

the very high light intensities of the flash might be blamed.) As with TMD, various solvents gave similar results at the appropriate temperatures.

2. Our recent results [5] with a pulsed nitrogen laser provide evidence for the growing-in of the absorption due to D or B, at a rate which, though enhanced by oxygen, is much slower than the singlet TMD decay rate observed in emission. It is difficult to reconcile these results with a singlet mechanism.

3. Recent sensitization experiments with biacetyl carried out by *Korenstein* in our laboratory showed that the formation of B can be sensitized even at low temperatures. No C is formed under these conditions, although *direct* photocoloration results in the almost exclusive formation of C. We conclude that this indicates the formation of C from singlet TMD. A similar pathway for the formation of B is therefore unlikely.

4. In the temperature range in which the quantum yield of photocoloration falls off sharply with the temperature [4], the rate of triplet decay (absorption at 490 nm in flash experiments) also declines sharply (Fig. 2 in [3]).

REFERENCES

- [1] J. R. Huber, U. Wild & H. H. Günthard, *Helv.* 50, 589, 841 (1967).
- [2] R. Korenstein, K. A. Muszkat & E. Fischer, *Helv.* 53, 2102 (1970).
- [3] T. Bercovici, R. Korenstein, K. A. Muszkat & E. Fischer, *Pure and Appl. Chem.* 24, 531 (1970).
- [4] T. Bercovici & E. Fischer, *Israel J. Chemistry* 7, 127 (1969).
- [5] E. W. Förster & E. Fischer, *Chem. Commun.* 1972, 1315.

109. Über Tris(siloxymethyl)-, Tris(silylmercaptomethyl)- und Tris(silylmethyl)amine

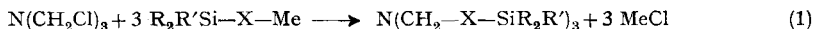
von Walter Fink

Monsanto Research S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich

(29. I. 73)

Summary. By the reaction of alkali salts of triorgano-silanols, -silanethiols and trimethylsilyl-methanol as well as of triorganosilyllithium compounds with tris(chloromethyl)amine, silyl derivatives of tris(hydroxymethyl)-, tris(mercaptomethyl)- and tris(methyl)amine were prepared.

Silylderivate des nicht beständigen Tris(hydroxymethyl)amins und des Tris(mercaptomethyl)amins wurden bisher nicht beschrieben. Ebenso sind die vom Trimethylamin sich ableitenden Tris(silylmethyl)amine unbekannt. Durch die Umsetzung von



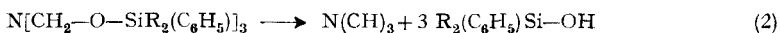
	X	R	R'
1	O	CH ₃	CH ₃
2	O	C ₆ H ₅	CH ₃
3	S	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
4	OCH ₂	CH ₃	CH ₃
5	CH ₂	CH ₃	CH ₃

Tris(chlormethyl)amin [1a, b] mit Alkalisalzen von Triorganosilanolen, -silanthiolen und von Trimethylsilylmethanol sowie mit Triorganosilyllithium-Verbindungen wurde nun versucht, einige Derivate dieser Verbindungsklassen darzustellen.

Natrium-trimethylsilanolat reagiert mit Tris(chlormethyl)amin (TCA) in Benzol nach Gl. 1 zu Tris(trimethylsiloxymethyl)amin (**1**).

In gleicher Weise setzt sich Natrium-methyldiphenylsilanolat mit TCA in mässiger Ausbeute zu Tris(methyldiphenylsiloxymethyl)amin (**2**) um. Während **1** stabil ist, zersetzt sich die Verbindung **2** in Lösung bereits bei 25° langsam unter Abspaltung von Methyldiphenylsilanol und Bildung C-, H- und N-haltiger Polymerer. Die Abtrennung von **2** von diesen Produkten und von 1,2-Dimethyltetraphenyldisiloxan (aus der Kondensation des Silanols) gelang nicht. **2** wurde spektroskopisch nachgewiesen.

Die Neigung phenylsubstituierter Tris(siloxymethyl)amine unter wahrscheinlich intramolekularer Silanolabspaltung – etwa nach Gl. 2 – zu zerfallen, wird mit zunehmender Phenylsubstitution ausgeprägter. So gelang es bisher nicht, Tris(tri-

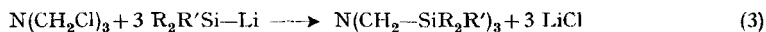


phenylsiloxymethyl)amin aus TCA und Natrium-triphenylsilanolat nach Gl. 1 zu erhalten. Lediglich Triphenylsilanol und geringe Mengen einer zersetzlichen Verbindung unbekannter Struktur (Summenformel $\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{NO}_2\text{Si}_2$; Zers.-Punkt 177°) wurden isoliert.

Überraschend beständig ist dagegen Tris(triphenylsilylmercaptomethyl)amin (**3**), das in über 60proz. Ausbeute gewonnen wurde und – auch in siedendem Benzol – keinerlei Anzeichen einer Zersetzung unter Abspaltung von Triphenylsilanthiol zeigt.

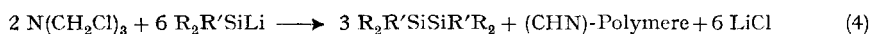
Einheitlich verlaufen auch die Umsetzungen von TCA mit dem Natriumsalz des Trimethylsilylmethanols zu Verbindung **4** und von Trimethylsilylmethylolithium zu **5**. Beide Verbindungen sind beständig.

Um zu den bislang unbekannten Tris(triorganosilylmethyl)aminen zu gelangen, setzten wir TCA mit Triorganosilyllithium in THF nach Gl. 3 um.



	R	R'
6	C_6H_5	C_6H_5
7	C_6H_5	CH_3
8	CH_3	C_6H_5

Triphenylsilyllithium und Methyldiphenylsilyllithium, dargestellt durch Spaltung der jeweiligen Disilane $\text{R}_2\text{R}'\text{Si—SiR}'\text{R}_2$ mit Lithium in THF, reagieren mit TCA unter schonenden Bedingungen zu den entsprechenden Tris(triorganosilylmethyl)aminen **6** und **7**. Beide Verbindungen sind thermolabil und zersetzen sich in Lösung etwa ab 40°. Während die Reaktion mit Triphenylsilyllithium ausschliesslich nach Gl. 3 abläuft, erfolgt im Falle des Methyldiphenylsilyllithiums als Nebenreaktion Metall-Halogen-Austausch und Bildung von 1,2-Dimethyltetraphenyldisilan (26% bezogen auf eingesetztes Methyldiphenylsilyllithium).



Überwiegend nach Gl. 4 verläuft die Umsetzung von Dimethylphenylsilyllithium mit TCA. Spektroskopisch lassen sich im Reaktionsgemisch 5–10% Tris(dimethyl-

Physikalische Daten, ^1H -NMR.-Werte und Analysen der dargestellten Verbindungen

Verb. Nr.	Sdp. (°C/Torr)	n_D^{20}	^1H -NMR. [δ] ¹⁾				Summenformel (Mol.-Gew.)	C% Ber. (Gef.)	H% Ber. (Gef.)	N% Ber. (Gef.)
			CH_3Si	CH_2Si	CH_2N	C_6H_5				
1	48/0,1	1,4210	0,09	-	4,38	-	$\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{Si}_3$ (323,7)	44,53 44,62	10,28 10,28	4,33 4,46
2	-	-	0,5	-	4,48	6,9-7,6	$\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{NO}_3\text{Si}_3$ (696,1)	-	-	-
3	(151)	-	-	-	3,66	7,0-7,6	$\text{C}_{37}\text{H}_{51}\text{NS}_3\text{Si}_3$ (930,5)	73,58 73,37	5,52 5,60	1,50 ³⁾ 1,45
4	90/0,1	1,4396	0,02	2,91	4,19	-	$\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{NO}_3\text{Si}_3$ (365,7)	49,26 49,51	10,75 10,76	3,83 3,65
5	91/0,8	1,4472	0,01	1,0-1,4	2,2-2,6	-	$\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{NSi}_3$ (317,7)	56,70 56,92	12,37 12,50	4,41 4,16
6	(277)	-	-	2,72	-	7,1-7,6 ²⁾	$\text{C}_{37}\text{H}_{51}\text{NSi}_3$ (834,3)	82,06 82,27	6,16 6,37	1,68 1,58
7	(123)	-	0,45	2,38	-	7,18	$\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{NSi}_3$ (648,1)	77,84 77,76	6,70 6,79	2,16 2,01
8	-	-	0,25	2,06	-	7,0-7,6	$\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{NSi}_3$ (461,7)	-	-	-
9	(154)	-	-	-	-	-	$\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{JNSi}_3$ (459,7)	41,81 41,82	9,21 9,14	3,05 ⁴⁾ 3,07

1) In ppm gegen TMS als interner Standard; CCl_4 als Lösungsmittel.2) Lösungsmittel CH_2Cl_2 .

3) Schwefel: Ber. 10,34, Gef. 10,17%.

4) Jod: Ber. 27,61, Gef. 27,78%.

phenylsilylmethyl)amin (8) nachweisen. Die Isolierung gelang nicht. Versuche, die Verbindungen 2 und 8 durch Umsetzung mit Methyljodid in ihre Salze überzuführen und auf diese Weise zu isolieren, scheiterten. Von allen dargestellten Verbindungen reagiert nur das Tris(trimethylsilyläthyl)amin (5) mit CH_3J zu $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3 \cdot \text{CH}_3\text{J}$ (9). Die Struktur der dargestellten und isolierten Verbindungen ergibt sich aus den analytischen Daten und den ^1H -NMR.-Spektren.

Herrn A. Wenger habe ich für seine Mitarbeit zu danken.

Experimentelles. – *Tris(trimethylsiloxymethyl)amin* (1). Die Lösung von 13 g (0,08 mol) Tris(chlormethyl)amin (dargestellt nach [1b]) in 150 ml trockenem Benzol wird zur kräftig gerührten Lösung von 26,9 g (0,24 mol) Natrium-trimethylsilanolat [2] in 150 ml Benzol getropft. Die Temperatur sollte dabei nicht über 35° steigen. Der Ansatz wird bei Raumtemp. 8 Std. gerührt, anschliessend Natriumchlorid abgenutscht und das Lösungsmittel bei ca. 150 Torr abgezogen. Die Reinigung von 1 erfolgt durch Destillation über eine kurze Vigreux-Kolonne. Ausbeute 15,8 g (61%).

Nach gleichem Verfahren wurden dargestellt:

Tris(methyldiphenylsiloxymethyl)amin (2). 8,6 g (0,053 mol) Tris(chlormethyl)amin, 37,9 g (0,16 mol) Natrium-methyldiphenylsilanolat (analog zu [2] erhalten, mit anschliessender Rekristallisation aus Toluol), 500 ml Benzol. Dünflüssiges, nicht destillierbares Öl. Spektroskopisch ermittelte Ausbeute: 48%.

Tris(triphenylsilylmercaptopmethyl)amin (3). 5 g (0,03 mol) Tris(chlormethyl)amin, 29 g (0,092 mol) Natrium-triphenylthiosilanolat [3], 500 ml Benzol. Nach 2-stdg. Erwärmen auf 60° wird bei reduziertem Druck Benzol vollständig abgezogen und der Rückstand mit Cyclohexan extrahiert. Rekristallisation aus demselben Lösungsmittel: Ausbeute 18,9 g (66,3%).

Tris(trimethylsilylmethoxymethyl)amin (4). 25,3 g (0,15 mol) Tris(chlormethyl)amin, 58,9 g (0,46 mol) Natrium-trimethylsilylmethylat (aus Trimethylsilylmethanol [4] und Natrium in Diäthyläther) gelöst in Diäthyläther. Reinigung durch Destillation; Ausbeute 35,3 g (62%).

Tris(trimethylsilyläthyl)amin (5). 11,8 g (0,073 mol) Tris(chlormethyl)amin werden zu der aus 27,5 g (0,22 mol) Chlormethyltrimethylsilan und Lithium in Pentan erhaltenden Lösung von Trimethylsilylmethylolithium getropft und anschliessend noch 6 Std. bei Raumtemp. gerührt. Lithiumchlorid wird abfiltriert und der Rückstand durch Destillation gereinigt; Ausbeute 16,3 g (70%).

Tris(triphenylsilylmethyl)amin (6). 6,2 g (0,04 mol) Tris(chlormethyl)amin in 100 ml Benzol werden mit 0,12 mol Triphenylsilyllithium in 230 ml THF (aus Hexaphenyldisilan und Lithium nach [5]) umgesetzt. Die Temperatur wird dabei unter 30° gehalten. Nach 4 Std. Rühren wird filtriert, das Lösungsmittel bei Raumtemperatur und 12 Torr abgezogen, der Rückstand mit Benzol verrührt und die letzten Reste von Lithiumchlorid abfiltriert. Das Benzol wird bei Raumtemp. abgezogen, der kristalline Rückstand mit Methylenchlorid versetzt und von Ungelöstem filtriert. Beim Versetzen mit Hexan kristallisiert 6, das abfiltriert und bei 20° im Hochvakuum getrocknet wird; Ausbeute zwischen 65 und 80%.

Tris(methyldiphenylsilylmethyl)amin (7). 8,2 g (0,05 mol) Tris(chloromethyl)amin in 100 ml Benzol, 0,15 mol Methyldiphenylsilyllithium (aus 1,2-Dimethyltetraphenyldisilan und Lithium in 250 ml THF analog [5]). Nach 8 Std. Rühren wird das Lösungsmittel bei $20^\circ/0,1$ Torr vollständig abgezogen, der Rückstand mit Benzol versetzt und LiCl abgetrennt. Man engt das Filtrat etwas ein, fällt Verbindung 7 mit Hexan und löst in Diäthyläther. Nach Filtration von geringen Mengen Ungelöstem und starkem Einengen der Lösung kristallisiert 7; Ausbeute 24,3 g (74,3%).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) T. Moeller & A. H. Westlake, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 957 (1967).
b) E. Fluck & P. Meiser, Angew. Chem. 83, 721 (1971).
- [2] W. S. Tatlock & E. C. Rochow, J. org. Chemistry 17, 1555 (1952).
- [3] L. Birkofer, A. Ritter & H. Goller, Chem. Ber. 96, 3289 (1963).
- [4] J. L. Speier, B. F. Daubert & R. R. McGregor, J. Amer. chem. Soc. 70, 1117 (1948).
- [5] H. Gilman & G. D. Lichtenwalter, J. Amer. chem. Soc. 80, 608 (1958).