

KLAUS RÜHLMANN

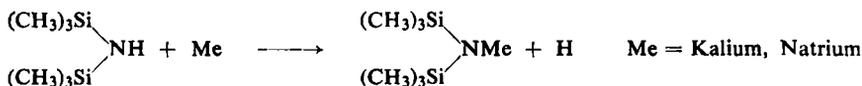
Über die Si-N-Bindung, VII ¹⁾Synthese und Hydrolyse der *N,N*-Bis-trialkylsilyl-alkylamine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle (Saale)

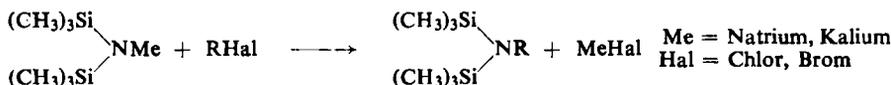
(Eingegangen am 22. Februar 1961)

Die Alkaliverbindungen des Hexamethyldisilazans reagieren mit Alkylhalogeniden zu *N,N*-Bis-trialkylsilyl-alkylaminen, die mit verdünnten Säuren quantitativ zu primären Aminen und Hexamethyldisiloxan hydrolysiert werden. Mit Säurechloriden entstehen Diacylamine und Trimethylchlorsilan.

Das Wasserstoffatom am Stickstoff des Hexamethyldisilazans kann durch Metalle ersetzt werden. U. WANNAGAT und H. NIEDERPRÜM ²⁾ gewannen aus Phenyl-Li und Hexamethyldisilazan Hexamethyldisilazan-Li. J. GOUBEAU und J. JIMÉNEZ-BARBERÁ ³⁾ stellten nach einer Methode von K. ZIEGLER, L. JAKOB, H. WOLLTHAN und A. WENZ ⁴⁾ die Na-Verbindung aus Hexamethyldisilazan, metallischem Natrium und Styrol her. In der gleichen Weise wurde nun Hexamethyldisilazan-K erhalten.



Die Hydrierung des Styrols führt dabei zu Äthylbenzol und 1,4-Diphenyl-butan. Die Alkaliverbindungen des Hexamethyldisilazans reagieren in Dioxan mit Alkylhalogeniden zu *N,N*-Bis-trialkylsilyl-alkylaminen (Tab. 1).

Tab. 1. Eigenschaften der *N,N*-Bis-trialkylsilyl-alkylamine

Verbindungen R =	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NR}$	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	d_4^{20}
H- ⁵⁾	I	126/760	1.4080	0.7741
CH ₃ - ⁶⁾	II	148/760	1.4220	0.7980
C ₂ H ₅ -	III	84/50	1.4283	0.8061
C ₃ H ₇ -	IV	69/14	1.4310	0.8084
C ₄ H ₉ -	V	40/0.6	1.4342	0.8120
C ₆ H ₅ CH ₂ -	VI	66/0.4	1.4920	0.9103

1) VI. Mittell.: K. RÜHLMANN, Chem. Ber. 94, 1876 [1961].

2) Angew. Chem. 71, 574 [1959].

3) Z. anorg. allg. Chem. 303, 218 [1960].

4) Liebigs Ann. Chem. 511, 69 [1934].

5) Aus Trimethylchlorsilan und Ammoniak gewonnen. R. O. SAUER, J. Amer. chem. Soc. 66, 1707 [1944].

6) Aus Trimethylchlorsilan und Methylamin gewonnen. R. O. SAUER und R. H. HASEK, J. Amer. chem. Soc. 68, 241 [1946].

Alle *N,N*-Bis-trialkylsilyl-alkylamine sind farblose Flüssigkeiten. Mit Säurechloriden reagieren sie zu Diacylaminen und Trialkylchlorsilan.



Von Wasser werden sie selbst bei 100° nicht angegriffen. Dagegen hydrolysieren verdünnte Säuren die *N,N*-Bis-trialkylsilyl-alkylamine augenblicklich.



Da die Ausgangsprodukte für die beschriebene Synthese bequem zugänglich sind, kann sie zur Gewinnung primärer Amine angewendet werden.

Die Aminolyse des Halogens an sekundären und tertiären Kohlenstoffatomen gelang jedoch nicht. Die Umsetzungen von Hexamethylsilazan-K mit 2-Brombutan und tert.-Butylbromid führten zu HBr-Abspaltung. Das entweichende Buten konnte in beiden Fällen durch Bromaddition in das entsprechende Dibrombutan übergeführt werden. Auch mit Cyclohexylchlorid trat keine Alkylierung ein. Das durch HCl-Abspaltung entstandene Cyclohexen wurde isoliert.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. LANGENBECK, danke ich recht herzlich für die Förderung dieser Arbeit. Weiterhin danke ich Herrn J. HEIN für seine Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der *N,N*-Bis-trimethylsilyl-alkylamine

A: 11.7 g (0.3 Grammatom) Kalium in 120 ccm wasserfreiem Dioxan wurden unter Rühren und Erhitzen bis zum Sieden des Lösungsmittels tropfenweise mit einem Gemisch aus 63 ccm (0.3 Mol) Hexamethylsilazan und 30 ccm Styrol versetzt. Nach etwa 20 Min. hatte sich alles Kalium gelöst. Der gekühlten Lösung ließ man unter Rühren 0.3 Mol Alkylhalogenid in 50 ccm Dioxan zutropfen und erhitze anschließend noch 3–4 Stdn. unter Rückflußkühlung zum Sieden. Dann wurde abgekühlt, filtriert und das Filtrat destilliert.

B: 6.9 g (0.3 Grammatom) Natrium in 120 ccm Dioxan wurden unter Rühren und Sieden des Lösungsmittels mit einem Gemisch aus 63 ccm (0.3 Mol) Hexamethylsilazan und 30 ccm Styrol tropfenweise versetzt. Nach etwa 40 Min. hatte sich das Metall gelöst. Die Lösung wurde gekühlt und 0.3 Mol Alkylhalogenid in 50 ccm Dioxan zugegeben. Anschließend wurde unter Rühren noch 7–8 Stdn. zum Sieden erhitzt und entsprechend A aufgearbeitet (Tab. 2).

Tab. 2. Analysenwerte der *N,N*-Bis-trimethylsilyl-alkylamine

Verb.	Ausb. % d. Th.	Summenformel	Mol.- Gew.	Ber.			Gef.		
				C	H	N	C	H	N
III	A 36	C ₈ H ₂₃ NSi ₂	189.4	50.73	12.24	7.40	50.96	12.39	7.43
IV	A 41	C ₉ H ₂₅ NSi ₂	203.4	53.14	12.39	6.89	52.88	12.30	6.85
	B 26								
V	A 54	C ₁₀ H ₂₇ NSi ₂	217.5	55.23	12.52	6.44	55.41	12.30	6.58
	B 34								
VI	A 38	C ₁₃ H ₂₅ NSi ₂	251.5	62.09	10.02	5.57	61.97	9.85	5.63

A mit Kalium (Meth. A) gewonnen.

B mit Natrium (Meth. B) gewonnen.

Bei der Destillation der Ansätze konnten neben Dioxan und den *N,N*-Bis-trimethylsilyl-alkylaminen Äthylbenzol (Sdp. 136°, n_D^{20} 1.4960) und 1.4-Diphenyl-butan (Schmp. 52°) isoliert werden.

Reaktionen der N,N-Bis-trimethylsilyl-alkylamine

Hydrolyse mit verd. Salzsäure: 4–5 g *N,N*-Bis-trimethylsilyl-alkylamin wurden in 50 cm verd. Salzsäure eingetragen. Unter Erwärmung trat spontan Zersetzung ein. Es trennten sich zwei Schichten. Die obere Schicht, reines Hexamethyldisiloxan (Sdp. 100°, n_D^{20} 1.3778), wurde abgetrennt, die untere eingedampft. Dabei wurden die Hydrochloride der primären Amine isoliert. Die Ausbeuten der Hydrolysen lagen um 90%.

Umsetzung mit Pikrinsäure: Zu einer Benzol-Lösung von Pikrinsäure wurden einige Tropfen *N,N*-Bis-trimethylsilyl-alkylamin gegeben. Das sofort ausfallende Pikrat des Amins NH_2R wurde abfiltriert (Tab. 3).

Tab. 3. Analysenwerte der Pikrate

Pikrat aus Verb.	Lit. (*)	Schmp. °C		Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber.			Gef.		
			Gef.		C	H	N	C	H	N
III	165–170	175–177		$C_2H_7N \cdot C_6H_3N_3O_7$ (274.2)	35.04	3.68	20.44	35.48	3.93	20.58
IV	135–145	138–139		$C_3H_9N \cdot C_6H_3N_3O_7$ (288.2)	37.50	4.20	19.44	37.23	4.14	19.60
V	151	147–149		$C_4H_{11}N \cdot C_6H_3N_3O_7$ (302.2)	39.74	4.67	18.54	39.22	4.90	18.22
VI	194–202	199–201		$C_7H_9N \cdot C_6H_3N_3O_7$ (336.3)	46.43	3.60	16.66	46.31	3.54	16.38

*) Angaben verschiedener Autoren in Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie.

Umsetzung mit Benzoylchlorid: 21.7 g (0.1 Mol) *N,N*-Bis-trimethylsilyl-*n*-butylamin wurden mit 14 g (0.1 Mol) Benzoylchlorid und wenig Zinkchlorid auf 60° erwärmt. Die Temperatur stieg dann allein weiter bis 80°. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches wurden 9.6 g (44%) des eingesetzten Amins zurückerhalten. Außerdem konnten 10.6 g (75%, auf eingesetztes Benzoylchlorid berechnet) Dibenzoyl-*n*-butylamin vom Schmp. 74° isoliert werden.

$C_{18}H_{19}NO_2$ (281.3) Ber. C 76.84 H 6.81 N 4.98 Gef. C 76.46 H 6.75 N 4.74