

Leonhard Birkofer und Heinz Dickopp¹⁾

N-[α -Trimethylsiloxy-alkyl]- und *N*-[α -tert.-Butyloxy-alkyl]-carbonsäureamide²⁾

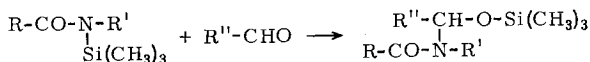
Aus den Instituten für Organische Chemie der Universitäten Düsseldorf und Köln³⁾

(Eingegangen am 15. Mai 1968)

N-Trimethylsilyl-*N*-alkyl-carbonsäureamide reagieren bereits ohne Zusatz eines Katalysators, *N*-Trimethylsilyl-succinimide erst in Gegenwart katalytischer Mengen Natrium-trimethylsilanolat, hinreichend schnell mit Aldehyden zu *N*-[α -Trimethylsiloxy-alkyl]-Verbindungen. Vergleichenden IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen unter Verwendung von tert.-Butyl-Analogen zufolge sind am Grundzustand der Trimethylsiloxy-Verbindungen mesomere Grenzstrukturen mit $d_{\pi-p_{\pi}}$ -Bindung zwischen Silicium und Sauerstoff wesentlich beteiligt.

Nach *Einhorn*⁴⁾ bilden *N*-Alkyl-carbonsäureamide keine Methylol-Verbindungen. Diese Angabe konnte durch Untersuchungen von *Böhme*, *Dick* und *Driesen*⁵⁾ widerlegt werden, denen die Darstellung von *N*-Alkyl-*N*-hydroxymethyl-carbonsäureamiden aus *N*-Alkyl-carbonsäureamiden und Paraformaldehyd gelang.

Wie wir bereits berichteten⁶⁾, reagieren *N*-silylierte sekundäre Carbonsäureamide, wie *N*-Trimethylsilyl⁷⁾-*N*-methyl-formamid, -*N*-methyl-acetamid und -pyrrolidon-(2), auch mit von Formaldehyd verschiedenen Aldehyden — aliphatischen und aromatischen — ohne Zusatz eines Katalysators in der Wärme zu *N*-Alkyl-*N*-[α -trimethylsiloxy-alkyl]-carbonsäureamiden (**1–6**).



	R	R'	R''	1-6 Verbindung
1	H	CH ₃	C ₆ H ₅	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[α -trimethylsiloxy-benzyl]-formamid
2	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[α -trimethylsiloxy-benzyl]-acetamid
3	CH ₃	CH ₃	<i>p</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[α -trimethylsiloxy- <i>p</i> -methoxy-benzyl]-acetamid
4	H	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[α -trimethylsiloxy-butyl]-formamid
5	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[α -trimethylsiloxy-propyl]-acetamid
6	—[CH ₂] ₃ —	—	C ₆ H ₅	<i>N</i> -[α -Trimethylsiloxy-benzyl]-pyrrolidon-(2)

¹⁾ Aus der Dissertat. *H. Dickopp*, Univ. Köln 1966.

²⁾ XXXVIII. Mittel. über siliciumorganische Verbindungen; XXXVII. Mittel.: *L. Birkofer* und *H. Dickopp*, Chem. Ber. **101**, 2585 (1968).

³⁾ Jetzige Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf, 4 Düsseldorf, Ulenberg Str. 127—129.

⁴⁾ *A. Einhorn*, Liebigs Ann. Chem. **343**, 207 (1905).

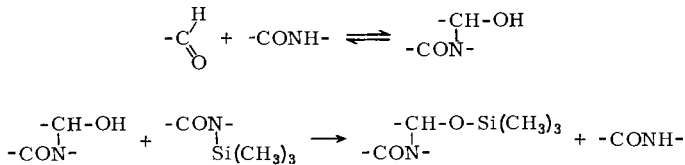
⁵⁾ *H. Böhme*, *A. Dick* und *G. Driesen*, Chem. Ber. **94**, 1879 (1961).

⁶⁾ *L. Birkofer* und *H. Dickopp*, Angew. Chem. **76**, 648 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 514 (1964).

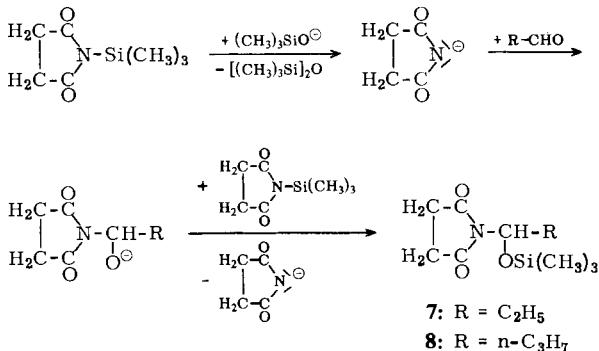
⁷⁾ Da alle in diesem Artikel vorkommenden siliciumorganischen Verbindungen Silicium nur in Form der Trimethylsilyl-Gruppe enthalten, werden dafür im folgenden die Abkürzungen Silyl- oder TrMS- verwendet.

Der zunächst angenommene einstufige Mechanismus einer Si-N-Addition an die Carbonyl-Doppelbindung unter Silicium-3d-Orbital-Beanspruchung durch ein Elektronenpaar des Carbonyl-Sauerstoffs und Bildung eines cyclischen Übergangszustandes⁶⁾ erfuhr in der Folgezeit keine experimentelle Bestätigung.

Wie sich zeigte, verläuft die Reaktion über das entsilylierte freie Carbonsäureamid. Ein Zusatz von freiem sek. Amid erhöhte nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit. Setzte man die Konzentration an freiem Amid, das immer in Silyl-amiden – zumindest spurenweise – vorhanden ist, durch Zugabe des starken Silylierungsmittels *N*-Silyl-acetimidssäure-silylester („Bis-silyl-acetamid“)^{8–10)} herab, so trat eine deutliche Reaktionsverlangsamung ein. Das Reaktionsgeschehen wurde gaschromatographisch verfolgt, wobei sich eine eindeutige Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit des Produktpeaks von den Synthesebedingungen ergab. Aufgrund der geschilderten Beobachtungen erscheint uns die Annahme eines Zweistufen-Mechanismus für die Reaktion *N*-silylierter sek. Carbonsäureamide mit Aldehyden als wohlbe-gründet:



Mit diesem Zweistufen-Mechanismus steht die Katalysierbarkeit der Reaktion durch Basen im Einklang. *N*-TrMS-Succinimid, das in Abwesenheit eines Katalysators nur äußerst langsam mit Aldehyden reagiert, bildet in Gegenwart katalytischer Mengen Natrium-trimethylsilanolat beispielsweise mit Propion- und *n*-Butyraldehyd bereits bei Raumtemperatur unter Wärmeentwicklung *N*-[α -Trimethylsiloxy-propyl]- (7) und *N*-[α -Trimethylsiloxy-*n*-butyl]-succinimid (8). Die katalytische Anwendung von Natrium-silanolat, das mit silylierten Carbonsäureamiden sofort unter Bildung metallierter Amide und von Hexamethyl-disiloxan reagiert¹¹⁾, erlaubt eine einfache Formulierung des Mechanismus der katalysierten Reaktion:



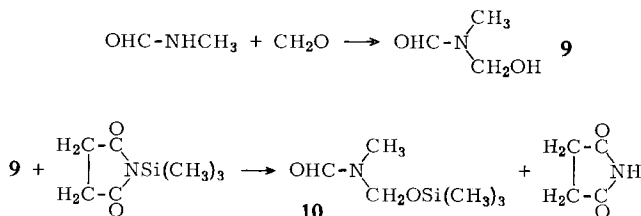
8) W. Gießler, Dissertat., Univ. Köln 1963.

9) L. Birkofer, A. Ritter und W. Gießler, Angew. Chem. **75**, 93 (1963).

10) J. Pump und E. G. Rochow, Chem. Ber. **97**, 627 (1964).

11) H. Dickopp, Diplomarb., Univ. Köln 1962.

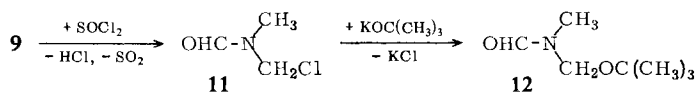
Zur Synthese des einfachsten Vertreters aus der Reihe der *N*-Alkyl-*N*-[α -trimethylsiloxy-alkyl]-carbonsäureamide, des *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyloxymethyl-formamids (**10**), stellten wir zunächst in Analogie zu dem Verfahren von *Böhme* und Mitarbb.⁵⁾ *N*-Methyl-*N*-hydroxymethyl-formamid (**9**) her, das sich mittels *N*-TrMS-Succinimid nahezu quantitativ in **10** überführen ließ.



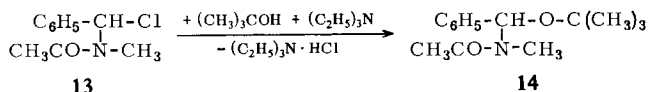
Die Produkte **1**–**8** und **10** lassen sich ohne Zersetzung i. Vak. destillieren. Sie sind farblose, ölige Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende kristalline Stoffe, die bei Raumtemperatur gegen Wasser und Äthanol ziemlich unempfindlich sind. In Gegenwart von H^+ -Ionen hydrolysieren sie jedoch, und die intermediär auftretenden Hydroxyl-Verbindungen zerfallen in Amid und Aldehyd. Ihre Struktur wurde durch Analyse, IR- und NMR-Spektren bewiesen.

Zum Vergleich der *N*-[α -Trimethylsiloxy-alkyl]-amide und ihrer *C*-Analogen wurden *N*-Methyl-*N*-tert.-butyloxymethyl-formamid (**12**) und *N*-Methyl-*N*-[α -tert.-butyloxy-benzyl]-acetamid (**14**) synthetisiert, da eine Gegenüberstellung ihrer physikalischen Eigenschaften möglicherweise Aufschluß über den Si–O-Bindungszustand in den *N*-[α -Siloxy-alkyl]-amiden geben konnte.

Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf *N*-Methyl-*N*-hydroxymethyl-formamid (**9**) erhielten wir *N*-Methyl-*N*-chlormethyl-formamid (**11**), das mit Kalium-tert.-butylat das gewünschte Formamid **12** lieferte.

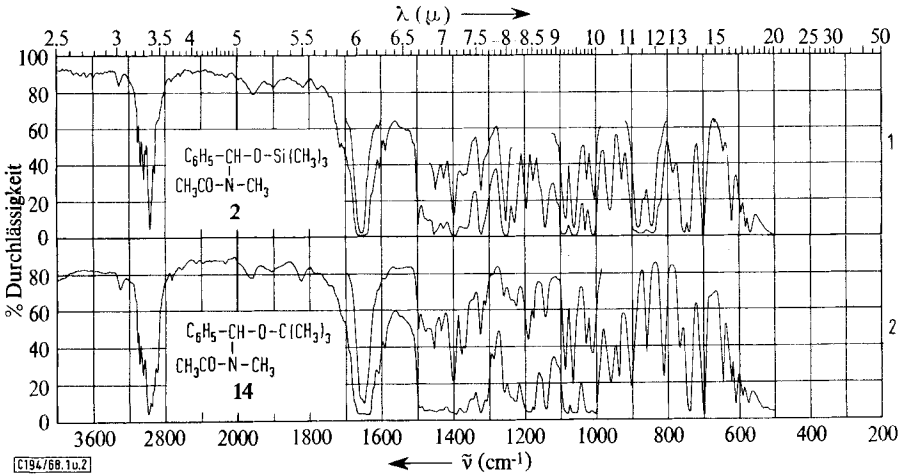


Das Acetamid **14** ließ sich in Analogie zu einem von *Böhme* und *Hartke*¹²⁾ mitgeteilten Verfahren aus tert.-Butylalkohol und *N*-Methyl-*N*-[α -chlor-benzyl]-acetamid (**13**) in Gegenwart von Triäthylamin erhalten.

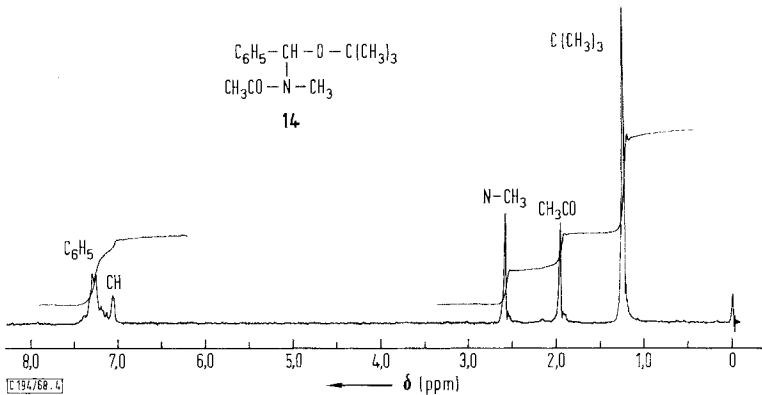
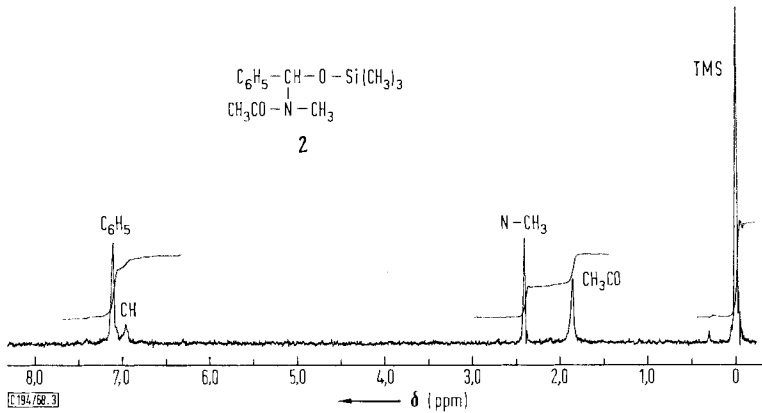


12 und **14** sind beständige farblose Flüssigkeiten. Ihre Struktur wurde durch Analysen, IR- und NMR-Spektren belegt. Die Spektren besitzen eine ausgeprägte Ähnlichkeit mit den Spektren der analogen Silicium-Verbindungen, wie am Beispiel von **14** und seinem Analogon **2** gezeigt sei (s. Abbild. 1–4).

12) *H. Böhme* und *K. Hartke*, Chem. Ber. **96**, 600 (1963).



Abbild. 1 u. 2. IR-Spektren von *N*-Methyl-*N*-[α -trimethylsiloxy-benzyl]-acetamid (**2**), flüssig (oben) und *N*-Methyl-*N*-[α -tert.-butyloxy-benzyl]-acetamid (**14**), flüssig (unten)



Abbild. 3 u. 4. NMR-Spektren von **2**, Lösung in CCl_4 (oben; TMS = $Si(CH_3)_3$) und **14**, Lösung in CCl_4 (unten)

Die C=O-Frequenzen der *N*-[α -Siloxy-alkyl]-amide sind gegenüber denen der entsprechenden *N*-Silyl-amide kurzweilig verschoben (s. Tab. 1). Dies ist verständlich, da in den *N*-Silyl-amiden der +I-Effekt der Silyl-Gruppe, in ihren Reaktionsprodukten aber der -I-Effekt der Siloxy-Gruppe die Amid-Resonanz beeinflusst. Die gegenüber den anderen Amiden bedeutend größeren Frequenz-Verschiebungen der Formamid-Derivate lassen eine größere Polarisierbarkeit der Formyl-Carbonyl-Gruppe erkennen. Diese Erscheinung besitzt eine Parallele in den vergleichsweise hohen Brechungsindizes und Siedepunkten der Formyl-Verbindungen.

Tab. 1. Physikalische Daten der *N*-Trimethylsilyl-, *N*-[α -Trimethylsiloxy-alkyl]- und *N*-[α -tert.-Butyloxy-alkyl]-carbonsäureamide

Verbindung	Sdp./To rr	ν_{CO} (cm^{-1})	n_{D}^{20}
<i>N</i> -Silyl- <i>N</i> -methyl-formamid	61°/10 64°/12 75°/20	1668	1.4408
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -trimethylsilyloxymethyl-formamid (10)	87.0–87.2°/10	1686	1.4340
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -tert.-butyloxymethyl-formamid (12)	91.0–91.5°/10	1684	1.4392
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[α -trimethylsiloxy-butyl]-formamid (4)	109.8–110.0°/12	1681	1.4357
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[α -trimethylsiloxy-benzyl]-formamid (1)	156–157°/12	1682	1.4973
<i>N</i> -Silyl- <i>N</i> -methyl-acetamid ^{8, 13)}	52.8–53.3°/11.58) 57°/14 67°/22	1648 ⁸⁾	1.4392 ⁸⁾
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[α -trimethylsiloxy-propyl]-acetamid (5)	94°/10 97.8–98.0°/12	1656	1.4334
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[α -trimethylsiloxy-benzyl]-acetamid (2)	149–150°/10 154.8–155.0°/12	1658	1.4941
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[α -tert.-butyloxy-benzyl]-acetamid (14)	97–98°/0.03	1650	1.5010
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[α -trimethylsiloxy- <i>p</i> -methoxy-benzyl]-acetamid (3)	125–126°/0.02	1656	1.5012
<i>N</i> -Trimethylsilyl-pyrrolidon-(2) ¹³⁾	77–81°/6 ¹³⁾ 99°/18	1686 ⁸⁾	—
<i>N</i> -[α -Trimethylsiloxy-benzyl]-pyrrolidon-(2) (6)	124–126°/0.02 174.5–175.5°/12	1695	1.5056
<i>N</i> -Trimethylsilyl-succinimid ¹⁴⁾	108–109°/10.5 120–121°/18	1698 ⁸⁾	1.4740 ¹⁴⁾ 1.4745
<i>N</i> -[α -Trimethylsiloxy-propyl]-succinimid (7)	137–138°/11	1711	1.4608 ^{a)}
<i>N</i> -[α -Trimethylsiloxy-butyl]-succinimid (8)	146–147°/11	1712	1.4601 ^{a)}

^{a)} Brechungsindex der unterkühlten Schmelze.

Die Siedepunkte der beiden Analogepaare **10** und **12** bzw. **2** und **14** (s. Tab. 1) lassen bei den Siloxy-Verbindungen schwächere zwischenmolekulare Kräfte als bei den tert.-Butyloxy-Verbindungen vermuten. Besonders auffallend und technologisch bedeutsam ist diese Erscheinung bekanntlich bei den Methylsiliconen, deren zwischenmolekulare Bindungskräfte ungewöhnlich schwach sind¹⁵⁾.

Die C=O-Valenzschwingungs-Frequenzen der beiden Analogepaare (s. Tab. 1) zeigen die bekannte Gegenläufigkeit von +I- und -M-Effekt der Silyl-Gruppe, wobei aus der gerade noch feststellbaren Überkompensation des +I-Effekts eine

¹³⁾ *Rohm & Haas Co.* (Erf. *P. L. de Benneville* und *M. J. Hurwitz*), Amer. Pat. a) 2876209 und b) 2876234, C. A. 53, 12321 und 12238 (1959).

¹⁴⁾ *E. Fraïnnet, R. Calas* und *C. Esclamadon*, Bull. Soc. chim. France 1961, 886.

¹⁵⁾ *W. Noll*, „Chemie und Technologie der Silicone“, S. 209, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1960.

geringfügige Erhöhung der effektiven Elektronegativität des Siloxy-Sauerstoffs gegenüber der des tert.-Butyloxy-Sauerstoffs resultiert. Mit anderen Worten: Die Siloxy-Gruppe übt in diesen Verbindungen einen etwas stärkeren $-I$ -Effekt als die tert.-Butyloxy-Gruppe aus, was zu den beobachteten kleinen Unterschieden der $C=O$ -Valenzschwingungs-Frequenzen führt. In den $Si-O$ -Bindungen müssen also beträchtliche $d_{\pi-p_{\pi}}$ -Bindungsanteile vorliegen. Zum gleichen Ergebnis führt die Auswertung der NMR-Spektren. Das Silicium erfährt in allen O -Silyl-Verbindungen eine hohe magnetische Abschirmung, die in der Regel zu τ -Werten von ca. 10 für die TrMS-Gruppe führt. Eine etwas verminderte magnetische Abschirmung zeigen einige rein aliphatische Verbindungen, wie z. B. *N*-Methyl-*N*-[α -trimethylsiloxy-propyl]-acetamid (**5**) (τ 9.92), *N*-[α -Trimethylsiloxy-propyl]-succinimid (**7**) (τ 9.92), *N*-[α -Trimethylsiloxy-butyl]-succinimid (**8**) (τ 9.92) und *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyloxymethyl-formamid (**10**) (τ 9.86).

Aus der teilweisen Verdopplung der Resonanzsignale ihrer NMR-Spektren ist zu schließen, daß alle Formamid- sowie die aliphatischen Acetamid-Derivate als Amid-Rotameren-Gemische vorliegen.

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*, und den *Farbenfabriken Bayer AG*, Leverkusen, für überlassene Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Bei allen Reaktionen mit Trimethylsilyl-Verbindungen ist auf Feuchtigkeitsausschluß zu achten; deshalb sind alle Lösungsmittel und Ausgangsprodukte sorgfältig zu trocknen. Die im folgenden angegebenen Ausbeuten stellen Rohausbeuten nach einmaliger Destillation dar. Die IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit Hilfe des Perkin-Elmer-Gitterspektrographen Modell 125 und des Varian A-60-Protonenresonanz-Spektrometers¹⁶⁾ durchgeführt. Zur IR-Aufnahme gelangten die Verbindungen unverdünnt in feststehenden Küvetten (Schichtdicke: 0.028 bzw. 0.030 mm) und als Film zwischen NaCl-Platten, zur NMR-Aufnahme entweder unverdünnt oder als Lösung in CCl_4 . Die gaschromatographischen Untersuchungen beschränkten sich auf Reinheits- und Reaktionsgeschwindigkeitskontrollen (Perkin-Elmer F 20 H-Fraktometer, 2-m-Stahlsäule mit 5% Silikongummi SE 52 auf Kieselerde, Typenbezeichnung: 62 S 5.16).

N-Trimethylsilyl-*N*-methyl-formamid: Zu der gelinde siedenden Mischung aus 108.6 g (1.08 Mol) Triäthylamin, 39.4 g (0.67 Mol) *N*-Methyl-formamid und 300 ccm Benzol wurden im Verlaufe 1 Stde. unter Rühren 108.6 g (1.00 Mol) Trimethylchlorsilan getropft. Anschließend erhitze man noch 1.5 Stdn. unter Rühren und Rückfluß, filtrierte das gebildete Triäthylammoniumchlorid ab und fraktionierte das Filtrat mit Hilfe einer 40 cm langen, versilberten Vigreux-Kolonnen. Ausb. 83.6 g (96.0%), n_D^{20} 1.4408; Sdp.₁₀ 61°, Sdp.₁₂ 64°, Sdp.₂₀ 75°.

$C_5H_{13}NOSi$ (131.3) Ber. C 45.74 H 9.98 N 10.67 Gef. C 45.71 H 10.00 N 11.15

Nach dieser Vorschrift lassen sich auch die übrigen in dieser Arbeit verwendeten und bereits in der Literatur erwähnten Silyl-amide in guten Ausbeuten erhalten, wenn man nach beendeter Trimethylchlorsilan-Zugabe noch ca. 5–6 Stdn. unter Rühren und Rückfluß erhitzt.

Darstellung der N-[α -Trimethylsiloxy-alkyl]-amide 1–8: In einem Rundkölbchen mit Rückflußkühler und Trockenrohr wurde eine äquimolare Mischung aus *Silyl-amid* und *Aldehyd*

¹⁶⁾ Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Günther und Herrn Dr. H. Niedrig, Institut für Organische Chemie der Universität Köln, danken wir herzlich für die Aufnahme der NMR-Spektren.

unter magnetischem Rühren zur Reaktion gebracht und anschließend fraktioniert destilliert. Näheres siehe Tab. 2. Die physikalischen Daten entnehme man Tab. 1.

Tab. 2. Umsetzung der *N*-Silyl-carbonsäureamide mit Aldehyden

<i>N</i> -[α -Siloxy-alkyl]-amid	Mol je Ausgangs-Verbindung	Reakt.-Temp./Stdn.	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
					C	H	N
1	0.10	25°/1.0 ^{a)}	89.4	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂ Si (237.4)	Ber. 60.71 Gef. 60.66	8.07 7.84	5.90 5.83
2	0.10	180–190°/0.5	81.3	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂ Si (251.4)	Ber. 62.10 Gef. 62.24	8.42 8.34	5.57 5.66
3	0.10	160°/8.0	75.0	C ₁₄ H ₂₃ NO ₂ Si (281.4)	Ber. 59.75 Gef. 59.71	8.24 8.07	4.98 5.28
4	0.15	25°/1.0 ^{a)}	74.8	C ₉ H ₂₁ NO ₂ Si (203.4)	Ber. 53.15 Gef. 53.31	10.41 10.27	6.89 6.95
5 ^{b)}	0.30	100–140°/3–10 ^{c)}	45.7	C ₉ H ₂₁ NO ₂ Si (203.4)	Ber. 53.15 Gef. 53.20	10.41 10.50	6.89 6.84
6	0.10	210°/0.5	75.3	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂ Si (263.4)	Ber. 63.83 Gef. 63.78	8.04 8.16	5.32 5.40
7 ^{d)}	0.40	25°/2.0 ^{e)}	42.7	C ₁₀ H ₁₉ NO ₃ Si (229.4)	Ber. 52.37 Gef. 52.18	8.35 8.55	6.11 6.20
8 ^{d)}	0.40	25°/2.0 ^{e)}	62.1	C ₁₁ H ₂₁ NO ₃ Si (243.4)	Ber. 54.28 Gef. 54.27	8.70 8.64	5.76 5.65

^{a)} Die exotherme Reaktion bei Raumtemp. kann bisweilen ausbleiben. In einem solchen Fall erwärmt man die Reaktionsmischung.

^{b)} Das Rohdestillat wurde zur Beseitigung von *N*-Methyl-acetamid mit 50 ccm *n*-Hexan verdünnt, fünfmal mit je 30 ccm NaHCO₃-haltigem Wasser extrahiert, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und fraktioniert destilliert.

^{c)} Die Heizbad-Temperatur wurde unter Berücksichtigung des Siedeverhaltens der Mischung successive von 100 auf 140° gesteigert.

^{d)} Das Rohdestillat, das noch *N*-Silyl-succinimid enthielt, wurde mit 10 ccm absol. Methanol versetzt. Unter gelinder Erwärmung fiel Succinimid aus, das man nach Zugabe von 50 ccm absol. *n*-Hexan und 1 stdg. Stehenlassen abfiltrierte. Das dreimal mit je 100 ccm NaHCO₃-haltigem Wasser extrahierte Filtrat wurde nach Trocknen über Na₂SO₄ fraktioniert destilliert.

^{e)} Exotherme Reaktion nach Zugabe von 0.25 Mol-% NaOSi(CH₃)₃.

N-Methyl-*N*-hydroxymethyl-formamid (9): 59.07 g (1.00 Mol) *N*-Methyl-formamid und 30.03 g (1.00 Mol) Paraformaldehyd erhitzte man unter magnetischem Rühren im Ölbad auf 100°, bis nach etwa 2 Stdn. vollständige Lösung eingetreten war. (In Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat als Katalysator war die Reaktion bereits nach 20–30 Min. beendet.) Anschließend wurden tiefsiedende Bestandteile der Mischung binnen 1 Stde. unter Rühren bei 120°/12 Torr entfernt. Es hinterblieben 81.6 g (91.6%) 9 als klares, farbloses Öl.

N-Methyl-*N*-trimethylsilyloxymethyl-formamid (10): Zu 21.51 g (0.241 Mol) 9 in 50 ccm Petroläther (40–60°) wurde unter Rühren in einem Guß die Lösung von 34.25 g (0.20 Mol) *N*-Trimethylsilyl-succinimid in 50 ccm Petroläther gegeben und der Reaktionskolben sofort mit Rückflußkühler und Trockenrohr verschlossen. Nach 2 Stdn. wurde das entstandene Succinimid (17.43 g = 86.9%; Schmp. 124°; Misch-Schmp. mit authent. Material ohne Depression) abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingengt und der fruchtartig riechende Rückstand fraktioniert destilliert. Ausb. 31.92 g (98.8%) 10. Sdp.₁₀ 87.0–87.2°; *n*_D²⁰ 1.4340.

C₆H₁₅NO₂Si (161.3) Ber. C 44.68 H 9.38 N 8.69 Gef. C 44.78 H 9.05 N 8.68

N-Methyl-*N*-tert.-butyloxymethyl-formamid (12): Zu der eisgekühlten Mischung aus 95.0 g (0.8 Mol) reinem Thionylchlorid und 500 mg Chinolinhydrochlorid, die sich in einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Trockenrohren versehenen 250-ccm-Zweihalskolben befand, wurden unter magnetischem Rühren binnen 20 Min. 35.64 g (0.4 Mol) *N*-Methyl-*N*-hydroxymethyl-formamid (9) getropft, worauf eine heftige SO₂-Entwicklung stattfand. Zur Vervollständigung der Reaktion rührte man noch 1 Stde. bei 35–40° und engte anschließend binnen 1.5 Stdn. bei 35–40° und 12 Torr unter Rühren ein. Das zurückbleibende gelbe Öl

(*N*-Methyl-*N*-chlormethyl-formamid, **11**) wurde innerhalb von 40 Min. unter Eiskühlung und Rühren zu der Suspension von 54.0 g (0.482 Mol) Kalium-*tert*-butylat in 400 ccm absol. Benzol getropft, wobei sich die Mischung braun färbte. Anschließend fügte man — ebenfalls unter Eiskühlung — 70 ccm (50.9 g; 0.50 Mol) absol. Triäthylamin¹⁷⁾ hinzu, rührte noch 3 Min. unter Kühlung und anschließend noch 2 Stdn. bei Raumtemp. Nach Abfiltrieren des Niederschlages und Einengen des braunen Filtrats i. Vak. bei 40–50° wurde der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausb. 16.94 g (29.2%) **12**. Sdp.₁₀ 91.0–91.5°; n_D^{20} 1.4392. **12** ist eine farblose, fruchtartig riechende Flüssigkeit.

C₇H₁₅NO₂ (145.2) Ber. C 57.90 H 10.41 N 9.65 Gef. C 57.87 H 10.26 N 9.82

N-Methyl-*N*-[α -*tert*-butyloxy-benzyl]-acetamid (**14**): 7.8 g (99 mMol) Acetylchlorid in 80 ccm absol. Äther wurden in Stickstoff-Atmosphäre unter Rühren innerhalb 40–60 Min. zu 12.0 g (0.101 Mol) Benzyliden-methylamin¹⁸⁾ in 40 ccm absol. Äther getropft. Nach 2stdg. langsamem Rühren unter Stickstoff bei Raumtemp. ersetzte man die durch den Stickstoffstrom entstandenen Äther-Verluste, kühlte auf 0° ab, versetzte mit 12.0 g (0.118 Mol) trockenem Triäthylamin in 40 ccm absol. Äther und anschließend tropfenweise mit der Mischung aus je 20 ccm (15.74 g; 0.212 Mol) absol. *tert*-Butylalkohol und 20 ccm absol. Äther. Nach beendeter Zugabe wurde die Kältemischung entfernt, noch 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt, vom ausgeschiedenen Triäthylammoniumchlorid abgesaugt, das Filtrat bei 50–60° i. Vak. eingengt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausb. 14.34 g (61.6%) **14**, Sdp._{0.03} 97–98°; n_D^{20} 1.5010.

C₁₄H₂₁NO₂ (235.3) Ber. C 71.45 H 9.00 N 5.95 Gef. C 71.36 H 9.05 N 6.09

¹⁷⁾ Diese Triäthylamin-Zugabe gründet in der Beobachtung, daß sich nur mit Kalium-*tert*-butylat dargestellte Rohprodukte allmählich — vermutlich säurekatalysiert — zersetzen.

¹⁸⁾ Organic Syntheses, Vol. 34, S. 64, Verlag John Wiley and Sons, Inc., New York 1954.