

## Mono-, Bis- und Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin

(Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen, 78. Mitt.<sup>1-3</sup>)

Von

U. Wannagat<sup>4</sup> und O. Smrekar<sup>5</sup>

Aus den Instituten für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz  
und der Technischen Universität Braunschweig

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 31. Januar 1969)

Die Reaktion von Trimethylchlorosilan mit Hydroxylamin führt zu O-Trimethylsilylhydroxylamin,  $me_3SiONH_2$ <sup>6</sup> (I). Dieses setzt sich mit Trimethylchlorosilan in Gegenwart von Triäthylamin als HCl-Akzeptor weiter zu N,O-Bis(trimethylsilyl)hydroxylamin,  $me_3Si-NH-O-Sime_3$  (II), um. Nach Metallierung mit Butyllithium und erneuter Umsetzung mit Trimethylchlorosilan gelingt die Isolierung von Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin,  $(me_3Si)_2N-O-Sime_3$  (III). Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von I, II und III werden beschrieben, ihre Struktur-beweise erbracht.

*Mono-, Bis- and Tris(trimethylsilyl)hydroxylamine (Contributions to the Chemistry of Silicon—Nitrogen Compounds, LXXVIII.)*

Reaction of trimethylchlorosilane with hydroxylamine gives O-trimethylsilylhydroxylamine (I). In the presence of triethylamine as HCl-acceptor, (I) reacts with a second molecule trimethylchlorosilane to yield N,O-bis(trimethylsilyl)hydroxyl-

<sup>1</sup> 77. Mitt.: U. Wannagat und M. Schulze, Z. Chem. 8, 255 (1968).

<sup>2</sup> Vorläufige Mitt.: U. Wannagat, Angew. Chem. 78, 648 (1966).

<sup>3</sup> Auszugsweise vorgetragen auf dem 155th National Meeting der American Chemical Society, San Francisco, April 1968.

<sup>4</sup> Sonderdrucke über U. W., D-33 Braunschweig, Pockelsstr. 4, Inst. für Anorg. Chem. der Techn. Universität.

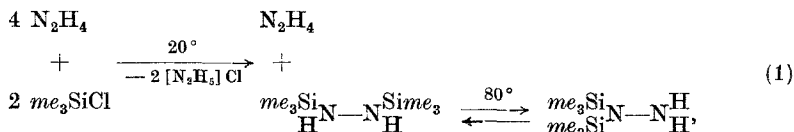
<sup>5</sup> Mit Auszügen aus der Dissertation O. Smrekar, Techn. Hochschule Graz 1969.

<sup>6</sup> *me* = Methyl, *et* = Äthyl, *bu* = Butyl, *ph* = Phenyl.

amine (II). After metallation of II with *t*-butyl Li and reaction with a third molecule of trimethylchlorosilane, tris(trimethylsilyl)hydroxylamine (III) is isolated. Structural proof for I, II and III is presented and their chemical and physical properties are described.

## 1. Einführung

Im Hinblick auf die Synthese von Silicium—Stickstoff-Verbindungen, in denen die N-Atome höhere Oxydationszahlen als (—3) besitzen, hatten wir in unserem Arbeitskreis frühzeitig begonnen, die Umsetzungen von Chlorsilanen mit Hydroxylamin zu studieren<sup>7</sup>. Während sich Hydrazin mit Trimethylchlorsilan sofort zum zweifach silylsubstituierten Derivat umsetzte<sup>8</sup> und das einfach silylsubstituierte Hydrazin selbst bei Hydrazinüberschüssen nicht zu fassen war — wobei in der Kälte nur das 1,2-Bis(trimethylsilyl)hydrazin entstand<sup>9</sup>, längeres Erhitzen über dem bei der Reaktion anfallenden Hydrazinium(1+)-chlorid jedoch zu einem Gemisch von 1,1- und 1,2-Bis(trimethylsilyl)hydrazin führte<sup>9-11</sup>:

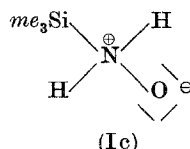
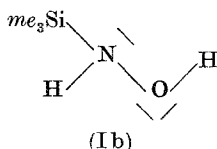
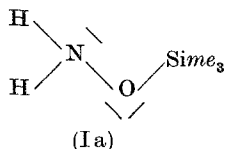


bildete sich im Falle des Hydroxylamins auch bei Überschüssen an Trimethylchlorsilan stets nur das Mono(trimethylsilyl)hydroxylamin<sup>7</sup>:



## 2. Die Struktur des Mono(trimethylsilyl)hydroxylamins

blieb lange Zeit problematisch. Möglich waren drei verschiedene Stellungsisomere, von denen jedoch an Hand der vorliegenden IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren nur ein einziges in Frage kam; Gleichgewichte zwischen den einzelnen Formen lagen offensichtlich nicht vor.



<sup>7</sup> U. Wannagat und J. Pump, Mh. Chem. **94**, 141 (1963).

<sup>8</sup> U. Wannagat und W. Liehr, Angew. Chem. **69**, 783 (1957); Z. anorg. allgem. Chem. **297**, 129 (1958).

<sup>9</sup> U. Wannagat, F. Höfler und H. Bürger, Mh. Chem. **96**, 2038 (1965).

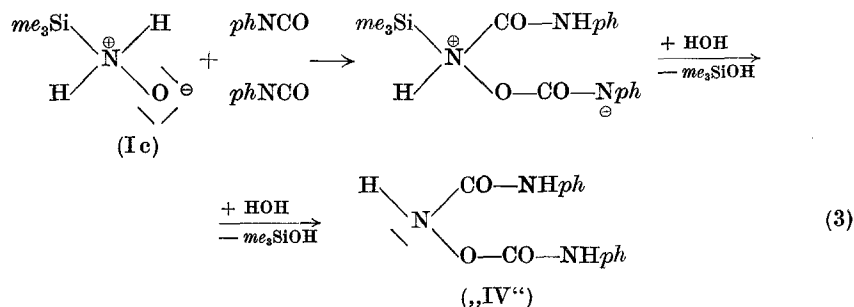
<sup>10</sup> R. West, M. Ishikawa und R. E. Bailey, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 4648 (1966).

<sup>11</sup> C. G. Pitt und K. R. Skillern, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 237 (1966).

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von I zeigte neben dem  $\text{me}_3\text{Si}$ -Signal bei  $\tau = 9,897$  nur ein einziges weiteres, recht schwaches Signal bei  $\tau = 5,0$  ppm<sup>7</sup>. Hierdurch wurde Formel I b weitgehend ausgeschlossen. Da aber NH- und OH-Signale in der Kernresonanz nur schwer zu orten und lagemäßig zu unterscheiden sind, führte erst das IR-Spektrum, das eindeutig  $\text{NH}_2$ -Gruppen nachwies, von I b fort und zu I a hin<sup>7</sup>.

Ein weiterer Beweis für I a sollte auf chemischem Wege erbracht werden. Phenyl-N-cyanat reagierte nach den bis dahin vorliegenden Regeln nicht mit einer Si—O-Gruppe und stets auch nur mit einem H-Atom pro  $\text{NH}_2$ -Gruppe. Wir überzeugten uns in der Zwischenzeit<sup>5</sup> davon, daß  $\text{>Si—O}$ -Gruppen in der Form  $\text{>SiOSi<}$ ,  $\text{>SiOR}$  oder auch  $\text{>SiONR}_2$  nicht von Phenyl-N-cyanat gespalten werden. So hatten nach 24stdg. Erhitzen unter Rückfluß die Verbindungen  $\text{me}_3\text{SiOme}$ ,  $\text{me}_3\text{SiOph}$ ,  $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{O}$  und  $\text{me}_3\text{SiONet}_2$  nicht mit  $\text{phNCO}$  reagiert.

Von I wurden leicht 2 Molekeln des Phenyl-N-cyanats aufgenommen<sup>7</sup>. Anschließend Hydrolyse führte zu einer Verbindung mit Schmp.  $178^\circ$  (IV), die erstmalig von E. Fischer erwähnt<sup>12</sup> und nach längeren Diskussionen<sup>13</sup> als N,O-Bis(phenylcarbamoyl)hydroxylamin<sup>14</sup> angesehen wurde. Im Hinblick auf die erwähnten Regeln konnte somit das  $\text{phNCO}$  nur mit einer Verbindung I c reagiert haben:



Für das Vorliegen der Aminoxid-Struktur I c in I schien auch die hohe Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindung zu sprechen, da gegen (neutrale oder basische) Hydrolyse  $\text{>Si—N<}$  und  $\text{>Si—O}$ -Bindungen normalerweise wenig, Silylammoniumverbindungen  $\text{>Si—N}^{\oplus}\text{<}$  jedoch sehr empfindlich sind.

Wir hatten schon früher darauf hingewiesen<sup>7</sup>, daß trotz all dieser Tatsachen die Struktur einer Aminoxidform I c für das Mono(trimethylsilyl)hydroxylamin I problematisch blieb.

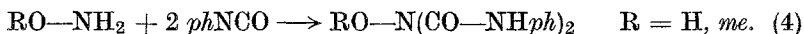
Zweifel daran verstärkten sich, nachdem in jüngerer Zeit nachgewiesen wurde<sup>13</sup>, daß es sich beim Produkt mit Schmp.  $178^\circ$  (IV) aus  $\text{H}_2\text{NOH}$  und

<sup>12</sup> E. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 1930 (1889).

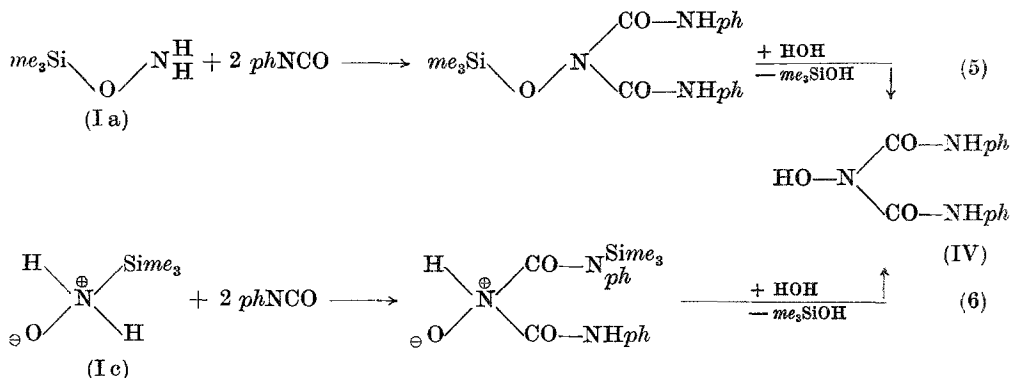
<sup>13</sup> Siehe bei G. Zinner, R. O. Weber und W. Ritter, Arch. Pharm. **298**, 869 (1965).

<sup>14</sup> C. D. Hurd, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 1472 (1923).

2 *ph*NCO nicht um das N,O-, sondern um das N,N-Bis(phenylcarbamoyl)-hydroxylamin handelte.  $\text{H}_2\text{NOCH}_3$  setzte sich ebenfalls glatt mit 2 *ph*NCO zu  $(\text{phNHCO})_2\text{NOCH}_3$  um<sup>13</sup>:



So war auch bei der Trimethylsilylhydroxylaminform Ia mit der Möglichkeit einer analogen Reaktion (5) zu rechnen:



Andererseits wurde aber in der Zwischenzeit gezeigt<sup>15, 16</sup>, daß die Si—N-Bindung durch Phenyl-N-cyanat — im Gegensatz zur Si—O-Bindung — leicht gespalten wird, selbst im Falle von Si—NH-Gruppen in der Regel bevorzugt vor der N—H-Bindung. Dies läßt die Entstehung einer Verbindung IV auch als N,N-Bis(phenylcarbamoyl)hydroxylamin weiterhin aus der Form I c heraus zu (vgl. Rk. 6), so daß die Phenyl-N-cyanat-Reaktion nach wir vor nur die Struktur I b ausschließen, nicht aber zwischen I a und I c unterscheiden kann.

Die Zuordnung von I zur Strukturformel Ia gelang schließlich eindeutig über Normalkoordinatenanalysen, über die im Anschluß berichtet wird<sup>17</sup>, sowie durch Dipolmomentmessungen.

In erster Näherung [unter Annahme von 110°-Bindungswinkeln am N- wie am O-Atom sowie einer *trans*-Form ohne Berücksichtigung von Rotationsisomeren, ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$ -Bindungsanteilen oder zwischenmolekularen Wechselwirkungen] lassen sich aus Bindungs- oder Gruppenmomenten sowie aus der Differenz der molekularen Momente verwandter Verbindungen die Dipolmomente der zur Diskussion stehenden Hydroxylaminderivate als resultierender Vektor entlang der NO-Achse abschätzen.

In allen Fällen, in denen Silylderivate von der Formel  $\text{H}_2\text{N-OH}$  abgeleitet werden, erhält man dabei  $\mu$ -Werte  $< 1$  D. Hingegen ergeben

<sup>15</sup> W. Fink, Chem. Ber. **97**, 1424, 1433 (1964).

<sup>16</sup> J. F. Klebe, J. B. Bush jr. und J. E. Lyons, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4400 (1964).

<sup>17</sup> H. Bürger, K. Burczyk und O. Smrekar, Mh. Chem. **100**, 766 (1969).

ähnliche Abschätzungen für entsprechende, aus der Aminoxidform  $\text{H}_3\text{N}^+\text{O}^-$  abgeleitete Derivate Werte zwischen 5 und 6 D<sup>18, 19</sup>.

Tabelle 1. Dipolmomente  $\mu$  (in D) einiger Hydroxylaminderivate

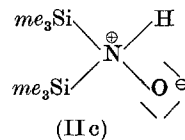
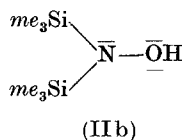
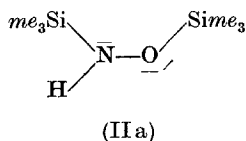
	ber.	gef.
$\text{H}_2\text{NOme}$	0,2	< 0,8
$\text{H}_2\text{NOSime}_3$	0,2	< 0,8
<i>me</i> HNOH	0,5	< 0,8
<i>me</i> HNOSime <sub>3</sub>	0,1	< 0,8
<i>et</i> <sub>2</sub> NOH	0,8	< 0,8
<i>et</i> <sub>2</sub> NOSime <sub>3</sub>	0,3	< 0,8
<i>me</i> <sub>3</sub> N <sup>+</sup> O <sup>-</sup>		5,03 <sup>20</sup>

Die experimentelle Bestimmung der Dipolmomente nach der Methode von *Guggenheim*<sup>21</sup> und *Smith*<sup>22</sup> (DK-Messungen mit dem Multi-Dekameter Typ DK 06 der Wiss.-Techn. Werkstätten GmbH, Weilheim/Obb.; Meßzelle: MFL 1/ms, Meßfrequenz: 105 kHz, Lösungsmittel: Benzol, Temperatur: 20°) führte zu  $\mu$ -Werten, die im Bereich von 0—0,8 D eine breite Streuung aufwiesen. Im Rahmen der überhaupt zu erwartenden Genauigkeit — bei schwach polaren Substanzen mit  $\mu < 1$  D treten erhebliche methodische Fehler auf<sup>23</sup> — folgt im Hinblick auf die berechneten Werte jedoch, daß die Formulierung  $\text{>Si}-\bar{\text{N}}^\oplus-\bar{\text{O}}^\ominus$  für die untersuchten Verbindungen ausgeschlossen werden kann<sup>24</sup>.

Mono(trimethylsilyl)hydroxylamin besitzt somit eindeutig die Struktur  $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{Sime}_3$  (Ia).

### 3. Bis(trimethylsilyl)hydroxylamin

Für das Bis(trimethylsilyl)hydroxylamin (II) ließen sich analog zu (I) mehrere Strukturformeln ableiten:



<sup>18</sup> C. P. Smyth, Dielectric Behaviour and Structure, McGraw-Hill, New York 1955.

<sup>19</sup> C. W. N. Cumper, A. Melnikoff und A. I. Vogel, J. chem. Soc. [London] A 1966, 246, 323.

<sup>20</sup> A. L. McClellan, Tables of Exper. Dipole Moments, W. H. Freeman, San Francisco 1963.

<sup>21</sup> E. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. 45, 714 (1949).

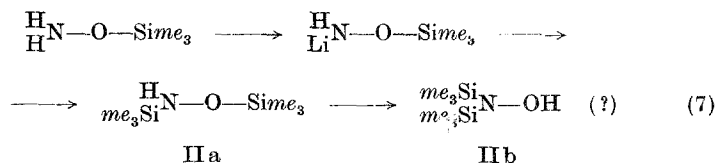
<sup>22</sup> J. W. Smith, Trans. Faraday Soc. 46, 394 (1950).

<sup>23</sup> F. Oehme und H. Wirth, Die Bestimmung des molekularen Dipolmoments. Schriftenreihe der WTW, Weilheim/Obb. 1960.

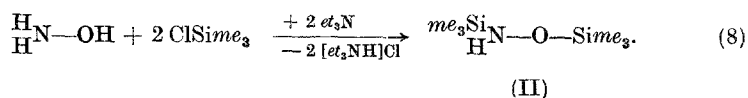
<sup>24</sup> Für erste orientierende Messungen an *et*<sub>2</sub>NOSime<sub>3</sub> gilt unser Dank Herrn Prof. Dr. H. Nöth, Marburg.

Die Formel II c schien von vornherein auszuschließen, II a am wahrscheinlichsten zu sein. Die Existenz und Bildung des N,N-Bis(phenylcarbamoyl)-hydroxylamins IV<sup>13</sup> sowie die leichte Beweglichkeit und Neigung zu Umgruppierungen der Trimethylsilylgruppe machte aber auch die Existenz von II b durchaus annehmbar.

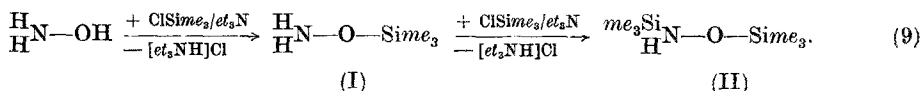
Versuche, das Mono(trimethylsilyl)hydroxylamin I zu metallieren und dann mit weiterem Trimethylchlorsilan umzusetzen, verliefen unbefriedigend. Es gelang, auf diesem Wege erstmals eine geringe Menge des zweifach trimethylsilylsubstituierten Hydroxylamins II zu isolieren<sup>2</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurde nur ein einziges Signal,  $\tau = 9,94$  ppm, aufgefunden. Dies schien auf eine Formel II b hinzuweisen.



Später zeigte sich, daß eine zweifache Silylierung des Hydroxylamins, die in Gegenwart von überschüssigem Hydroxylamin als HCl-Acceptor nicht möglich war, in Gegenwart von Triäthylamin mit hohen Ausbeuten abließ:

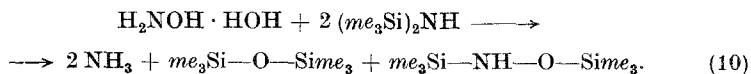


Auch ein schrittweise Aufbau war möglich:



Die Silylierung des letzten H-Atoms des Hydroxylamins blieb jedoch auch in diesem Falle aus.

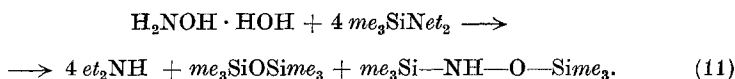
Inzwischen konnte West II auf einem anderen Wege herstellen<sup>25</sup>:



<sup>25</sup> R. West, Plenarvortrag, II. Intern. Symp. Org. Silicium-Chemie Bordeaux, Juli 1968.

<sup>26</sup> K. Witke, P. Reich und H. Kriegsmann, J. organomet. Chem. 15, 37 (1968).

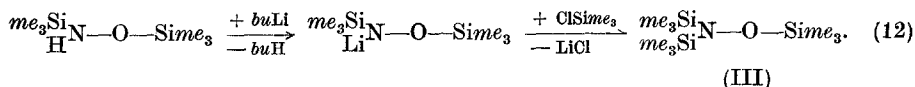
und einen weiteren Darstellungsweg wies *Kriegsmann*<sup>26</sup> mit



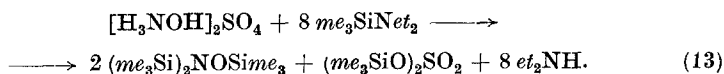
Für die Struktur des zweifach trimethylsilylsubstituierten Hydroxylamins im Grundzustand konnte eindeutig IIa festgelegt werden. Das anfangs<sup>2</sup> allein beobachtete <sup>1</sup>H—NMR-Signal bei  $\tau = 9,94$  ppm ließ sich bei größerer Spreizung in zwei Signale von  $\tau = 9,933$  (*me*<sub>3</sub>SiO) und 9,948 (*me*<sub>3</sub>SiN) auflösen. Auch die über IR- und Raman-Spektren durchgeführte Normalkoordinatenanalyse<sup>17</sup> spricht eindeutig für IIa.

#### 4. Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin

ließ sich ohne Schwierigkeiten nach Metallierung des zweifach silylsubstituierten Hydroxylamins mit Butyllithium durch weitere Umsetzung mit Trimethylchlorsilan in hohen Ausbeuten darstellen:



Eine Methode zur direkten Darstellung von III aus Hydroxylamin wurde kürzlich von *Witke, Reich* und *Kriegsmann*<sup>26</sup> aufgefunden:



Die Strukturauflklärung über <sup>1</sup>H—NMR-Messungen mit Signalen bei  $\tau = 9,90$  (*me*<sub>3</sub>SiN) und 9,845 (*me*<sub>3</sub>SiO) im Integrationsverhältnis 2:1 wie auch die Normalkoordinatenanalyse<sup>17</sup> sprachen eindeutig für die angegebene Struktur III und schlossen die isomere Aminoxidstruktur (*me*<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>NO völlig aus.

#### 5. Eigenschaften von Mono-, Bis- und Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin

I, II und III sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten und gut löslich in polaren und unpolaren Lösungsmitteln. Die bei I stark ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit nimmt nach III hin ab. Oberhalb der angegebenen Siedetemperaturen ist beginnende thermische Zersetzung zu beobachten. I und II erinnern in ihrem Geruch an Menthol. I verursacht bei längerem Einatmen Kopfschmerzen, auch wirkt es schleimhautreizend und läßt die Augen tränen.

Tabelle 2. Physikalische und analytische Daten des O-Mono- (Ia), des N,O-Bis- (IIa) und des Tris(trimethylsilyl)hydroxylamins (III)

	I	II	III	I	II	III
Sdp. (°C)	54,5	79,5* <sup>1</sup>	128,5* <sup>2</sup>	ber.	177,4	249,6
(Torr)	127	97	97	gef.	175	247
Schmp. (°C)	—60/—59	< —80	—37/—36	ber.	40,62	43,31
$n_D^{20}$	1,4047	1,4122* <sup>3</sup>	1,4353* <sup>4</sup>	gef.	40,57	42,87
$D_4^{20}$	0,857	0,827	0,859* <sup>5</sup>	ber.	40,73	43,84
				vgf. <sup>7</sup>	10,79	10,91
				gef.	10,56	10,44
					10,71	10,73
$\tau$ (ppm)* <sup>6</sup>				ber.	31,67	33,76
OSime <sub>3</sub>	9,903	9,933	9,845	gef.	31,57	34,53
NSime <sub>3</sub>		9,948	9,903		31,53	34,60
NH	4,74	5,45				
				Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> NOSi <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> NOSi <sub>3</sub>
<sup>1</sup> H <sup>13</sup> C	118,5	118,0	119,0	ber.	30,59	53,68
NSime <sub>3</sub>		119,0	119,0	gef.	30,08	53,38
$J$ [Hz]				ber.	145,81	249,68
<sup>1</sup> H <sup>29</sup> Si		6,3		gef.	147,79	250,51
NSime <sub>3</sub>		6,4				

Literaturwerte<sup>28</sup>: \*<sup>1</sup>39—40°/11 Torr. \*<sup>2</sup>59—60°/3,5 Torr. \*<sup>3</sup>1,4150. \*<sup>4</sup>1,4334. \*<sup>5</sup>0,856 (35°). \*<sup>6</sup> etwa 50proz. Lösungen in Cyclohexan, das gleichzeitig als Standard diente. Fehlerbreite für  $\tau$  = 0,02 ppm, für  $J$  = 1 Hz.



Die Reindarstellung der Verbindungen I bis III erfolgte nach vorangegangener fraktionierter Destillation durch präparative Gaschromatographie. Die wichtigsten physikalischen und analytischen Daten sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Abb. 1 orientiert über die Protonenresonanzverhältnisse in II.

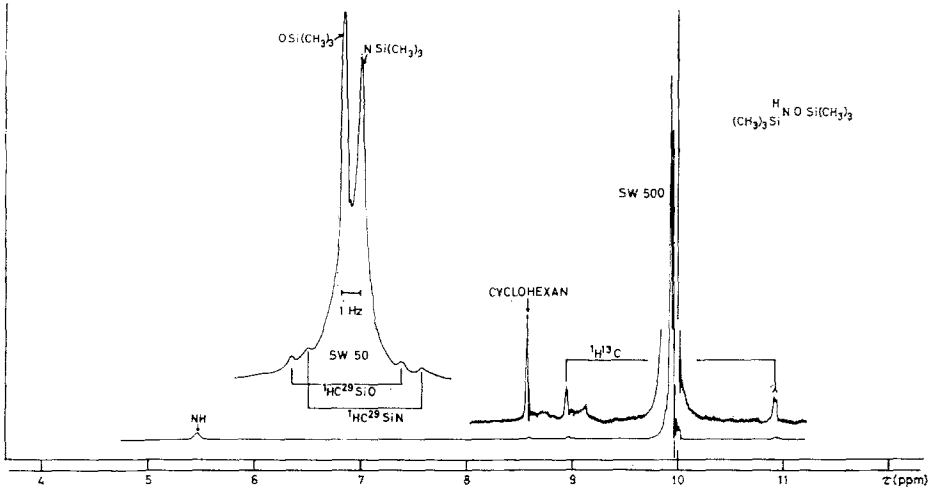


Abb. 1. Protonenresonanzspektrum des N,O-Bis(trimethylsilyl)hydroxylamins (II)

## Experimenteller Teil

### *O*-Trimethylsilylhydroxylamin (I)

Zu einer auf  $-70^\circ$  gekühlten Suspension von 38,0 g (1,15 Mol) Hydroxylamin in 800 ml Äther tropfen im  $\text{N}_2$ -Strom und unter Rühren zunächst 116,4 g (1,15 Mol) Triäthylamin, anschließend 125,0 g (1,15 Mol) Trimethylchlorsilan, in 200 ml Äther gelöst. Der sich sofort in exothermer Reaktion bildende Niederschlag von Triäthylammoniumchlorid wird nach Erwärmen des Reaktionsansatzes auf  $20^\circ$  (20 Std.) und kurzem Rückflußerhitzen abfiltriert (153 g; 96%), dann aus dem Filtrat das Lösungsmittel durch Destillation über eine Vigreuxkolonne entfernt und das Rohprodukt schließlich über eine Drehbandkolonne bei etwa 100 Torr fraktioniert destilliert. I fällt hierbei in einer Ausbeute von 96 g (79%) an.

### *N,O*-Bis(trimethylsilyl)hydroxylamin (II)

a) Analog zur Darstellung von I läßt man 16,5 g (0,5 Mol) Hydroxylamin, 101,2 g (1 Mol) Triäthylamin und 108,6 g (1 Mol) Trimethylchlorsilan in *PÄ* ( $40/60^\circ$ ) miteinander reagieren. Bei der Aufarbeitung erhält man 62 g (69%) II.

b) Analog zur Darstellung von I läßt man 92,6 g (0,9 Mol) I mit 89,1 g (0,9 Mol) Triäthylamin und 95,6 g (0,9 Mol) Trimethylchlorsilan in *P*Ä (40/60°) miteinander reagieren. Die Ausbeute an II beträgt hierbei 140 g (89%).

*Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin* (III)

Zu 53,2 g (0,3 Mol) II in 250 ml *P*Ä (40/60°) tropfen 128 g *n*-Butyllithium-Lösung (15proz. in Hexan; 0,3 Mol) im N<sub>2</sub>-Strom bei kräftigem Rühren. Das sofort in exothermer Reaktion entstehende Li-Bis(trimethylsilyl)hydroxylamid wird in Suspension nach ½stdg. Weiterrühren unter Rückfluß mit 32,6 g (0,3 Mol) Trimethylchlorsilan umgesetzt. Ohne merkliche Wärmetönung nimmt dabei die Menge des in der Lösung vorhandenen Niederschlags bis auf einen feindispersen Rest ab. Die flüssige Phase läßt sich davon unter fortwährendem Rühren über eine Widmer-Kolonne bei 100 Torr abdestillieren. Als Rückstand verbleiben 12,9 g LiCl. Das Destillat wird anschließend über eine Drehbandkolonne fraktioniert. Man erhält 64,5 g (86%) an III.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Jonas, Farbenfabriken Bayer-Leverkusen, für die Bereitstellung von Trimethylchlorsilan.