

Leonhard Birkofer und Heinz Dickopp

Reaktion *N*-silylierter sekundärer Carbonsäureamide mit Epoxiden und Ketonen¹⁾

Aus den Instituten für Organische Chemie der Universitäten Düsseldorf und Köln²⁾

(Eingegangen am 28. Juni 1968)

N-Trimethylsilyl-*N*-alkyl-carbonsäureamide lassen sich mit Epoxiden und katalytischen Mengen Natrium-trimethylsilanolat zu *N*-Alkyl-*N*-[β -trimethylsiloxy-alkyl]-carbonsäureamiden (1–6) umsetzen. Die Entsilylierung führt in hohen Ausbeuten zu reinen β -Amido-äthanolan (9, 10). – Die natriumtrimethylsilanolat-katalysierte Reaktion von *N*-Trimethylsilyl-*N*-methyl-acetamid und Bis-[*N*-methyl-acetamino]-dimethyl-silan mit aliphatischen und cycloaliphatischen Ketonen liefert Enoxy-trimethyl- (11–14) und Bis-enoxy-dimethyl-silane (15). Im Gegensatz zu anderen Verfahren erübrigt sich hier die vorherige Darstellung von α -metallierten Ketonen oder Enolaten.

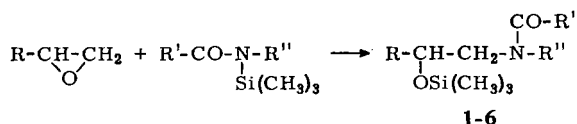
1. *N*-Alkyl-*N*-[β -trimethylsiloxy-alkyl]-carbonsäureamide³⁾

Im Anschluß an die Reaktion *N*-silylierter sekundärer Carbonsäureamide mit Aldehyden⁴⁾ prüften wir ihre Umsetzung mit Epoxiden. Epoxid-Aufspaltungen mit sekundären Carbonsäureamiden sind bereits bekannt^{5, 6)}, ganz abgesehen von entsprechenden Reaktionen mit Succinimid^{7, 8)}, Phthalimid⁹⁾ und *p*-Toluolsulfanilid¹⁰⁾. Die Epoxid-Aufspaltung durch silylierte Amide wäre vorteilhafter als die unmittelbare Anwendung freier Amide. Erstens unterbliebe infolge Silylierung der Hydroxy-äthyl-Gruppe die unerwünschte Bildung von Polyglykoläther-Ketten und zweitens wäre die Darstellung reiner β -Amido-alkohole wegen der leichten Destillierbarkeit und Entsilylierung der Silyl-Verbindungen besonders einfach.

Wie wir fanden, reagieren *N*-Trimethylsilyl¹¹⁾-*N*-methyl-formamid⁴⁾, -*N*-methyl-acetamid und -pyrrolidon-(2) mit 1 Mol-% Natrium-trimethylsilanolat als Katalysator

- 1) XXXIX. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; XXXVIII. Mitteil.: L. Birkofer und H. Dickopp, Chem. Ber. **101**, 3579 (1968).
- 2) Jetzige Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf, 4 Düsseldorf, Ulenbergstraße 123–131.
- 3) Aus der Dissertat. H. Dickopp, Univ. Köln 1966; vgl. auch L. Birkofer und H. Dickopp, Angew. Chem. **76**, 648 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 514 (1964).
- 4) L. Birkofer und H. Dickopp, Chem. Ber. **101**, 3579 (1968).
- 5) M. F. Shostakovskij und F. P. Sidelkovskaya, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR **1958**, 111, C. A. **52**, 9071^b (1958).
- 6) M. F. Shostakovskij, F. P. Sidelkovskaya und M. G. Zelenskaya, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR **1959**, 738, C. A. **53**, 2183^d (1959).
- 7) H. J. Roth, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **292**, 194 (1959).
- 8) H. J. Roth und A. Brandau, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **292**, 761 (1959).
- 9) S. Gabriel und H. Ohle, Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 819 (1917).
- 10) H. Ohle und G. Haeseler, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2324 (1936).
- 11) Im folgenden werden für Trimethylsilyl- die Abkürzungen Silyl- oder TrMS verwendet.

mit Butylenoxid-(1.2) und Styroloxid bei mehrstündigem Erwärmen auf 95–100° oder kurzfristigem Erhitzen auf 150° zu den *N*-Alkyl-*N*-[β-trimethylsiloxy-alkyl]-carbonsäureamiden 1–6:



	R	R'	R''	
1	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[β-trimethylsiloxy- <i>n</i> -butyl]-formamid
2	CH ₃ CH ₂	CH ₃	CH ₃	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[β-trimethylsiloxy- <i>n</i> -butyl]-acetamid
3	CH ₃ CH ₂	-[CH ₂] ₃ -		<i>N</i> -[β-Trimethylsiloxy- <i>n</i> -butyl]-pyrrolidon-(2)
4	C ₆ H ₅	H	CH ₃	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[β-trimethylsiloxy-β-phenyl-äthyl]-formamid
5	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[β-trimethylsiloxy-β-phenyl-äthyl]-acetamid
6	C ₆ H ₅	-[CH ₂] ₃ -		<i>N</i> -[β-Trimethylsiloxy-β-phenyl-äthyl]-pyrrolidon-(2)

Die Strukturen 1–6 wurden durch Analysen, IR- und NMR-Spektren bewiesen. In den NMR-Spektren erscheint das Methin-Wasserstoffatom der aliphatischen Verbindungen (1–3) bei ca. τ 6.3 und das der aromatischen (4–6) bei ca. 5.1 als Multiplett. Die Multipletts der Methylen-Wasserstoffatome des ehemaligen Epoxid-Ringes sind bei ca. τ 6.9 bzw. ca. 6.75 zu finden. Diese chemischen Verschiebungen sowie das Intensitätsverhältnis von ca. 1:2 beweisen, daß der Angriff des Amids erwartungsgemäß nahezu ausschließlich am unsubstituierten C-Atom von 1.2-Epoxiden erfolgt, somit also der Silyläther des sekundären Alkohols entsteht. Eine gaschromatographische Untersuchung des in ca. 85proz. Ausbeute erhaltenen Rohproduktes von *N*-Methyl-*N*-[β-siloxy-*n*-butyl]-acetamid (2) beweist ebenfalls eine einheitliche Epoxid-Ringöffnung. Die gleiche Öffnungsrichtung beobachteten auch *Itoh*, *Sakai* und *Ishii*¹²⁾ bei der Addition von *N*-Trimethylsilyl-dialkylaminen an 1.2-Epoxide.

Die –O–CH–CH₂–N-Gruppierung der Verbindungen 1 und 3 zeigt das Aufspaltungsmuster eines A₂X-Systems ($J_{\text{CH}-\text{CH}_2} = 5.5$ bzw. 5.3 Hz), während die übrigen Verbindungen eine komplizierte Aufspaltung aufweisen. Infolge der Amid-Rotationshemmung treten einzelne Resonanzsignale der *N*-[β-Siloxy-alkyl]-amide – mit Ausnahme der Pyrrolidon-Derivate 3 und 6 – doppelt auf.

Die C=O-Valenzschwingungs-Frequenzen der *N*-[β-Siloxy-alkyl]-carbonsäureamide sind gegenüber denen der Ausgangs-Silylamide geringfügig kurzwellig verschoben, bei den Formamiden ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1675–1676/cm) um 7–8, bei den Acetamiden ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1650/cm) um 2 und bei den Pyrrolidonen ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1687–1688/cm) um 1–2/cm. Die silyl-spezifischen Absorptionsbanden ($\nu_{\text{Si}-\text{O}-\text{C}}$ ca. 1020–1090/cm; (CH₃)₃Si: δ_s ca. 1250, ρ_{as} ca. 840, ρ_s ca. 755/cm) konnten, den Angaben von *Bellamy*¹³⁾, *Kriegsmann*^{14,15)} und *Smith*¹⁶⁾ folgend, zugeordnet werden.

¹²⁾ *K. Itoh, S. Sakai und Y. Ishii, J. org. Chemistry* **32**, 2210 (1967).

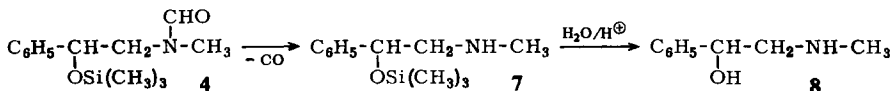
¹³⁾ *L. J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, S. 25 und S. 334–342, Methuen and Co. Ltd., London 1964.

¹⁴⁾ *H. Kriegsmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **61**, 1088 (1957).

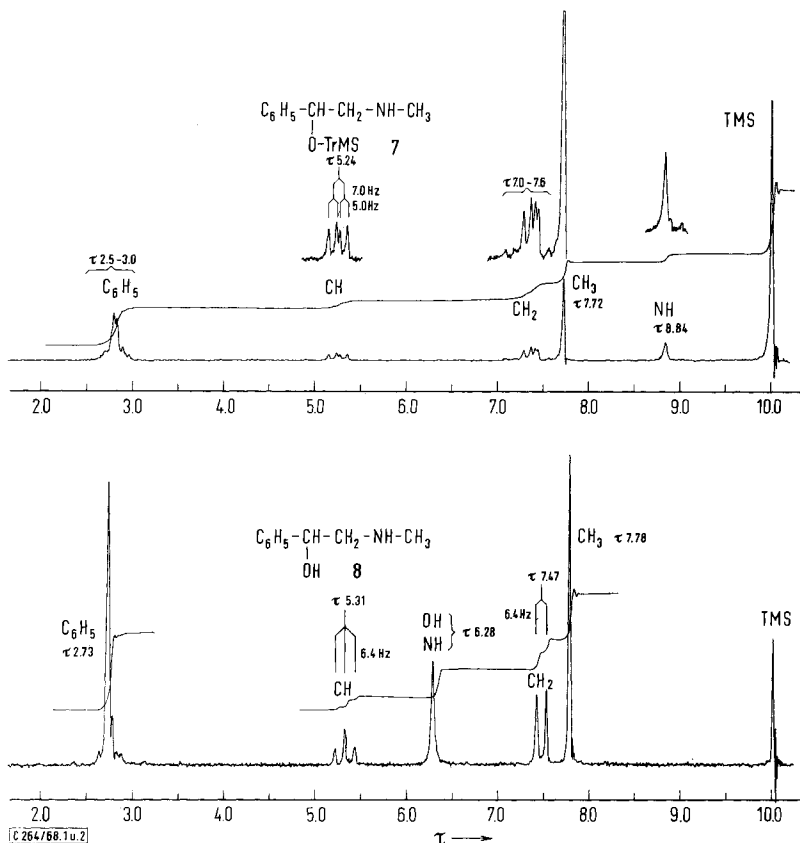
¹⁵⁾ *H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem.* **294**, 113 (1958).

¹⁶⁾ *A. L. Smith, Spectrochim. Acta* **16**, 87 (1960).

Die Verbindungen 1–6 sind farblose, relativ feuchtigkeitunempfindliche Öle oder kristalline Substanzen und lassen sich durch Vakuum-Destillation reinigen. 4 erleidet jedoch bei der Destillation unter ca. 0.1 Torr eine fast vollständige, alkalisch katalysierte Decarbonylierung zum Methyl- $[\beta$ -trimethylsiloxy- β -phenyl-äthyl]-amin (7), dessen Struktur durch analytische, IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie seine Entsilylierung mit verd. Salzsäure bewiesen wurde, die in 93proz. Ausbeute zu reinem β -Methylamino- α -phenyl-äthanol (8) führte.



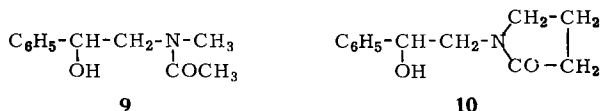
8 ist nach IR- und NMR-Spektren mit der von *Hyde, Browning und Adams*¹⁷⁾ beschriebenen Verbindung identisch. Das ABX-Spektrum von 7 (Abbild. 1) geht nach Entsilylierung in das A₂X-Spektrum von 8 (Abbild. 2) über.



¹⁷⁾ J. F. Hyde, E. Browning und R. Adams, J. Amer. chem. Soc. 50, 2287 (1928).

Die Decarboxylierung von **4** zu **7** unterbleibt, wenn man vor der Destillation des Reaktionsgutes den alkalischen Katalysator durch Zugabe von Trimethylchlorsilan unwirksam macht.

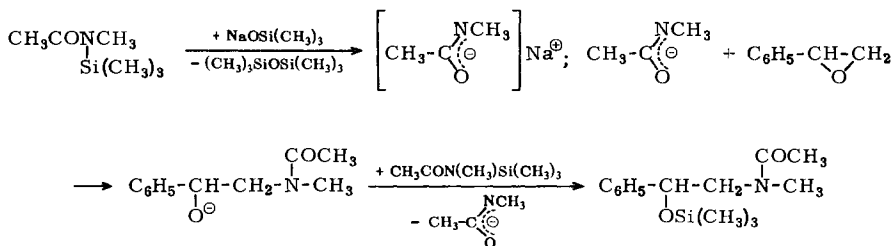
Die H^+ -Ionen-katalysierte Entsilylierung von *N*-Methyl-*N*-[β -trimethylsiloxy- β -phenyl-äthyl]-acetamid (**5**) und *N*-[β -Trimethylsiloxy- β -phenyl-äthyl]-pyrrolidon-(2) (**6**) führte zu den kristallinen β -Amido-alkoholen **9** und **10**:



9 bildet laut Elementaranalyse ein an der Luft stabiles Monohydrat und ein über Calciumchlorid stabiles Halbhydrat.

Die Entacetylierung von **9** führte in 82proz. Ausbeute zum bereits erwähnten **8**, das sich seinerseits mit *N*-TrMS-Succinimid zum „Decarboxylierungsprodukt“ **7** silylieren ließ.

Offenbar stellt die Epoxid-Silylamid-Reaktion ein typisches Beispiel einer basenkatalysierten Epoxid-Ringöffnung¹⁸⁾ dar. Da nach unseren Befunden Natrium-silanolat mit *N*-silylierten Carbonsäureamiden sofort unter Bildung von metallierten Amiden und Hexamethyldisiloxan reagiert¹⁹⁾, ergibt sich zum Beispiel mit *N*-TrMS-*N*-methyl-acetamid und Styroloxid folgender Kettenmechanismus:



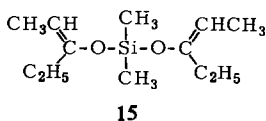
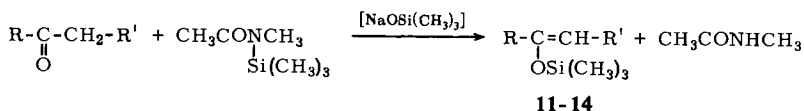
2. Enoxysilane

Ganz anders als Aldehyde und Epoxide verhalten sich aliphatische und cycloaliphatische Ketone bei der Umsetzung mit *N*-Trimethylsilyl-*N*-methyl-acetamid. Während sie ohne Katalysator nicht zu reagieren scheinen, führt die Umsetzung von Diäthylketon, Cyclopentanon, -hexanon und -heptanon in Anwesenheit von weniger als 1 Mol-% Natrium-trimethylsilanolat bereits bei Raumtemperatur exotherm zu *N*-Methyl-acetamid und den Enoxysilanen **11–14**.

Aus Diäthylketon und Bis-[*N*-methyl-acetamino]-dimethyl-silan erhielten wir Bis-[1-äthyliden-propyloxy]-dimethyl-silan (**15**).

¹⁸⁾ Vgl. *S. Winstein* und *R. B. Henderson*, in *C. R. Elderfield*, „Heterocyclic Compounds“, Bd. 1, S. 22–46, Verlag John Wiley and Sons, Inc., New York 1950.

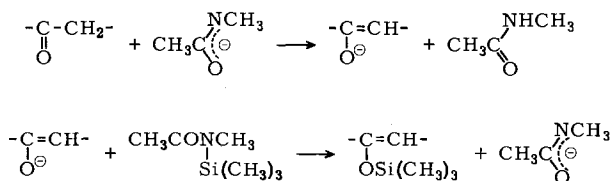
¹⁹⁾ *H. Dickopp*, Diplomarb., Univ. Köln 1962.



	R	R'
11	C ₂ H ₅	CH ₃
12	-[CH ₂] ₃ -	
13	-[CH ₂] ₄ -	
14	-[CH ₂] ₅ -	

Krüger und Rochow²⁰⁾ erhielten Enoxysilane, z. B. **13**, durch Enolatbildung von Ketonen mit Natrium-bis-trimethylsilyl-amid und anschließende Umsetzung mit Trimethylchlorsilan. Rühlmann und Mitarbb.²¹⁾ beobachteten **13** im Gemisch mit Trimethylsiloxy-cyclohexan und 1.1'-Bis-trimethylsiloxy-bicyclohexyl bei der Reaktion von Cyclohexanon mit Na und Trimethylchlorsilan. Bourhis und Frainnet²²⁾ verwandten zur Enolatbildung Anthracen-natrium und erhielten **11**, **13** und **15** sowie die entsprechenden Triäthylsilyl-Verbindungen. Enoxy-triäthylsilane sind auch nach Frainnet, Calas und Mitarbb.²³⁾ aus Ketonen und Triäthylsilan in Gegenwart eines Nickelkatalysators erhältlich. Lutsenko und Mitarbb.²⁴⁾ lagerten β -Silylketone zu *O*-silyl-substituierten Enolen um, die sie andererseits auch aus β -Stannylketonen und Trimethylchlorsilan erhalten konnten²⁵⁾. Weitere Literaturhinweise auf Enoxysilane siehe l. c. ²²⁾ sowie l. c. ²⁴⁾.

Unser Verfahren zur Darstellung der Enoxysilane ist das einzige, das mit katalytischen Mengen Enolat auskommt, welche aus dem zugesetzten Natrium-silanolat über das Amid-Anion gebildet werden:



Die Enoxysilane **11**–**15** sind in Abwesenheit von H⁺-Ionen kaum feuchtigkeitsempfindlich, wie die erfolgreiche Abtrennung des *N*-Methyl-acetamids mit natriumhydrogencarbonathaltigem Wasser zeigt. Im Falle von **15** wurde zur Vermeidung von Polysiloxan-Bildung vor der wäßrigen Aufarbeitung eine rohe destillative Trennung der Reaktionsprodukte vorgenommen.

Die Struktur der Enoxysilane **11**–**15** wurde analytisch, IR- und NMR-spektroskopisch bewiesen (vgl. Tab. 2).

²⁰⁾ C. R. Krüger und E. G. Rochow, J. organomet. Chem. **1**, 476 (1964).

²¹⁾ K. Rühlmann, A. Sitzki und C. Michael, Chem. Ber. **101**, 285 (1968).

²²⁾ R. Bourhis und E. Frainnet, Bull. Soc. chim. France **1967**, 3552.

²³⁾ P. Cazeau, F. Moulines, E. Frainnet und R. Calas, Bull. Soc. chim. France **1966**, 3365.

²⁴⁾ I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, O. V. Dudukina und E. N. Kramarova, J. organomet. Chem. **11**, 35 (1968).

²⁵⁾ Yu. I. Baukov, G. S. Burlachenko, I. Yu. Belavin und I. F. Lutsenko, J. allg. Chem. (russ.) **36**, 153 (1966).

Die beiden Diäthylketon-Abkömmlinge **11** und **15** liegen anscheinend als *cis-trans*-Isomeren-Gemische vor; das olefinische Quartett bei τ 5.52 ($J_{=CH-CH_3} = 6.7$ Hz) überlagert ein Quartett geringerer Intensität bei τ 5.45 ($J_{=CH-CH_3} = 7.0$ Hz) bzw. τ 5.29 ($J_{=CH-CH_3} = 7.0$ Hz). Unter der Voraussetzung, daß das Resonanzsignal eines zur Siloxy-Gruppe *cis*-ständigen olefinischen Protons bei tieferem Feld als das eines *trans*-ständigen erscheint²⁶⁾, läßt sich aus dem Intensitätsverhältnis ablesen, daß die Verbindungen **11** und **15** im Gegensatz zu den cyclischen Verbindungen **12–14** zu ca. 85–90% in der *trans*-Konfiguration vorliegen.

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

Beschreibung der Versuche

Alle Lösungsmittel und Ausgangssubstanzen wurden sorgfältig getrocknet. Die Ausbeuten beziehen sich auf die einmal destillierten Produkte. Die IR-Spektren wurden mit Hilfe des Perkin-Elmer-Gitterspektrographen Modell 125 in der Regel von den unverdünnten Substanzen aufgenommen. Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen (unverdünnt oder in CCl₄) standen ein Varian A-60 und ein Varian A-60 A²⁷⁾, letzterer für die Untersuchung der Enoxysilane, zur Verfügung.

Darstellung der N-Alkyl-N-[β -trimethylsiloxy-alkyl]-carbonsäureamide 1–6: In einem Rundkölbchen mit Rückflußkühler und Trockenrohr wurde eine äquimolare Mischung aus *N*-Silyl-carbonsäureamid und Epoxid in Gegenwart von 1 Mol-% Natrium-silanolat (112 mg je 0.1 Mol *N*-Silyl-amid) unter Rühren erhitzt und anschließend fraktioniert destilliert. Näheres siehe Tab. 1.

Methyl-[β -trimethylsiloxy- β -phenyl-äthyl]-amin (7): Eine Mischung aus 12.01 g (0.1 Mol) Styroloxid und 13.13 g (0.1 Mol) *N-TrMS-N-methyl-formamid* wurde nach Zugabe von 112 mg (1 mMol) Natrium-trimethylsilanolat 1 Stde. auf 150° erhitzt und dann unter Rühren sehr langsam über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne i. Vak. (Anfangsdruck ca. 0.1 Torr) destilliert. Nach 2.39 g Vorlauf zwischen 52 und 67°/0.09–0.15 Torr (Badtemp. 130°) ging, obwohl die Badtemperatur auf 150° erhöht wurde, zunächst kein Destillat mehr über, während Destillationstemp. und Druck stiegen. In 1 Stde. destillierte dann ganz langsam zwischen 82 und 86°/0.4 Torr (Badtemp. 150°) ein Teil des decarbonylierten Produktes **7** über, während die Hauptmenge erst nach Erhöhung der Badtemp. auf 170° bei 88–92°/0.7 Torr erhalten wurde. Laut IR-Spektrum lag nahezu restlos decarbonyliertes Produkt vor. Ausb. 14.59 g (65%) **7**; n_D^{20} 1.4843. Durch wiederholte Fraktionierung ließ sich **7** analysenrein erhalten: Sdp._{0.2} 55–57°; n_D^{20} 1.4832. NMR-Spektrum s. Abbild. 1.

C₁₂H₂₁NOSi (223.4) Ber. C 64.52 H 9.48 N 6.27 Gef. C 64.65 H 9.36 N 6.40

Entsilylierung von 7 zu β -Methylamino- α -phenyl-äthanol (8): 6.89 g (30.8 mMol) **7** wurden mit 25 ccm verd. Salzsäure verrührt, wobei unter Selbsterwärmung Entsilylierung stattfand. Nach 30 Min. machte man mit konz. Natronlauge stark alkalisch, extrahierte fünfmal mit

²⁶⁾ Vgl. H. Suhr, „Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie“, S. 143, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1965.

²⁷⁾ Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Günther, Herrn Dr. H. Niedrig und Fräulein Dipl.-Chem. B. Hillges, Institut für Organische Chemie der Universität Köln, danken wir herzlich für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Tab. 1. Darstellung der *N*-Alkyl-*N*-[β -trimethylsiloxy-alkyl]-carbonsäureamide

<i>N</i> -[β -Siloxy-alkyl]-amid	Mol jeder Ausgangs- ver- bindung	Reakt.-Temp./ Stdn.	% Ausb.	Sdp./Torr	n_D^{20}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
							C	H	N
1	0.266	100°/2, danach 130°/2	36	117–118°/10	1.4425	C ₉ H ₂₁ NO ₂ Si (203.4)	Ber. 53.15 Gef. 53.08	10.41 10.42	6.89 7.02
2	0.100	95°/7, danach 150°/1	85	125–126°/12	1.4437	C ₁₀ H ₂₃ NO ₂ Si (217.4)	Ber. 55.25 Gef. 55.38	10.67 10.61	6.44 6.47
3	0.133	125°/4.5, danach 150°/0.5	87	80–81°/0.02	1.4580	C ₁₁ H ₂₃ NO ₂ Si (229.4)	Ber. 57.59 Gef. 57.55	10.11 10.12	6.11 6.14
4 ^{a)}	0.100	150°/1	66	119–120°/0.2	1.4992 ^{b)}	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂ Si (251.4)	Ber. 62.10 Gef. 62.41	8.42 8.08	5.57 5.67
5	0.100	95°/8 oder 150°/1	74	118.5–119.5°/0.02	1.4961	C ₁₄ H ₂₃ NO ₂ Si (265.4)	Ber. 63.35 Gef. 63.37	8.73 8.57	5.28 5.31
6	0.100	150°/1	72	124–126°/0.08	1.5108 ^{b)}	C ₁₅ H ₂₃ NO ₂ Si (277.4)	Ber. 64.93 Gef. 64.50	8.36 8.25	5.05 5.29

^{a)} Vor der Destillation über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne versetzte man mit 1 ccm Trimethylchlorsilan zur Beseitigung des alkalischen Katalysators.

^{b)} Brechungsindex der unterkühlten Schmelze.

je 20 ccm Äther, trocknete mit Kaliumcarbonat und engte unterhalb 30° unter Rühren i. Vak. ein. Der Aminoalkohol **8** fiel in farblosen, verfilzten Nadelchen an, 4.32 g (93%) vom Schmp. 75°. Er wurde bei Raumtemp. in möglichst wenig absol. Benzol gelöst und nach Filtration mit dem 1–2fachen Volumen absol. n-Hexan versetzt. Nach kurzer Zeit kristallisierte **8**, Schmp. 75°, Lit.-Schmp.¹⁷⁾: 75–76°. NMR-Spektrum s. Abb. 2.

β -[*N*-Methyl-acetamino]- α -phenyl-äthanol (**9**): 38.42 g (0.145 Mol) *N*-Methyl-*N*-[β -trimethylsiloxy- β -phenyl-äthyl]-acetamid (**5**) wurden mit der Mischung aus 10 ccm verd. Salzsäure und 30 ccm Wasser verrührt. Unter Erwärmung wurde **5** entsilyliert, das Produkt erstarrte zu einem farblosen Kristallbrei, der abfiltriert, mit Wasser und Äther gewaschen und 2 Tage auf Tontellern getrocknet wurde. Rohausb. (ber. für das Monohydrat) 27.55 g (90%), Schmp. 80°. Nach Umkristallisation aus 140 ccm Wasser erhielt man 24.98 g (81.5%) farblose Nadeln vom Schmp. 84°.

Eine noch zweimal aus Wasser umkristallisierte, in einer Achatschale zerriebene und 1 Woche lang über Phosphorpentoxid i. Vak. (ca. 0.1 Torr) bei 60° getrocknete Probe besaß den scharfen Schmp. 83–84° und war laut Analyse der wasserfreie Amidoalkohol **9**.

C₁₁H₁₅NO₂ (193.2) Ber. C 68.37 H 7.82 N 7.25 Gef. C 68.12 H 8.00 N 7.27

Bei längerem Aufbewahren über Calciumchlorid wurde das über diesem Trockenmittel stabile Halbydrat vom Schmp. 82–83° (Sintern ab 81°) erhalten, wie die Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse nach 1jährigem Aufbewahren von **9** über Calciumchlorid bewies.

C₁₁H₁₅NO₂ · 1/2 H₂O (202.2) Ber. C 65.32 H 7.93 N 6.93 Gef. C 65.36 H 7.98 N 6.96

Eine gut luftgetrocknete Probe lag noch nach 3 Monaten als analysenreines Monohydrat vom Schmp. 84° (Sintern ab 80–81°) vor:

C₁₁H₁₅NO₂ · H₂O (211.3) Ber. C 62.54 H 8.11 Gef. C 62.66 H 8.14

Eine frisch umkristallisierte und auf Ton abgepreßte Probe **9** schmolz überraschend bei 86° (Sintern ab 75–77°). Ihr Schmp. sank jedoch innerhalb weniger Tage. Möglicherweise lag ein instabiles Hydrat mit einem den des Monohydrates noch übersteigenden Wassergehalt vor.

Eine dünnschichtchromatographische Untersuchung von **9** auf Kieselgel H (Fa. E. Merck) mit n-Butanol/Eisessig/Wasser (100/10/20) als Laufmittel lieferte den R_F -Wert 0.75. Entwicklungsmittel: 0.05% Morin in Methanol; UV (356 m μ).

Entacetylierung von 9 zu β -Methylamino- α -phenyl-äthanol (8): 20.0 g (94.7 mMol) des Monohydrates von **9** erhitzte man mit 60 ccm konz. Salzsäure und 40 ccm Wasser 6 Stdn. unter gelindem Rückfluß. An der Oberfläche bildete sich eine geringe Menge eines braunen Öles, das beim Abkühlen erstarrte und abfiltriert wurde. Die wäßr. Lösung wurde mit A-Kohle aufgeköcht, filtriert, ausgeäthert und i. Vak. eingengt. Man löste das sirupöse **8**-Hydrochlorid in wenig Wasser und versetzte unter Rühren mit 15 g Natriumhydroxid in 60 ccm Wasser, worauf sich der freie Aminoalkohol **8** zunächst ölig, dann kristallin abschied. Er wurde, um Braunfärbung zu vermeiden, rasch in 50 ccm Äther aufgenommen und die wäßr. Phase noch zweimal mit je 50 ccm Äther extrahiert. Der farblose ätherische Extrakt wurde nach Trocknen mit wasserfreiem Kaliumcarbonat (ca. 2 Stdn. unter Rühren) wie vorher zu **8** aufgearbeitet, Schmp. 73–74°, 11.71 g (82%). Aus absol. Benzol/absol. n-Hexan Schmp. 75°, Misch-Schmp. mit dem oben aus **4** erhaltenen **8** nicht erniedrigt, IR-Spektren (in CCl₄) identisch.

Silylierung von 8 zu 7: 6.0 g (39.8 mMol) **8** (aus **9**) wurden in 100 ccm absol. n-Hexan suspendiert und mit 6.8 g (39.8 mMol) *N*-TrMS-Succinimid 70 Min. gerührt. Es trat eine sichtbare Änderung der Kristallform ein. Durch Filtration erhielt man 3.31 g unreines Succinimid vom Schmp. 112–116°. Um letzte Reste silylierten Succinimids zu entfernen, gab man zum Filtrat 0.5 ccm Methanol, filtrierte erneut und engte i. Vak. ein. Die fraktionierte Destillation über eine 15-cm-Vigreux-Kolonnen erbrachte 6.32 g (71%) **7**. Sdp.₁₀ 113–114°; n_D^{20} 1.4833. **7** ist im Brechungsindex, IR- und NMR-Spektrum mit der aus **4** erhaltenen Verbindung identisch.

N- $[\beta$ -Hydroxy- β -phenyl-äthyl]-pyrrolidon-(2) (10): 4.87 g (17.6 mMol) *N- $[\beta$ -Trimethylsiloxy- β -phenyl-äthyl]-pyrrolidon-(2) (6)* wurden mit 1 ccm konz. Salzsäure und 9 ccm Wasser verrührt. Der farblose, kristalline Niederschlag wurde abfiltriert, zunächst mit Eiswasser, dann mit absol. Äther gewaschen und luftgetrocknet. Ausb. 2.98 g (83%) **10** vom Schmp. 113–114°. Aus Wasser Rhomben vom Schmp. 116°. Die dreimal umkristallisierte, analysenreine Verbindung besaß nach 3 t \ddot{a} g. Trocknen über Phosphorpentoxid bei 60°/ca. 0.1 Torr den Schmp. 116–117°.

Dünnschichtchromatogramm wie bei **9**: R_F 0.76.

C₁₂H₁₅NO₂ (205.2) Ber. C 70.22 H 7.37 N 6.82 Gef. C 69.85 H 7.18 N 6.84

Darstellung der Enoxysilane 11–14: 0.27 Mol Diäthylketon, Cyclopentanon, -hexanon bzw. -heptanon und 0.30 Mol *N*-TrMS-*N*-methyl-acetamid wurden im Rundkölbchen mit Rückflußkühler und Trockenrohr gerührt. Nach Zugabe von 100 mg (0.89 mMol) *Natrium-trimethylsilanolat* fand eine exotherme Reaktion, beim Abkühlen in der Regel Phasentrennung statt; die obere Phase enthielt das Enoxysilan, die untere das freie *N*-Methyl-acetamid²⁸⁾. Man versetzte mit 100 ccm absol. n-Hexan, schüttelte viermal mit je 100 ccm natriumhydrogencarbonathaltigem Wasser aus, trocknete über Na₂SO₄, zog das Hexan i. Wasserstrahlvak. bei ca. 25° Badtemperatur ab und fraktionierte den Rückstand über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen. **11–14** sind farblose, klare Flüssigkeiten. Ihre physikalischen Daten entnehme man Tab. 2.

²⁸⁾ Identifiziert durch Siedepunkt und IR-Vergleichsspektrum.

Tab. 2. Physikalische Daten der Enoxysilane

Enoxysilan	% Ausb.	Sdp./Torr (Lit.)	n_D^{20} (Lit.)	$\nu_{C=C}$ (cm ⁻¹) ^{a)}	$-\overset{ }{C}=\overset{ }{C}-H$ (τ)	$CH_3-(Si)$ (τ)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C	H
3-Trimethylsilyloxy-penten-(2) (11)	85	71°/70 (140°/760 ²²⁾)	1.4162 (1.4162 ²²⁾)	1680	5.52	9.83	C ₈ H ₁₈ OSi (158.3)	Ber. 60.69 Gef. 60.47	11.46 11.41
1-Trimethylsilyloxy-cyclopenten-(1) (12)	76	45°/11	1.4392	1648	5.43	9.83	C ₈ H ₁₆ OSi (156.3)	Ber. 61.47 Gef. 60.93	10.32 10.61
1-Trimethylsilyloxy-cyclohexen-(1) (13)	86	61–62°/11 (77.5°/28 ²²⁾) (58–58.5°/11 ²⁰⁾)	1.4466 (1.4467 ²²⁾) (1.4452 ²⁰⁾)	1669	5.25 ^{b)}	9.85 ^{b)}	C ₉ H ₁₈ OSi (170.3)	Ber. 63.46 Gef. 63.66	10.65 10.54
1-Trimethylsilyloxy-cyclohepten-(1) (14)	82	76.5°/11	1.4523	1661	5.08 ^{b)}	9.86 ^{b)}	C ₁₀ H ₂₀ OSi (184.4)	Ber. 65.15 Gef. 65.00	10.94 10.82
Bis-[1-äthyliden-propyloxy]-dimethyl-silan (15)	61	87–89°/11 (110°/25 ²²⁾)	1.4403 (1.4406 ²²⁾)	1680	5.52	9.79	C ₁₂ H ₂₄ O ₂ Si (228.4)	Ber. 63.10 Gef. 62.95	10.59 10.80

a) Zur Messung wurde die unverdünnte Flüssigkeit verwendet.

b) Lösung in CCl₄.

Bis-[1-äthyliden-propyloxy]-dimethyl-silan (15)

a) *Bis-[N-methyl-acetamino]-dimethyl-silan*: Zu 146.2 g (2.0 Mol) *N-Methyl-acetamid*, 217.2 g (300.0 ccm; 2.14 Mol) trockenem *Triäthylamin* und 600 ccm abs. Benzol in einem 2-l-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Trockenrohre) wurden bei Raumtemp. unter Rühren langsam 129.1 g (121.8 ccm; 1.0 Mol) *Dimethyldichlorsilan* getropft. Unter Erwärmung färbte sich die Mischung braun. Nach weiterem 2stdg. Rühren und mehrstdg. Stehenlassen filtrierte man Triäthylammoniumchlorid ab, engte das Filtrat i. Vak. bis zum Siedepunkt von ca. 50°/50 Torr ein und fraktionierte über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne. Ausb. 100.0 g (49%) zweifach destilliertes *Bis-[N-methyl-acetamino]-dimethyl-silan*; Sdp.₁₁ ca. 115–118°. Das Produkt wurde nicht analysenrein dargestellt; sein IR-Spektrum stimmt praktisch mit dem von *N*-Trimethylsilyl-*N*-methyl-acetamid überein. Sein NMR-Spektrum²⁹⁾ zeigt drei Singulets von gleicher Intensität bei τ 9.63, 8.02 und 7.18 (Dimethylsilyl-, Acetyl- und *N*-Methyl-Gruppe).

b) *Bis-[1-äthyliden-propyloxy]-dimethyl-silan (15)*: 39.60 g (0.196 Mol) *Bis-[N-methyl-acetamino]-dimethyl-silan* und 36.0 g (0.418 Mol) *Diäthylketon* wurden mit 160 mg *Natrium-trimethylsilanolat* gerührt (Selbsterwärmung). Nach Erkalten wurde über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne destilliert und die bei 78–90°/11 Torr übergegangene Fraktion nach Zugabe von 100 ccm *n*-Hexan viermal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die organische Phase engte man nach Trocknen über Na₂SO₄ bei 40° i. Vak. ein. Die fraktionierte Destillation des Rückstandes (31.73 g) über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne erbrachte 27.30 g (61%) **15**. Sdp.₁₁ 87–89°; n_D^{20} 1.4403. IR- und NMR-Spektrum von **15** sind nahezu deckungsgleich mit den Spektren von 3-Trimethylsilyloxy-penten-(2) (**11**).

²⁹⁾ Lösung in CCl₄; Varian A-60 A.