

ZUR REAKTION VON BIS(SILYL)AMINEN MIT TRIMETHYL-ALUMINIUM*

NILS WIBERG, WOLFGANG BAUMEISTER UND PETER ZAHN

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 30. September 1971)

SUMMARY

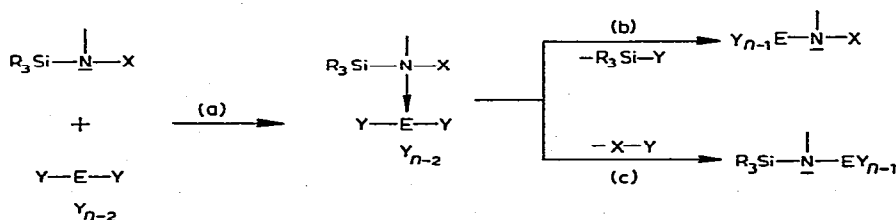
With compounds of the type Me_2AlY ($\text{Y} = \text{Me, Hal}$) bis(triorganylsilyl)-amines $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NX}$ ($\text{R} = \text{Me, Et; X} = \text{H, Cl, Na}$) form Lewis acid/base adducts, which decompose at higher temperatures with elimination of XY ($\text{X} = \text{H, Cl; Y} = \text{Me}$) to give monomer $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAl}_2\text{Me}_5$ (IV) and $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{NAlMe}_2$, respectively. At higher temperatures (IV) transforms with $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ to $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{AlMe}$ (II) but not to $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Al}$. (IV) is also formed from (II) and AlMe_3 .

ZUSAMMENFASSUNG

Bis(triorganylsilyl)amine $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NX}$ ($\text{R} = \text{Me, Et; X} = \text{H, Cl, Na}$) bilden mit Verbindungen des Typs Me_2AlY ($\text{Y} = \text{Me, Hal}$) Lewis-Säure/Base-Addukte, die unter XY -Eliminierung ($\text{X} = \text{H, Cl; Y} = \text{Me}$) zu monomerem $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAl}_2\text{Me}_5$ (IV) bzw. $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{NAlMe}_2$ zerfallen. (IV) lässt sich bei höheren Temperaturen mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ in $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{AlMe}$ (II), aber nicht in $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Al}$, überführen. (IV) entsteht auch aus (II) und AlMe_3 .

EINLEITUNG

Den zahlreich untersuchten Reaktionen von Lewis-basischen Silylaminen $\text{R}_3\text{Si}-\text{N}-\text{X}$ mit Lewis-sauren Elementverbindungen EY_n ¹ lässt sich zusammenfassend folgendes Reaktionsschema zugrundelegen:

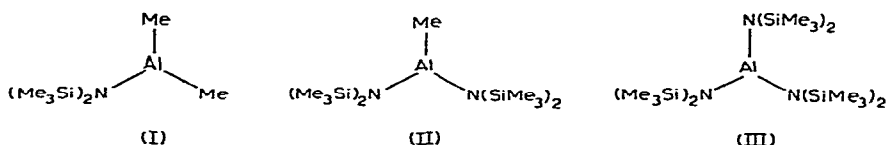


* 20. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums; für 19. Mitteilung siehe Ref. 15. Zugleich 6. Mitteilung über Derivate des Ammoniaks; für 5. Mitteilung siehe Ref. 16.

Hiernach entsteht zunächst ein, in manchen Fällen isolierbares², Lewis-Säure-Base-Addukt (a), welches dann unmittelbar nach seiner Bildung oder unter verschärften Reaktionsbedingungen unter Abspaltung von R_3SiY (b) bzw. XY (c) zerfällt. Hierbei bestimmen die Liganden X und Y, ob die Aminogruppe $>NX$ des Silylamins auf die Lewis-Säure übertragen wird (ab), oder ob der Silylamino-Rest $R_3SiN<$ den Liganden Y der Lewis-Säure substituiert (ac).

Wie wir bereits in früheren Mitteilungen berichteten, reagieren Bis(silyl)amine des Typs $(R_3Si)_2NX$ ($X = H^2, Hal^3$) mit Aluminiumhalogeniden ($EY_n = AlHal_3$) ausschliesslich gemäss (ab). Mit Aluminiumtriorganyle ($EY_n = AlR'_3$; $R' = Et, i-Bu$) setzen sich demgegenüber Bis(triorganylsilyl)amine $(R_3Si)_2NH$ ($R = Me, Et$)⁴ auf dem Wege (ac) um.

Wir stellten uns nun die Frage nach der Möglichkeit, durch Reaktion von Bis(silyl)aminen $(Me_3Si)_2NX$ ($X = H, Cl$) mit Trimethylaluminium ($EY_n = AlMe_3$) die Verbindungen (I) und (II) sowie die schon länger bekannte Verbindung (III)⁵ darzustellen:

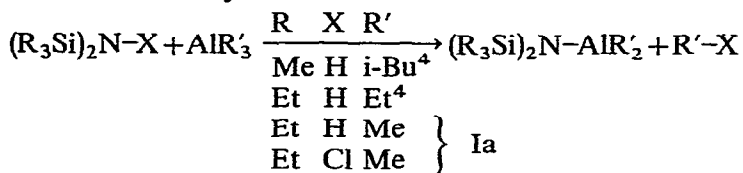


Gleichzeitig dabei überprüft werden, ob die Reaktion von Bis(silyl)aminen mit Aluminiumorganyle ausschliesslich nach (ac) oder auch teilweise nach (ab) erfolgt. Über unsere diesbezüglichen Untersuchungen, die u.a. zu einer unerwarteten Methylaluminium-Verbindung mit brückenständigem Bis(trimethylsilyl)amino-Rest führten, wird nachfolgend berichtet.

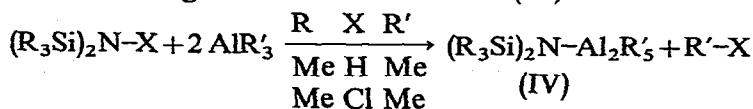
EINIGE REAKTIONEN VON SILYLAMINEN MIT TRIMETHYLALUMINIUM

Zur Bildung von (I) und der Verbindung $(Me_3Si)_2NAl_2Me_5$ (IV)

Bis(triorganylsilyl)amine reagieren nach den Ergebnissen russischer Autoren⁴ mit höheren Aluminiumtriorganyle unter Kohlenwasserstoff-Eliminierung zu [Bis(triorganylsilyl)amino]diorganylaluminium. Ganz entsprechend setzt sich, wie wir fanden, Bis(triäthylsilyl)amin bzw. Bis(triäthylsilyl)chloramin mit Trimethylaluminium unter Bildung von monomerem [Bis(triäthylsilyl)amino]dimethylaluminium und Methan bzw. Methylchlorid um:



Unerwarteterweise entsteht demgegenüber aus Bis(trimethylsilyl)amin bzw. Bis(trimethylsilyl)chloramin und Trimethylaluminium bei Raumtemperatur nicht (I), sondern eine Verbindung mit der Summenformel (IV):

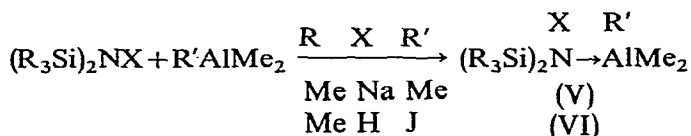


Selbst durch grossen Überschuss an Bis(trimethylsilyl)amin sowie durch Erhöhung der Reaktionstemperatur (siehe unten) konnte eine Bildung von (I) nicht erzwungen werden.

Zur Bildung von Bis(silyl)amin/Aluminiumorganyl-Addukten

Die Reaktion von Bis(trimethylsilyl)amin mit Trimethylaluminium verläuft ohne Bildung von Tetramethylsilan und mithin ausschliesslich auf dem Wege (ac). Einen Hinweis, dass dabei entsprechend den eingangs entwickelten Vorstellungen zunächst die Zwischenstufe eines Reaktanden-Adduktes $(R_3Si)_2XN \rightarrow AlR'_3$ bzw. $(R_3Si)_2XN \rightarrow Al_2R'_6$ gebildet wird (a), lieferte die zu (IV) führende Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)amin ($X=H$) und Trimethylaluminium: zu Beginn der Reaktion entsteht ein weisser, im Lösungsmittel (Heptan) unlöslicher Feststoff (Addukt?), der sich nach kurzer Zeit bei 0° irreversibel unter Methanentwicklung auflöst.

Bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)chloramin ($X=Cl$) mit Trimethylaluminium lässt sich kein entsprechendes Phänomen beobachten. Offenbar nehmen Stabilität und Lebensdauer der Silylamin/Aluminiumtriorganyl-Addukte mit wachsender Elektronegativität des Restes X ab. Demzufolge bilden Natrium-bis(trimethylsilyl)amid ($X=Na$) und Trimethylaluminium gemäss:



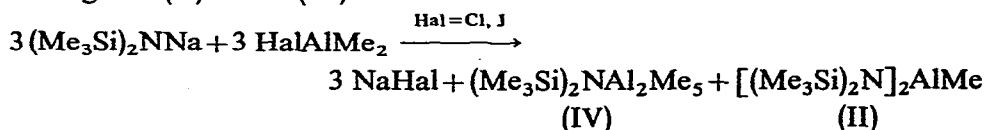
ein stabiles, sich nicht zersetzendes Addukt (V).

Ganz entsprechend nimmt die Stabilität von Silylamin/Aluminiumtriorganyl-Addukten zu, wenn man aluminiumgebundene Organylgruppen durch elektroneγαtivere Liganden ersetzt. So bildet bereits Dimethylaluminium-jodid* mit Bis(trimethylsilyl)amin ein bei Raumtemperatur stabiles, erst oberhalb seines Schmelzpunkts (72°) unter Methaneliminierung uneinheitlich zerfallendes Addukt (VI).

Die Stabilität von Amin/Aluminiumtriorganyl-Addukten hängt schliesslich auch von der Acidität des Aminwasserstoffs ab. So sind Addukte von Diorganylaminen und Aluminiumtriorganylen wesentlich beständiger als Addukte der saureren Bis(silyl)amine mit Aluminiumtriorganylen. Dementsprechend zersetzt sich das Dimethylamin/Trimethylaluminium-Addukt (Schmp. 51°) erst oberhalb 98° unter Methaneliminierung⁷.

Zur Bildung von (II)

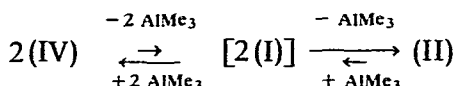
Um die Bildung des durch Reaktion von Bis(trimethylsilyl)amin und Trimethylaluminium nicht zugänglichen (I) auf anderem Wege zu "erzwingen", wurden äquimolare Mengen an Natrium-bis(trimethylsilyl)amin und Dimethylaluminiumhalogenid umgesetzt. Statt in der erwarteten Richtung verlief die Reaktion aber unter Bildung von (II) neben (IV):



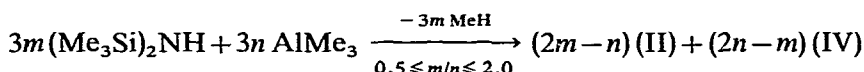
* $EN(CH_3)$ 2.0⁶, $EN(J)$ 2.2.

Offensichtlich ist demnach (I), das sich wohl zunächst bildet*, instabil und zerfällt in (IV) und (II).

Die Verhältnisse lassen sich durch folgendes Gleichgewichtsschema zusammenfassend beschreiben:



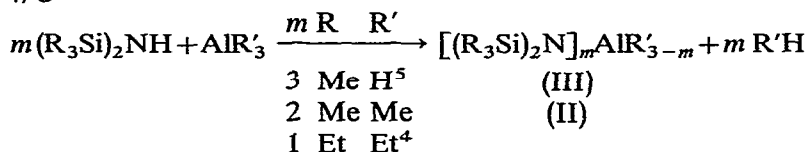
(I) zersetzt sich hiernach in (II) und Trimethylaluminium, welches seinerseits in rascher Reaktion von (I) unter Bildung von (IV) aufgenommen wird. Das wiedergegebene Gleichgewicht dokumentiert sich, abgesehen davon, dass im Massenspektrum von (IV) der Peak für die Masse $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAlMe}_2$ (217) auftritt, auch in der wechselseitigen Überführbarkeit von (IV) und (II): Das mit (IV) und (II) im Gleichgewicht stehende Trimethylaluminium kann mit überschüssigem Bis(trimethylsilyl)amin bei erhöhter Temperatur (100°) unter Bildung von (IV) und Methan herausgefangen und das Gleichgewicht damit insgesamt auf die rechte Seite [Bildung von (II)] verschoben werden**. Umgekehrt lässt sich das Gleichgewicht bei 60° nach links verschieben [Bildung von (IV)], wenn (II) mit überschüssigem Trimethylaluminium versetzt wird. Erhitzt man demzufolge ein Gemisch von Bis(trimethylsilyl)amin und Trimethylaluminium im beliebigen Molverhältnis m/n , so erhält man nach



ein Gemisch der Verbindungen (II) und (IV) im Molverhältnis $(2m - n)/(2n - m)$, also z.B. für $m/n = 1$ äquimolare Mengen von (II) und (IV). Setzt man Bis(trimethylsilyl)amin mit Trimethylaluminium bei höherer Temperatur im Molverhältnis 2/1 um, so erhält man ersichtlicherweise nur (II).

Zur Bildung von III

Es gelingt selbst bei 150° nicht, durch Einwirkung von Bis(trimethylsilyl)amin auf (II) auch noch die letzte aluminiumgebundene Methylgruppe von (II) durch den Bis(trimethylsilyl)amino-Rest unter Bildung von (III) zu substituieren. Da sich (III) aus Bis(trimethylsilyl)amin und Aluminiumwasserstoff (eingesetzt in Form von LiAlH_4) gemäss



($m = 3$) ohne weiteres darstellen lässt, scheitert die Reaktion offenbar daran, dass die

* Setzt man Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und Dimethylaluminium-jodid nicht im Molverhältnis 1/1, sondern 1/2 um, so bleibt die zu (I) führende Reaktion nach der Substitution nur eines brückenständigen Jodatoms durch den Bis(silyl)amino-Rest stehen; man erhält μ -[Bis(trimethylsilyl)amino] μ -jodo-tetramethyldialuminium, $\text{Me}_2\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{Me}_2\text{AlJ}$ (Schmp. $\approx 80^\circ$; $\delta(\text{HCAI}) = +10$, $\delta(\text{HCSI}) = -28$ Hz, int. TMS, Pentan).

** Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist bei 20° noch unmessbar klein, so dass aus AlMe_3 und überschüssigem $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ unterhalb von 20° nur (IV) entsteht.

Adduktbildung aus (II) und Bis(trimethylsilyl)amin sterisch zu stark behindert ist; sie ist nur im Fall $R' = H$ noch möglich und bleibt im Fall $R' = Me$ bei (II) ($m = 2$) stehen. Dass sterische Effekte eine grosse Rolle spielen, folgt auch aus der Tatsache, dass die Reaktion von Bis(triäthylsilyl)amin mit Triäthylaluminium ($R = R' = Et$) selbst bei 150° nur noch zu [Bis(triäthylsilyl)amino]diäthylaluminium ($m = 1$) führt⁴.

EIGENSCHAFTEN DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

In der Tabelle 1 sind Schmelz- und Siedepunkte sowie 1H -NMR-spektroskopische Daten der neu synthetisierten Verbindungen zusammengestellt. Zu Vergleichszwecken wurde auch die bereits beschriebene Verbindung (III) mit in die Tabelle aufgenommen.

Nach den vorliegenden Ergebnissen existieren fünf verschiedene Typen von [Bis(silyl)amino]organylaluminium-Verbindungen: Bis(silyl)amin/Aluminiumtriorganyl-Addukte, Mono[bis(silyl)amino]-Derivate von Dialuminiumhexaorganylen sowie Mono-, Bis- und Tris[bis(silyl)amino]-Derivate von Aluminiumtriorganylen. Alle von uns dargestellten Verbindungen sind farblos, bis auf flüssiges $(Et_3Si)_2N-AlMe_2$ (Ia) fest und lösen sich mit Ausnahme von (V) in unpolaren organischen Medien gut [(V) ist ätherlöslich].

Die Verbindungen zeigen alle einfaches Molekulargewicht. Dies verwundert besonders bei (Ia), denn Aminodiorganylaluminium-Verbindungen mit einer bzw. keiner stickstoffgebundenen Silylgruppe (z.B. $Me_3SiNHAlMe_2$ ⁸, Me_2NAlMe_2 ^{7,9}) sind dimer. Das Molekulargewicht von (IV), dem einzigen bisher bekannten Beispiel

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE DATEN EINIGER [BIS(SILYL)AMINO]-ORGANYLALUMINIUM-VERBINDUNGEN

Verbindung Formel	Physikalische Daten	1H -NMR ($\delta \pm 0.3$ Hz, int. TMS)		
		HCSi	HCAI	Verhältnis
$(Me_3Si)_2HN \rightarrow AlMe_2J$ (VI)	Schmp. $68-72^\circ$ Subl. $50^\circ/HV$	-25.0	+13.0 in C_5H_{12}	3/1
$(Me_3Si)_2NaN \rightarrow AlMe_3$ (V)	Fest	-5.0	+60.5 in Et_2O	2/1
$(Me_3Si)_2NAl_2Me_5$ (IV)	Schmp. $175-78^\circ$ Subl. $35^\circ/HV$	-23.0	+31.0 in C_5H_{12}	6/4.5 ^{a,b}
$(Et_3Si)_2N-AlMe_2^c$ (Ia)	Flüss. Sdp. $75-76^\circ/HV$	Multipllett	+18.0 in C_6H_6	5/0.9 ^b
$[(Me_3Si)_2N]_2AlMe^d$ (II)	Fest Sdp. $67-68^\circ/0.5$	-12.0	+18.5 in C_6H_6	12/1
$[(Me_3Si)_2N]_3Al^5$ (III)	Schmp ^c . $> 500^\circ$	-14.6	in CCl_4	

^a Aufgenommen bei 100° ; bei Raumtemperatur beträgt das Flächenverhältnis nur etwa $7/4^{10}$. ^b Die zu kleine Fläche des HCAI-Signals ist offenbar auf vorzeitige hydrolytische Abspaltung aluminiumgebundener Methylgruppen zurückzuführen. ^c Weitere bisher bekannte Verbindungen dieses Typs⁴: $(Et_3Si)_2N-AlEt_2$ (Sdp. $164-165^\circ/8$ mm), $(Me_3Si)_2N-Al-i-Bu_2$ (Sdp. $107-109^\circ/5$ mm). Darüberhinaus kennt man Monosilyl-Verbindungen: $[Me_3SiNHAlMe_2]_2$ ⁸, $[Et_3SiNHAlEt_2]_2$ ⁴, $[Ph_3SiNHAlEt_2]_2$ ⁴. ^d Weitere bisher bekannte Verbindungen dieses Typs⁴: $[(Et_3Si)_2N]_2Al-i-Bu$ (Sdp. $153-155^\circ/6$ mm). ^e Verbindung ist sublimierbar.

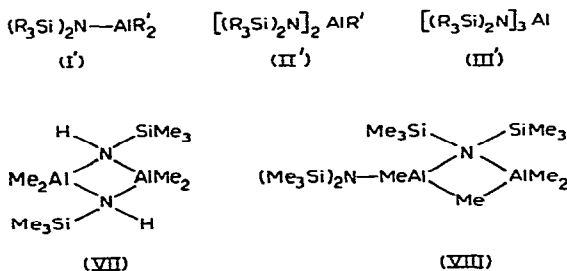
dieses Verbindungstyps [z.B. liess sich an (Ia) kein weiteres AlMe_3 anlagern], ist im Temperaturbereich um 6° konzentrationsunabhängig; es findet mithin bei 6° keine merkliche Assoziation oder Dissoziation [z.B. in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAlMe}_2$ und AlMe_3] statt.

Die Ammoniumstruktur des Addukts (VI) zeigt sich eindrucksvoll in der starken Verschiebung der Protonenresonanzsignale, verglichen mit den Signalen der Adduktpartner $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ [$\delta(\text{HCSi}) - 3 \text{ Hz}$] und Me_2AlI [$\delta(\text{HCAI}) - 3 \text{ Hz}$]. Aufgrund der Signallagen sollte ersichtlicherweise auch der Verbindung (IV) Ammoniumstruktur zukommen [$\delta(\text{HCAI})$ von $\text{Al}_2\text{Me}_6 + 16 \text{ Hz}$]. Das ist, wie in der nachstehenden Veröffentlichung¹⁰ bewiesen wird, auch der Fall.

Die dargestellten Verbindungen sind mehr oder weniger hydrolyseempfindlich. (IV) hydrolysiert extrem leicht und ist zudem stark oxidationsempfindlich. An Luft beobachtet man Selbstentzündung.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Nach den vorliegenden Experimentaluntersuchungen reagieren Bis(triorganylsilyl)amine $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NX}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Na}$) mit Verbindungen des Typs $(\text{R}'_2\text{AlY})_2$ ($\text{Y} = \text{R}', \text{Hal}$) zu Lewis-Säure/Base-Addukten. Diese sind unterschiedlich stabil; die meisten zerfallen schon unterhalb von 0° auf dem Wege (ac) des eingangs diskutierten Reaktionsschemas unter Eliminierung von XY. Diese Reaktionsfolge führt im Falle der Einwirkung von $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NH}$ auf $\text{Al}_2\text{R}'_6$ im Molverhältnis 1/1 ausschliesslich zu Verbindungen des Typs (I') bzw. [in einem Ausnahmefall ($\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$)] zur Verbindung (IV).



Im Gegensatz zu dimerem Mono[(trimethylsilyl)amino]dimethylaluminium (VII)⁸ sind [Bis(trimethylsilyl)amino]dimethylaluminium-Verbindungen (I') monomer. Dies dürfte auf die bekannte Basizitätsabnahme eines Stickstoffatoms mit zunehmender Silylierung² sowie hauptsächlich auf die Zunahme der sterischen Hinderung beim Übergang von $\text{R}_3\text{SiNH}-\text{AlR}'_2$ zu (I') zurückgehen*. Das "ungesättigte" Aluminiumatom der monomeren [Bis(silyl)amino]diorganylaluminium-Verbindungen "stabilisiert" sich im Falle von (I') ($\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$) durch Adduktbildung mit Trimethylaluminium zu (IV). Eine entsprechende Adduktbildung erfolgt bei anderen Verbindungen des Typs (I') ($\text{R} \neq \text{Me}$)—wohl aus sterischen Gründen—nicht.

* Aus dem Kalottenmodell von dimeren (I') folgt beachtliche sterische Hinderung der bezüglich der AlNAlN -Vierringebene cis-ständigen Triorganylsilyl-Gruppen. Die Verbindung $\text{Me}_2\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{Me}_2\text{AlI}$ mit AlNAlI -Vierring ist demgegenüber stabil, da sie nur einen Bis(trimethylsilyl)amino-Rest enthält und mithin die sterische Hinderung entfällt.

Bei erhöhter Temperatur reagieren Verbindungen des Typs (I') [entsprechendes gilt für (IV)] bei nicht allzu grosser Sperrigkeit von R und R' mit Bis(triorganylsilyl)amin weiter zu ebenfalls monomeren Verbindungen des Typs (II'), welche sich ihrerseits mit überschüssigem Bis(triorganylsilyl)amin nicht weiter in Verbindungen des Typs (III') verwandeln lassen (es sei denn $R = \text{Me}$, $R' = \text{H}$). Möglicherweise erfolgt die Bildung von (II') wieder auf dem Wege einer Adduktbildung von (I') und $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{-NH}$ mit anschliessender Kohlenwasserstoff-Eliminierung.

Nach Versuchen zur Darstellung von (I) aus Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und Dimethylaluminium-halogenid besteht für Verbindungen des Typs (I') mit kleinen Gruppen R und R' darüberhinaus die Möglichkeit, unter Disproportionierung in Verbindungen des Typs (II') überzugehen*. Dem hierbei zu fordernden Reaktionsübergangszustand (VIII) kommt dabei aufgrund der Untersuchungen zur Struktur von (IV)¹⁰ durchaus Realität zu. (VIII) bildet sich offenbar auch aus (II) und Trimethylaluminium, da sich (II) mit Trimethylaluminium leicht in (IV) verwandeln lässt, wobei intermediär (I) entstehen muss.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsverbindungen

Bis(trimethylsilyl)amin¹¹, Natrium-bis(trimethylsilyl)amid¹², Bis(trimethylsilyl)chloramin¹³ und entsprechend Bis(triäthylsilyl)chloramin, Trimethylaluminium¹⁴ und Dimethylaluminium-jodid¹⁴ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt**. Dimethylaluminium-chlorid (Sdp. $84^\circ/200 \text{ mm}$) wurde in Anlehnung an¹⁴ durch fünfstündiges Erhitzen äquimolarer Mengen AlCl_3 und Al_2Me_6 im Bombenrohr auf 100° in 85%iger Ausbeute gewonnen.

Umsetzung von Bis(triäthylsilyl)amin (a) bzw. -chloramin (b) mit Trimethylaluminium

(a). AlMe_3 (16.00 mMol) 15 ml abs. n-Hexan und 8.00 mMol $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{NH}$ wurden nacheinander bei -196° in ein Bombenrohr einkondensiert. 24-stündige Umsetzung bei 20° lieferte 7.35 mMol Methan. Die übrigen leichtflüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches wurden im Vakuum abkondensiert; das Kondensat enthielt neben Hexan 7.56 mMol unverbrauchtes AlMe_3 . Der Kondensationsrückstand war mit der nach (b) erhaltenen Hauptfraktion identisch.

(b). Zu 39.20 mMol AlMe_3 wurden bei 20° 19.60 mMol $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{NCl}$ getropft, wobei in exothermer Reaktion ein Gas freigesetzt wurde (Methylchlorid; nach Ausfrieren $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert). Beim Destillieren des Reaktionsgemisches ging zunächst unverbrauchtes AlMe_3 über (Sdp. $65\text{--}80^\circ/95 \text{ mm}$; $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei +16 Hz, gegen int. TMS). Die Hauptfraktion (farbloses Öl, Sdp. $75\text{--}76^\circ/\text{HV}$; 5.27 g, 89% d. Th.) erwies sich als $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{N-AlMe}_2$ (Ia). (Gef.: C, 55.51; H, 11.76; Al, 8.88; N, 4.30; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 333. $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{AlNSi}_2$ ber.: C, 55.80; H, 12.03; Al, 8.95; N, 4.65%; Mol.-Gew., 301.6.)

* Bezeichnenderweise verwandelt sich (IV) in (II) erst in einem Temperaturbereich, in dem auch Veränderungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf die Spaltung von Methylbrücken deuten¹⁰.

** Bei der Grignard-analogen Alkylierung von Aluminium mit Methyljodid bewährte sich der Zusatz von einigen ml Dimethylaluminium-jodid. Die Reaktion wird dadurch erheblich beschleunigt.

Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)amin bzw. -chloramin mit Trimethylaluminium

(Me_3Si)₂NH bzw. (Me_3Si)₂NCl (*m* mMol) und *n* mMol AlMe_3 wurden—mit oder ohne Lösungsmittel (siehe untenstehende Tabelle)—im Kolben oder Bombenrohr mehrere Stunden bei *t*° umgesetzt. Die Bestimmung freiwerdenden Methans bzw. gebildeten Methylchlorids erfolgte anschliessend gasvolumetrisch bzw. ¹H-NMR-spektroskopisch. Umsatz und Ausbeute an Reaktionsprodukten wurden nach Zusatz einer eingewogenen Menge eines inerten Standards (Benzol) zum Reaktionsgemisch durch ¹H-NMR-Integration ermittelt. Die Auftrennung der Reaktionsprodukte erfolgte durch Abkondensieren der leichtflüchtigen Anteile [Lsm., überschüssiges AlMe_3 , (Me_3Si)₂NH, (Me_3Si)₂NCl] im Öl- oder Hochvakuum. Zur Reinisolierung von (Me_3Si)₂NAl₂Me₅ (IV) wurde der Kondensationsrückstand bei 40–60°/10^{–3} mm mehrfach sublimiert, zur Reinisolierung von [(Me_3Si)₂N]₂AlMe (II) das Rohprodukt bei 67–68°/0.5 mm destilliert. Gemische von (IV) und (II) liessen sich durch vorsichtiges Aufheizen des Rohprodukts im Hochvakuum auf 35–40° trennen [leichter flüchtiges (IV) sublimiert dabei ab]. (IV) (Gef.: C, 40.27; H, 10.05; Al, 18.50; N, 4.77; Mol.-Gew. kryoskop. in C₆H₆ sowie C₆H₁₂, 287. C₁₁H₃₃Al₂NSi₂ ber.: C, 45.63; H, 11.49; Al, 18.64; N, 4.84%; Mol.-Gew., 289.5.) (II) (Gef.: C, 42.14; H, 10.87; Al, 7.62; N, 7.98. C₁₃H₃₉AlN₂Si₄ ber.: C, 43.00; H, 10.80; Al, 7.45; N, 7.74%.)

TABELLE 2

UMSETZUNGEN VON (Me_3Si)₂NH BZW. (Me_3Si)₂NCl MIT AlMe_3

(Me_3Si) ₂ NX (mMol) (X)	AlMe_3 (mMol)	<i>m/n</i>	Hep- tan (ml)	Reaktions-		Reaktionsprodukte (mMol)			
				zeit (Stdn.)	temp. (°C)	CH ₄	(IV)	(II)	(IV)/(II)
37.50 (Cl)	37.50	1/1		2	20	(CH ₃ Cl)	17.2	^a	∞
5.55 (H)	8.30	2/3	5	24	20	3.96	4.05	^b	∞
28.00 (H)	57.00	1/2		1	20	?	20.2		∞
19.50 (H) ^c	29.50	2/3	10	32	60	19.44	12.7	3.19	3.98
9.35 (H) ^c	8.35	1/0.9		12	70	9.20	2.36	3.42	0.69
41.90 (H) ^c	21.10	2/1		60	120	43.20		17.60	0

^a Daneben 19.5 mMol (Me_3Si)₂NCl. ^b Daneben 1.5 mMol (Me_3Si)₂NH. ^c Umsetzung im Bombenrohr.

Umsetzung von (II) mit Bis(trimethylsilyl)amin (a) bzw. -chloramin (b)

(a). AlMe_3 (14.70 mMol) und 43.90 mMol (Me_3Si)₂NH wurden im Bombenrohr 12 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach seinem ¹H-NMR-Spektrum enthielt das Reaktionsgemisch danach (II) und unverbrauchtes (Me_3Si)₂NH im Molverhältnis 1/1; ferner waren 28.50 mMol Methan entstanden. Nach Abkondensieren des Bis(trimethylsilyl)amins konnten durch Destillation 4.35 g (81.5% d.Th.) (II) gewonnen werden. Unter den Reaktionsbedingungen setzt sich demnach zunächst gebildetes (II) nicht weiter mit (Me_3Si)₂NH zu [(Me_3Si)₂N]₃Al um.

(b). (II) (6.90 mMol) und 6.50 mMol (Me_3Si)₂NCl wurden im Bombenrohr 12 Stdn. auf 140° erhitzt. Dabei setzte sich (II) nicht um und konnte beim Destillieren des flüssigen, braun verfärbten Reaktionsproduktes zurückgewonnen werden. Ein Teil des Bis(trimethylsilyl)chloramins zersetzte sich im Verlauf der Umsetzung zu

Bis(trimethylsilyl)amin, Trimethyl-chlorsilan und 1.40 mMol eines nicht identifizierten Gases (wahrscheinlich Stickstoff). Diese Produkte wurden als leichter flüchtige Anteile von (II) abgetrennt und durch IR- und ^1H -NMR-Spektroskopie identifiziert.

Umsetzung von (II) mit Trimethylaluminium

(II) (9.60 mMol) und 19.20 mMol AlMe_3 wurden im Bombenrohr 12 Std. auf 60° erwärmt. Nach Abkühlen erstarrte das Reaktionsgemisch zu einem weissen Feststoff, der nach Aussage eines ^1H -NMR-Spektrums hauptsächlich aus (IV) bestand (^1H -NMR-Signale bei -23 und $+31$ Hz, in Pentan) und daneben noch unverbrauchtes (II) sowie minimale Mengen leichter flüchtiger Nebenprodukte enthielt. (II) und (IV) liessen sich durch fraktionierte Sublimation im Hochvakuum (40 – 80°) trennen. Die Reaktion verlief nicht ganz einheitlich, da nicht die für einen stöchiometrischen Umsatz nach $(\text{II}) + 3 \text{AlMe}_3 \rightarrow 2 (\text{IV})$ notwendigen Mengenverhältnisse gewählt worden waren.

Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)amin mit Dimethylaluminium-jodid

Zu 47.80 mMol Me_2AlJ wurden bei 20° unter Rühren 47.80 mMol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{-NH}$ getropft. In exothermer Reaktion entstand ein weisser Feststoff. Der erstarrte Inhalt des Reaktionskolbens schmolz bei 70° . Nach halbstündigem Rühren bei 70° wurde vom Rohprodukt ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Es zeigte zwei Signale bei -25 und $+13$ Hz (in Pentan, gegen int. TMS). Die Signale der Ausgangsverbindungen waren verschwunden. Umkristallisieren des Rohprodukts aus Pentan lieferte (VI) in langen, farblosen Nadeln. (Gef.: C, 24.20; H, 6.32; Al, 7.69; J, 35.50; N, 4.14; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 360. $\text{C}_8\text{H}_{25}\text{AlJNSi}_2$ ber.: C, 27.80; H, 7.30; Al, 7.82; J, 36.71; N, 4.06%; Mol.-Gew., 345.4.)

Thermolyse von (VI)

(VI) (5.70 g, 16.50 mMol) wurde im Bombenrohr 13 Std. auf 100° erhitzt. Es bildeten sich 8.50 mMol Methan und ein weisser Feststoff mit signalreichem ^1H -NMR-Spektrum. Durch Umkristallisieren aus Pentan wurde nur eine unzureichende Reinigung der Substanz erzielt. (Gef.: Al, 4.85; J, 56.70%.)

Umsetzung von Natrium-bis(trimethylsilyl)amid mit Dimethylaluminium-halogenid

Zu einer Suspension von 46.10 (54.00) mMol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ in 80 (100) ml Pentan wurden bei -78° ($+20^\circ$) 46.10 (54.00) mMol Me_2AlJ (Me_2AlCl) getropft*. Nach beendeter Zugabe des Dimethylaluminium-halogenids wurde unter Rühren 12 (4) Std. auf 20° (40°) erwärmt. Danach wurde vom Unlöslichen abfiltriert. Der mehrmals mit Pentan gewaschene Filtrationsrückstand enthielt 94.0% (92.5%) des eingesetzten Jodids (Chlorids), ausserdem einige mMol Aluminium [wahrscheinlich als $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa} \cdot \text{AlMe}_3$, siehe unten], das Filtrat enthielt nach Aussage von ^1H -NMR-Spektren ein Gemisch der Verbindungen (II) und (IV) im ungefähren Mol-

* Bei der Zugabe von 13.0 mMol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ zu einer Pentanlösung von 26.0 mMol Me_2AlJ fiel NaJ aus. Der abfiltrierte Niederschlag enthielt 13.5 mMol Jodid, das Filtrat eine einheitliche Verbindung, die nach Abziehen des Pentans als farbloser Feststoff zurückblieb und bei $60^\circ/10^{-3}$ mm sublimierte. (Gef.: C, 30.41; H, 7.56; Al, 13.10; J, 30.65; N, 3.53. $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{Al}_2\text{JNSi}_2$ ber.: C, 29.92; H, 7.53; Al, 13.44; J, 31.62; N, 3.49%.)

verhältnis 1/1. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels liess sich (IV) bei $40^{\circ}/10^{-3}$ mm sublimieren; dabei blieb eine gelbliche (farblose) Flüssigkeit zurück. Durch Destillation wurde diese weiter gereinigt. Sie war mit auf anderem Wege erhaltenen (II) identisch.

Umsetzung von Natrium-bis(trimethylsilyl)amin mit Trimethylaluminium

Zu einer Suspension von 26.00 mMol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ in 50 ml Pentan wurden unter Rühren langsam 26.00 mMol AlMe_3 in 10 ml Pentan zugetropft. Dabei fiel ein flockiger weisser Niederschlag [5.60 g (V), 84% d.Th.] aus, der nach 12-stündigem Rühren des Ansatzes bei 20° filtriert, mehrmals mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. (Gef.: C, 38.39; H, 9.55; Al, 10.30; N, 5.39. $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{AlNSi}_2$ ber.: C, 42.35; H, 10.60; Al, 10.60; N, 5.50%.)

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für grosszügige Unterstützung der Untersuchungen mit Personal- und Sachmitteln.

LITERATUR

- 1 O. J. SCHERER, *Organometal. Chem. Rev., Sect. A*, 3 (1968) 281.
- 2 N. WIBERG UND K. H. SCHMID, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 345 (1966) 93.
- 3 N. WIBERG, F. RASCHIG UND K. H. SCHMID, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 29.
- 4 D. YA. ZHINKIN, G. K. KORNEEVA, N. N. KORNEEV UND M. V. SOBOLEVSKII, *J. Gen. Chem. USSR*, 36 (1966) 360.
- 5 J. PUMP, E. G. ROCHOW UND U. WANNAGAT, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 374.
- 6 W. FÖRSTER UND H. KRIEGSMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 327 (1964) 305.
- 7 N. DAVIDSON UND H. C. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64 (1942) 316.
- 8 H. SCHMIDBAUER UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 327.
- 9 H. HESS, A. HINDERER UND S. STEINHAUSER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 377 (1970) 1.
- 10 N. WIBERG UND W. BAUMEISTER, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1972) 277.
- 11 U. WANNAGAT UND H. NIEDERPRÜM, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 308 (1961) 337.
- 12 U. WANNAGAT UND H. NIEDERPRÜM, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1540.
- 13 N. WIBERG UND F. RASCHIG, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 15.
- 14 A. V. GROSSE UND J. M. MAVITY, *J. Org. Chem.*, 5 (1940) 106.
- 15 N. WIBERG UND W. UHLENBROCK, *Chem. Ber.*, im Druck. 105 (1972) Heft 1.
- 16 N. WIBERG UND W. UHLENBROCK, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2643.

J. Organometal. Chem., 36 (1972)