



Christina Ebker (Autor)

**Silylhydroxylamine, Bis(hydroxylamino)silane und
Silylethyldiamine - Synthese, Strukturen,
Silatropie -**

Christina Ebker

**Silylhydroxylamine, Bis(hydroxylamino)silane
und Silylethyldiamine
– Synthesen, Strukturen, Silatropie –**



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3389>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

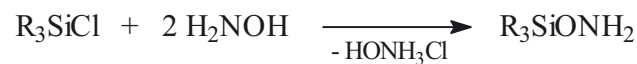
1 Einleitung

1.1 Synthese von Silylhydroxylaminen

1.1.1 Synthese von Mono(silyl)hydroxylaminen

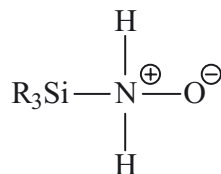
Im Jahre 1963 wurden Organosilylhydroxylamine erstmalig von *Wannagat* und *Pump*^[1] synthetisiert. Freies Hydroxylamin reagiert mit Triorganylchlorosilanen ausschließlich zu monosilylierten Hydroxylaminen.

Gleichung 1:



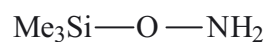
Zunächst ging man aufgrund des Reaktionsverhaltens und der damals vorhandenen Spektroskopiemethoden von einer sogenannten Aminoxid-Struktur aus^[1]:

Abbildung 1: Lewisstruktur des Silylaminoxids



Mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse^[2] und durch Dipolmomentmessungen^[3] ermittelte man sechs Jahre später die tatsächliche Struktur des Trimethylsilylhydroxylamins:

Abbildung 2: Trimethylsilylhydroxylamin



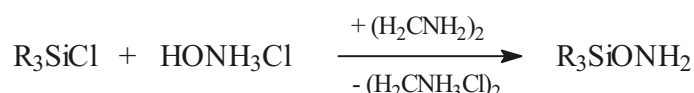
Während bei der Alkylierungsreaktion von Hydroxylamin mit Alkylhalogeniden sowohl die Erst- als auch die Zweitsubstitution am Stickstoff stattfinden^[4], erfolgt bei allen Silylierungsreaktionen von Hydroxylamin und N-Alkylhydroxylaminen eine Substitution am Sauerstoff^[5].

Gegenüber der harten Lewis-Base Sauerstoff zeigt das Siliciumatom in der Regel eine größere Reaktivität als gegenüber der weicheren Lewis-Base Stickstoff. Die Ausbildung einer Silicium-Sauerstoff-Bindung führt zum thermodynamisch stabileren Produkt, da die

Bindungsenergie einer Silicium-Sauerstoff-Bindung mit 444 kJ/mol größer ist, als die einer Silicium-Stickstoff-Bindung mit 335 kJ/mol^[6].

Eine Variante der ursprünglichen Reaktion von *Wannagat* und *Pump* ist die Umsetzung von Triorganylchlorsilanen mit „in situ“ freigesetztem Hydroxylamin^[7]. Sie bietet eine weitere Synthesemethode für Mono(silyl)hydroxylamine und kann mit Änderungen auch zur Darstellung von Bis(silyl)hydroxylaminen^[7] verwendet werden:

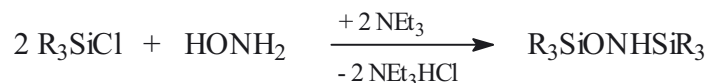
Gleichung 2:



1.1.2 Synthese von Bis(silyl)hydroxylaminen

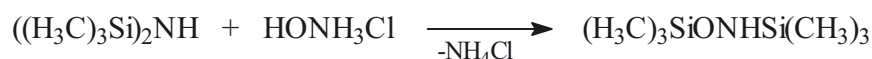
N,O-Bis(triorganylsilyl)hydroxylamine entstehen bei der Reaktion von freiem Hydroxylamin mit jeweils zwei Äquivalenten Triorganylchlorsilan und Triethylamin^[3, 8].

Gleichung 3:



Bei der Umsetzung von Hydroxylaminhydrochlorid mit Hexamethyldisilazan vermeidet man das Arbeiten mit freiem Hydroxylamin^[8].

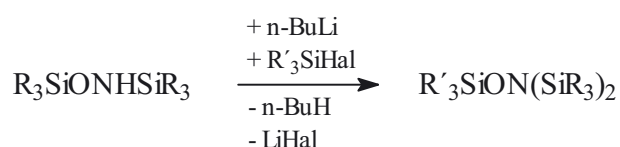
Gleichung 4:



1.1.3 Synthese von Tris(silyl)hydroxylaminen

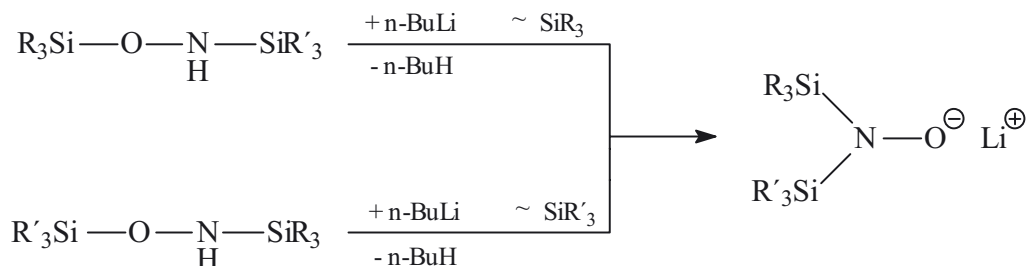
Nach Metallierung von N,O-Bis(triorganylsilyl)-hydroxylaminen und der darauf folgenden, erneuten Umsetzung mit Triorganylhalogensilanen werden Tris(silyl)hydroxylamine^[3] gemäß folgender Gleichung erhalten:

Gleichung 5:



Das Auftreten einer 1,2-anionischen Silylgruppenwanderung vom Sauerstoff zum Stickstoff und die Tatsache, daß die Drittsubstitution aufgrund dessen ausschließlich am Sauerstoff erfolgt, konnte durch die Verwendung unterschiedlicher Organylsilylsubstituenten bei dieser Darstellung gezeigt werden (s. Anionische Umlagerung, Kapitel 1.2.1).

Gleichung 6:



O-Lithium-N,N-bis(silyl)hydroxylamide konnten erstmals 1999 von *Klingebiel et al.* röntgenanalytisch untersucht werden^[9, 10].

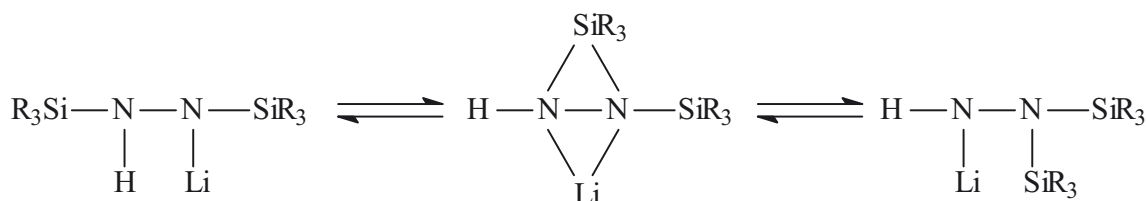
1.2 Eigenschaften von Silylhydroxylaminen

Silylierte Hydroxylamine zeigen verschiedene Umlagerungsreaktionen^[8, 11], die im Folgenden vorgestellt werden.

1.2.1 Anionische Umlagerung

Erstmalig beobachteten 1964 *Bailey und West* eine anionische Umlagerung an metallierten Silylhydrazinen^[12]. Das umgelagerte Silylhydrazid wird über ein im Übergangszustand pentakoordiniertes Siliciumatom bei dieser Silylgruppenwanderung gebildet:

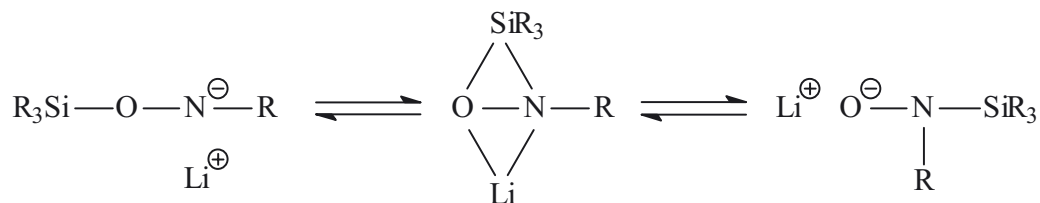
Gleichung 7:



An heteroatomaren Systemen, wie z. B. Alkoxysilanen^[13] und Organylthiosilanen^[14], konnte eine anionische Silylgruppenwanderung vom Sauerstoff- bzw. Schwefelatom zum

Kohlenstoffatom nachgewiesen werden. Eine Silylgruppenwanderung von einem Sauerstoff- zu einem Stickstoffatom wurde erstmals bei Silylhydroxylaminen festgestellt^[11, 15].

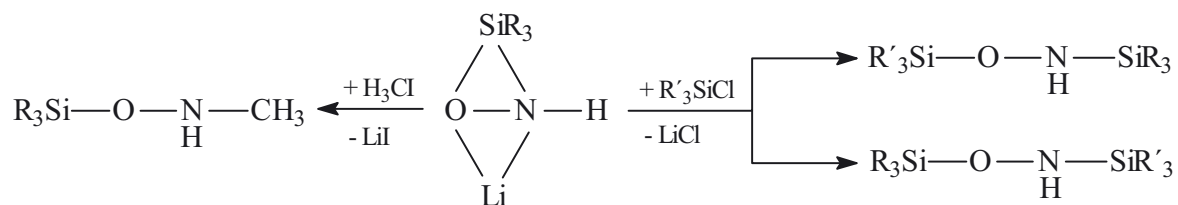
Gleichung 8:



Die Tendenz zur Umlagerung ist bei den Silylsubstituenten wesentlich größer als bei den Organylsubstituenten. Während die 1,2-sigmatrope Umlagerung einer Organylgruppe zu einem negativ geladenen Atom nach den Woodward-Hoffmann-Regeln^[16] symmetrieverboten ist, wird unter Einbeziehung der d-Orbitale des Siliciumatoms die 1,2-sigmatrope Umlagerung eines Silylsubstituenten und dessen fünffach koordinierter Übergangszustand möglich^[17].

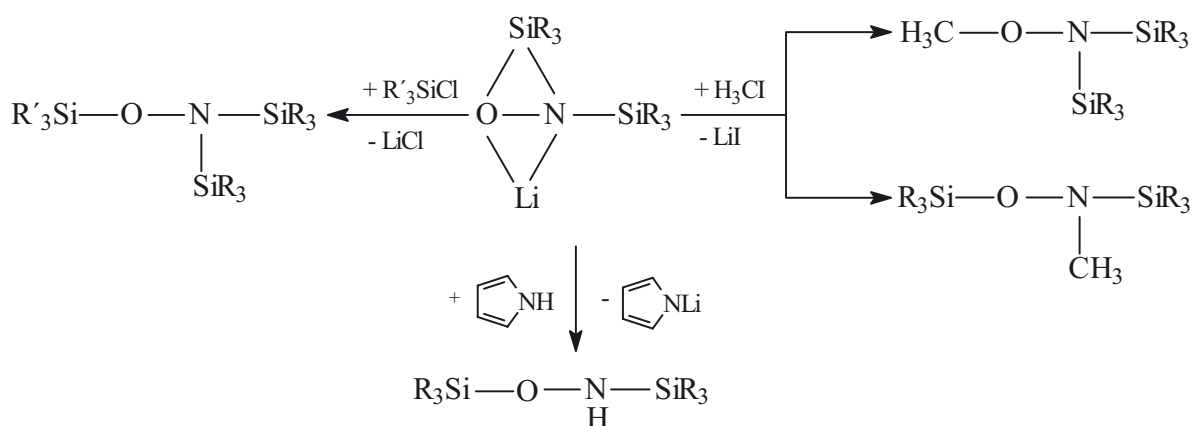
Beobachtet wird diese 1,2-anionische Umlagerung in Substitutionsreaktionen nicht nur bei lithiierten Monosilylhydroxylaminen (vgl. Gleichung 9), sondern auch bei lithiierten Bis(silyl)hydroxylaminen (vgl. Gleichung 10).

Gleichung 9:



Während bei der Substitution mit Methyljodid in der Regel das nicht umgelagerte Anion reagiert, entstehen mit sterisch anspruchsvollen Silylgruppen Produktgemische. Bei der Protonierung des Bis(silyl)hydroxylamines mit Pyrrol (s. Gleichung 10) wird das N,O-Bis(silyl)hydroxylamin erhalten. Ausschließlich am Sauerstoff drittsubstituierte Produkte werden bei der Umsetzung mit Triorganylchlorsilanen isoliert, d. h. die Substitution findet am umgelagerten Anion (s. Gleichung 10) statt^[18, 19].

Gleichung 10:

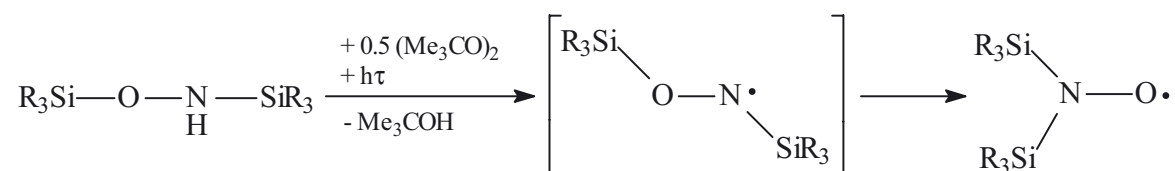


Wie *West* und *Boudjouk*^[8] anhand von spektroskopischen Untersuchungen herausfanden, liegt das Gleichgewicht zwischen den beiden isomeren Bis(silyl)hydroxylamin-Anionen auf der Seite des umgelagerten Isomers, und damit liegt die Erklärung für die verschiedenen Ergebnisse der Derivatisierungsexperimente in der unterschiedlich schnellen Gleichgewichtseinstellung und damit in einer kinetischen Kontrolle der Reaktion.

1.2.2 Radikalische Umlagerung

Eine homolytische Bindungsspaltung von Bis(silyl)hydroxylaminen tritt bei der UV-Photolyse mit Di(tert.-butyl)peroxid auf. Selbst bei tiefen Temperaturen läßt sich das intermediäre N,O-Bis(silyl)hydroxylamin-Radikal nicht isolieren. Über einen intra-molekularen Mechanismus führt die radikalische Umlagerung zu einem Bis(silyl)nitroxid-Radikal, bei dem das ungepaarte Elektron am Sauerstoff lokalisiert ist^[20]. Im Vergleich dazu zeigen N,O-Dialkylhydroxylamine keine derartige Umlagerung^[21].

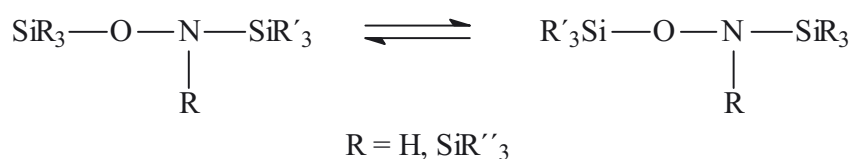
Gleichung 11:



1.2.3 Dyotrope Umlagerung

Dyotrope Umlagerungen sind sowohl bei ungesättigten Systemen, wie z. B. zu einem Nitrenstickstoff^[22, 23] oder zum Carbonylsauerstoff^[24], als auch bei gesättigten Systemen wie den Silylmethylethern^[25] bekannt. Nicht nur bei Bis- sondern auch bei Tris(silyl)hydroxylaminen treten beim Erhitzen Silylgruppenwanderungen auf^[26, 27]. Diese Umlagerung ist eine Gleichgewichtsreaktion, die über neutrale Übergangszustände verläuft.

Gleichung 12:



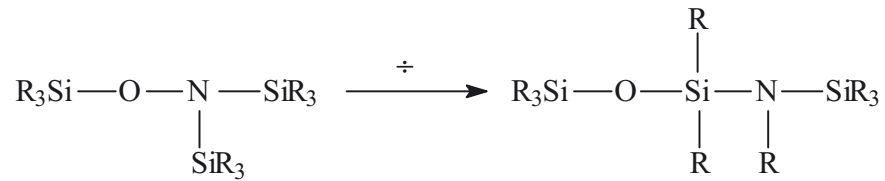
Da keine cross-over-Produkte isoliert werden, erfolgt diese Umlagerung vermutlich über einen intramolekularen Mechanismus, bei dem infolge der p_ϕ - d_ϕ -Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare des Stickstoff- und des Sauerstoffatoms ein Vier-Zentren-Übergangszustand angenommen wird^[15, 27]. Dieser Art der Silatropie liegt ein dyotroper Mechanismus, mit einer Wanderung zweier ω -gebundener Gruppen zugrunde^[15]. Experimentell^[28] und mit quantenchemischen Methoden^[29] zeigten *Klingebl et al.*, daß die dyotrope Umlagerung eine irreversible Reaktion bei fluorfunktionellen Tris(silyl)hydroxylaminen ist.

Des weiteren wurde in Untersuchungen mit Bis(organylsilyl)(organylstannyl)hydroxylaminen eine dyotrope Umlagerung mit einem fünfbindigen Zinnatom im Übergangszustand experimentell und durch quantenchemische Berechnungen belegt^[30].

1.2.4 Thermische Umlagerung

Beim Erhitzen auf ca. 200 °C ist eine thermische Umlagerung von Tris(silyl)hydroxylaminen zu Silylaminodisiloxanen zu beobachten. Dabei findet eine Insertion einer Silylgruppe in die Stickstoff-Sauerstoff-Bindung statt, und gleichzeitig wandert ein Organylsubstituent vom Silicium- zum Stickstoffatom^[31, 32]. Quantenchemische Berechnungen belegen den experimentellen Befund, daß der Einschub einer zuvor an das Stickstoffatom gebundenen Silylgruppe favorisiert wird^[33].

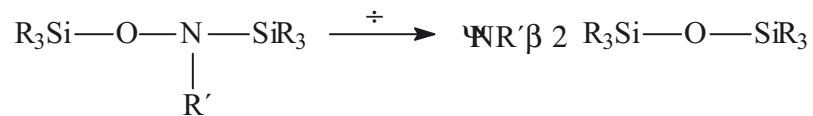
Gleichung 13:



Diese Insertion verläuft nahezu quantitativ; es werden keine Kondensationsprodukte erhalten. Die experimentellen Resultate, bei denen im Verlaufe dieser Umlagerung auch bei unsymmetrisch substituierten Tris(silyl)hydroxylaminen keine cross-over-Produkte isoliert wurden, sind durch quantenchemische Berechnungen bestätigt worden. Dabei geht man ebenfalls von einem intramolekularen Mechanismus mit einem fünffach koordinierten Siliciumatom als Übergangszustand aus^[33]. Vermutlich liegt die Triebkraft für diese thermische Umlagerung in der Bildung einer Silicium-Sauerstoff-Bindung^[32].

Die Verwendung von N-Organyl-N,O-bis(silyl)hydroxylaminen hingegen liefert Folgeprodukte von intermediär entstandenen Nitrenen und irreversibel abgespaltene Disiloxane^[34]:

Gleichung 14:



Umlagerungen, bei denen eine Silylgruppe nicht in eine Stickstoff-Sauerstoff-Bindung, sondern in eine Stickstoff-Stickstoff-Bindung einschleibt, sind erstmalig im Arbeitskreis *Klingebiel* an Silylhydrazinen untersucht worden^[35].