abfangen lassen. So reagieren von den Ausgangsmengen an NaNH₂ (8 Mole, insgesamt vorgelegt) und (me)₃SiCl (9 Mole) in Petroläther—Benzol innerhalb der ersten 30 Min. durch Zutropfenlassen von zwei Dritteln der Trimethylchlorsilanmenge



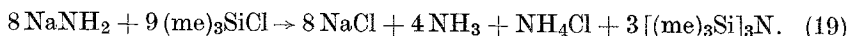
in den darauffolgenden 24 Stdn. unter Erwärmen



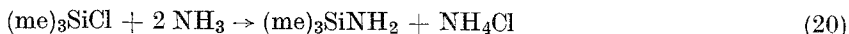
darauf durch Zugabe des restlichen Drittels an Trimethylchlorsilan und 8 Stdn. Reaktionsdauer



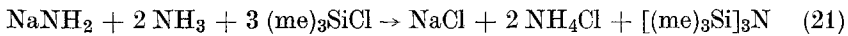
Für den Gesamtumsatz gilt



Ob die „Eintopfreaktion“ vorteilhafter ist als die bisher in Stufen durchgeführte Umsetzung über den Primärschritt



und die nachfolgenden Schritte (6), (7) und (8), mag dahingestellt bleiben. Die Gesamtbilanz dieser „Mehrtopfreaktion“



zeigt, daß hierbei rund $\frac{2}{3}$ des Natriumamids durch Ammoniak ersetzt werden, was den größeren apparativen Aufwand wohl aufwiegen könnte.

Herrn Dr. *K. Bonath*, DEGUSSA, Frankfurt (Main), danken wir für die Überlassung des Natriumamids, Herrn Prof. Dr. *H. Stamm*, Th. Goldschmid A.G. Essen, für das zur Verfügung gestellte Trimethylchlorsilan.