

Jutta Hils, Volker Hagen¹⁾, Hilmar Ludwig¹⁾ und Klaus Rühlmann

Über die Si—N-Bindung, XXII²⁾

Die Darstellung von *N,N*-Bis-trimethylsilyl-aminen

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

(Eingegangen am 2. August 1965)

Sterisch wenig gehinderte prim. Amine, Alkylendiamine, Aminoalkohole und Aminosäuren reagieren mit Trimethylsilyl-diäthylamin in Gegenwart von wenig $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zu den entsprechenden *N,N*-Bis-trimethylsilyl-Derivaten, die sich mit Ausnahme des Aminosäure-Derivates durch bemerkenswerte Hydrolysebeständigkeit auszeichnen.

Die Umaminierung von Silylaminen wurde erstmals von Larsson³⁾ untersucht. Es handelt sich um eine Gleichgewichtsreaktion.

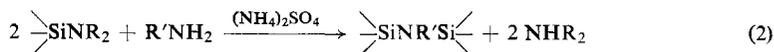


Die Einstellung des Gleichgewichtes kann durch Protonendonatoren beschleunigt werden⁴⁾. Durch Abdestillieren des niedriger siedenden Amines gelingt es außerdem, die Lage des Gleichgewichtes völlig nach einer Seite zu verschieben.

In dieser Form erwies sich die Reaktion zur Silylierung höhersiedender Amine geeignet. Als Silylierungsmittel fanden dabei unsubstituierte⁵⁻⁸⁾ und *N*-substituierte^{3,6,7,9-14)} Silylamine sowie Disilazane^{8,10,15-25)} Verwendung. Die eigenen, haupt-

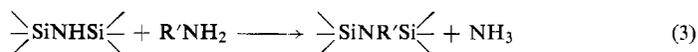
- 1) Die Arbeiten wurden im Rahmen des vertieften organisch-chemischen Praktikums durchgeführt.
- 2) XXI. Mitteil.: K.-D. Kaufmann, U. Mann und K. Rühlmann, Z. Chem. **5**, 188 (1965).
- 3) E. Larsson, Svensk kem. Tidskr. **61**, 59 (1949); ref.: C. A. **43**, 5739 (1949).
- 4) L. Tansjö, Acta chem. scand. **13**, 29 (1959).
- 5) E. Larsson und C. G. Carlson, Acta chem. scand. **4**, 45 (1950).
- 6) E. Larsson, Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. **28**, 1 (1958); ref.: C. A. **53**, 21622 (1959).
- 7) E. Larsson und R. E. Marin, Acta chem. scand. **5**, 1173 (1951).
- 8) J. Sergejewa und Zsjan-lan Sse, J. allg. Chem. (russ.) **32**, 1987 (1962).
- 9) L. Birkofer und A. Ritter, Angew. Chem. **71**, 372 (1959).
- 10) M. Becke-Goehring und G. Wunsch, Chem. Ber. **93**, 326 (1960).
- 11) E. Larsson, Schwed. Pat. 130 374 (1950); ref.: C. A. **45**, 6654 (1951).
- 12) H. H. Anderson, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5802 (1951).
- 13) Hsiu-Cung Chou, Ch'ing-Lau Hsieh und Seng-Ju Chang, K'o Hsue T'ung Pao **9**, 63 (1963); ref.: C. A. **60**, 8055 (1964).
- 14) K. Rühlmann, Chem. Ber. **94**, 1876 (1961).
- 15) L. Birkofer und A. Ritter, Chem. Ber. **93**, 424 (1960).
- 16) L. Birkofer, H. P. Kühlthau und A. Ritter, Chem. Ber. **93**, 2810 (1960).
- 17) M. Becke-Goehring und G. Wunsch, Liebigs Ann. Chem. **618**, 43 (1958).
- 18) R. Fessenden und D. F. Crowe, J. org. Chemistry **26**, 4638 (1961).
- 19) J. L. Speier, R. Zimmermann und J. Webster, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2278 (1956).
- 20) S. H. Langer, S. Connell und J. Wender, J. org. Chemistry **23**, 50 (1958).
- 21) P. L. De Benneville und M. J. Hurwitz, Amer. Pat. 2 847 409 (1958); ref.: C. A. **53**, 12746 (1959).

sächlich mit Trimethylsilyl-diäthylamin durchgeführten Umaminierungen zeigten jedoch, daß bei Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ als Katalysator die Reaktion häufig nicht bei einer einfachen Silylierung stehen blieb, sondern entsprechend Gl. (2) weiter lief.



Erste Hinweise auf die Möglichkeit dieser Reaktion fanden sich schon in einer Reihe von Arbeiten^{19,26-30)} über die in Gegenwart von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ durchführbaren Kondensationen von Aminosilanen zu Silazanen.

Bei Anwendung der Gl. (2) entsprechenden stöchiometrischen Mengen wurden in 4–5 Stunden die *N*-substituierten Disilazane in guten Ausbeuten erhalten, die bisher nur aus den Alkalimetall-Verbindungen des Hexamethyldisilazans und den entsprechenden Alkylhalogeniden¹⁴⁾ oder aus Trimethylsilylaminen mit Trimethylchlorsilan und Pyridin²³⁾ darstellbar waren. Mit Hexamethyldisilazan als Silyldonor verliefen die Umsetzungen wesentlich langsamer.



So war das *n*-Butylamin nach 30stdg. Kochen erst zu 33% in das *N*-*n*-Butyl-hexamethyldisilazan umgewandelt.

Tab. I. Umsetzungen primärer Amine mit Silylaminen in Gegenwart katalytischer Mengen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Amin	Silyl-donator	Reakt.-Zeit in Stdn.	<i>N</i> -Alkyl-hexamethyldisilazan	Ausb. in %
Äthylamin	I	3–4	<i>N</i> -Äthyl- ^{23,31)}	85
TMS- <i>n</i> -Propylamin	I	3–4	<i>N</i> - <i>n</i> -Pröpyl- ³¹⁾	93
<i>n</i> -Butylamin	I	4–5	<i>N</i> - <i>n</i> -Butyl- ³¹⁾	90
<i>n</i> -Butylamin	II	30	<i>N</i> - <i>n</i> -Butyl- ³¹⁾	33
Anilin	I	5–6	<i>N</i> -Phenyl- ^{23,32)}	89

(I = Trimethylsilyl-diäthylamin; II = Hexamethyldisilazan; TMS = Trimethylsilyl-)

In ähnlicher Weise verlief die Umsetzung mit Äthylendiamin. Neben 20% Tris-trimethylsilyl-äthylendiamin¹³⁾ konnten 69% des Tetrakis-trimethylsilyl-Derivates erhalten werden, das bisher nur über *N*-Alkali-Verbindungen zugänglich war¹³⁾. Nicht alle Amine ließen sich in der beschriebenen Weise umsetzen. War R' eine sterisch anspruchsvolle Gruppe, wie Cyclohexyl-, Isopropyl- oder tert.-Butyl-, so lieferte die

22) O. Mjörne, Svensk kem. Tidskr. **62**, 120 (1950); ref.: C. A. **44**, 9342 (1950).

23) E. W. Abel und G. R. Willey, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1528.

24) J. Pump und U. Wannagat, Mh. Chem. **93**, 352 (1962).

25) U. Wannagat, H. Bürger, C. Krüger und J. Pump, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 28 (1963).

26) L. W. Breed und R. L. Elliott, Inorg. Chem. **3**, 1622 (1964).

27) K. A. Andrianow und G. Ja. Rumba, J. allg. Chem. (russ.) **32**, 1993 (1962).

28) K. A. Andrianow und G. Ja. Rumba, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **145**, 1049 (1962).

29) K. A. Andrianow, G. A. Kurakow, L. M. Chananashvili und T. A. Lomonosowa, J. allg. Chem. (russ.) **33**, 1294 (1963).

30) E. W. Abel und R. P. Bush, J. inorg. nuclear Chem. **26**, 1685 (1964).

31) K. Rühlmann, Chem. Ber. **94**, 2311 (1961).

32) J. F. Klebe, J. B. Bush und J. E. Lyons, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4400 (1964).

Umaminierung mit Trimethylsilyl-diäthylamin und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ausschließlich das Monosilylamin. Ebenso führte die Verwendung eines anderen Katalysators, z. B. ZnCl_2 , auch bei den in Tab. 1 aufgeführten Aminen nur zum Monosilylderivat.

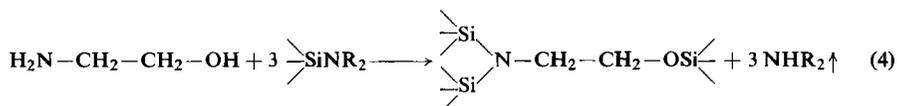
Tab. 2. Umaminierungen, die ausschließlich zu Monosilylaminen führten

Amin	Silyl-donator	Katalysator	Endprodukt	Ausb. in %
Isopropylamin	I	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	TMS-Isopropylamin	95
n-Butylamin	I	ZnCl_2	TMS-n-Butylamin	90
tert.-Butylamin	I	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	TMS-tert.-Butylamin	79
Cyclohexylamin	I	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	TMS-Cyclohexylamin	95

(I = Trimethylsilyl-diäthylamin; TMS = Trimethylsilyl-)

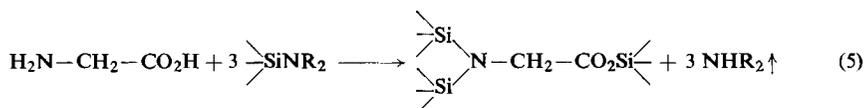
Allerdings konnte mit dieser Methode auch das Silylderivat des Diphenylamins in einer Ausbeute von 85% erhalten werden, das bisher wie das Tetrakis-trimethylsilyl-äthylendiamin nur über Alkaliderivate zugänglich war³³⁾.

Ebenso wie geradkettige prim. Amine und Alkylendiamine ließen sich auch sterisch wenig gehinderte Aminoalkohole an der Aminogruppe zweifach silylieren:



Das aus Äthanolamin gebildete Tris-trimethylsilyl-äthanolamin erwies sich wie die *N,N*-Bis-trimethylsilyl-alkylamine³¹⁾ selbst gegenüber kochenden konzentrierten Alkalien als beständig. Verdünnte Säuren dagegen hydrolysierten augenblicklich.

Von den von uns untersuchten α -Aminosäuren ließ sich nur das Glycin zweifach an der Aminogruppe silylieren:



Schon Alanin ergab wie die sterisch anspruchsvollen primären Amine nur noch das an der Aminogruppe monosilylierte Produkt.

Tab. 3. Silylierung von Aminosäuren

Aminosäure	Silyl-donator	Endprodukt	Ausb. in %
Glycin	I	a) Bis-TMS-glycin ¹⁴⁾	52
		b) Tris-TMS-glycin	43.5
Alanin	I	Bis-TMS-alanin ¹⁴⁾	92
Leucin	I	Bis-TMS-leucin ¹⁴⁾	89
Isoleucin	I	Bis-TMS-isoleucin ¹⁴⁾	91

(I = Trimethylsilyl-diäthylamin; TMS = Trimethylsilyl-)

³³⁾ U. Wannagat, Z. anorg. allg. Chem. **314**, 80 (1963).

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen *N,N*-Bis-trimethylsilyl-amino-Derivaten wird das Tris-trimethylsilyl-glycin bei der Hydrolyse leicht in die Aminosäure übergeführt. Wahrscheinlich wird zuerst eine freie Carboxylgruppe gebildet, die eine saure Spaltung der Si—N—Si-Bindung ermöglicht.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der N,N-Bis-trimethylsilyl-N-alkyl-amine: 0.4 Mol *Amin* wurden unter den in Tab. 1 beschriebenen Bedingungen mit 0.84 Mol *Trimethylsilyl-diäthylamin* und einer Spatelspitze $(NH_4)_2SO_4$ in einem 250-ccm-Kolben mit 20-cm-Vigreux-Kolonnen und absteigendem Kühler erhitzt. Dabei wurde das sich bildende *Diäthylamin* laufend abdestilliert, bis die berechnete Menge übergegangen war. Der Rückstand wurde fraktioniert.

Umsetzung von n-Butylamin mit Hexamethyldisilazan: 0.5 Mol *n-Butylamin* wurden mit 0.57 Mol *Hexamethyldisilazan* in einem 250-ccm-Zweihalskolben unter Zusatz einer Spatelspitze $(NH_4)_2SO_4$ 30 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das frei werdende NH_3 wurde zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Argon in 2.5*n* HCl gespült. Im Abstand von einigen Stunden wurde dieser Lösung 1 ccm entnommen und mit *n*/10 NaOH titriert. Nach 20 Stdn. waren 0.25 Mol freigesetzt, nach 25 Stdn. 0.27 Mol. Weiterhin konnte kein NH_3 aufgefangen werden. Das Gemisch wurde nun fraktioniert.

Darstellung der N-Trimethylsilyl-amine: 0.05 Mol *Amin* wurden mit 0.1 Mol *Trimethylsilyl-diäthylamin* und einer Spatelspitze $(NH_4)_2SO_4$ in einem 100-ccm-Kölbchen mit Magnetrührer solange gerührt und erhitzt, bis über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen kein *Diäthylamin* mehr abdestilliert werden konnte. Das Gemisch wurde fraktioniert.

Umsetzung von Äthylendiamin mit Trimethylsilyl-diäthylamin: 0.05 Mol *Äthylendiamin* wurden in der für die Umsetzungen der Alkylamine beschriebenen Weise mit 0.25 Mol *Trimethylsilyl-diäthylamin* und einer Spatelspitze $(NH_4)_2SO_4$ gekocht. Das nach Abdestillieren der berechneten Menge *Diäthylamin* zurückbleibende Reaktionsgemisch wurde fraktioniert. Neben 69% *Tetrakis-trimethylsilyl-äthylendiamin* waren 20% *Tris-trimethylsilyl-äthylendiamin* entstanden. *Tetrakis-trimethylsilyl-äthylendiamin:* Sdp.₁₂ 145—146°; Schmp. 49—50°.

$C_{14}H_{40}N_2Si_4$ (348.7) Ber. C 48.27 H 11.55 N 8.05 Gef. C 48.10 H 11.44 N 8.28

Darstellung von Tris-trimethylsilyl-äthanolamin: 0.3 Mol *Äthanolamin*, 1 Mol *Trimethylsilyl-diäthylamin* und eine Spatelspitze $(NH_4)_2SO_4$ wurden, wie beschrieben, zur Reaktion gebracht. Das entstandene Gemisch wurde fraktioniert. Es konnten 60% *Tris-trimethylsilyl-äthanolamin* vom Sdp.₁₂ 101° und n_D^{20} 1.4360 erhalten werden.

$C_{11}H_{31}NOSi_3$ (277.5) Ber. C 47.49 H 11.25 N 5.04 Gef. C 47.36 H 11.53 N 5.30

Umsetzung der Aminosäuren mit Trimethylsilyl-diäthylamin: 0.2 Mol *Aminosäure*, 0.7 bis 0.9 Mol *Trimethylsilyl-diäthylamin* und eine Spatelspitze $(NH_4)_2SO_4$ wurden, wie beschrieben, 12 Stdn. erhitzt. Die Reaktionsgemische wurden anschließend destilliert.

Tris-trimethylsilyl-glycin: Sdp.₁₂ 108—109°; n_D^{20} 1.4346.

$C_{11}H_{29}NO_2Si_3$ (291.5) Ber. H 10.03 N 4.81 Si 28.91 Gef. H 9.96 N 4.42 Si 27.70