

Willi Kantlehner, Wolfgang Kugel<sup>1)</sup> und Hellmut Bredeck

Orthoamide, XXII<sup>2)</sup>

## Darstellung und Reaktionen von *O,N*-Bis-trimethylsilyl-formamid

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

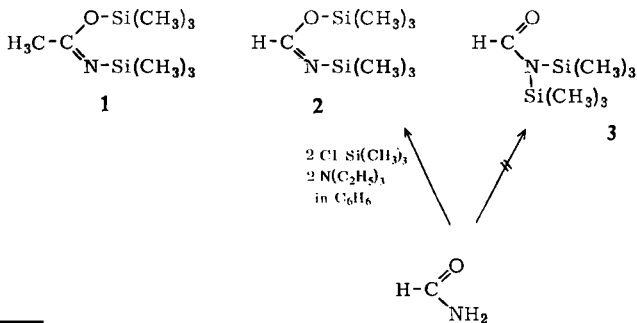
(Eingegangen am 29. Februar 1972)

Aus Formamid und Trimethylchlorosilan entsteht Bis-trimethylsilyl-formamid (**2**). **2** bildet mit enolisierbaren CH<sub>2</sub>-aktiven Verbindungen (**6–9**) silylierte Enoläther (**13–16**) und *N*-Trimethylsilyl-formamid (**20**), mit nicht enolisierbaren CH<sub>2</sub>-aktiven Verbindungen (**10–12**) Aminomethylen-Verbindungen (**17–19**) und Hexamethylsiloxan (**21**).

Orthoamides, XXII<sup>2)</sup>

### Synthesis and Reactions of *O,N*-Bis(trimethylsilyl)formamide

Formamide reacts with trimethylchlorosilane to give bis(trimethylsilyl)formamide (**2**). Reaction of **2** with enolisable CH<sub>2</sub>-active compounds (**6–9**) results in trimethylsilyl ethers (**13–16**) and *N*-(trimethylsilyl)formamide (**20**), whereas reaction of **2** with non enolisable CH<sub>2</sub>-active compounds (**10–12**) affords aminomethylene compounds (**17–19**) and hexamethylsiloxane (**21**).



<sup>1)</sup> W. Kugel, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart 1971.

<sup>2)</sup> XXI. Mitteil.: W. Kantlehner und P. Speh, Chem. Ber. 105, 1340 (1972).



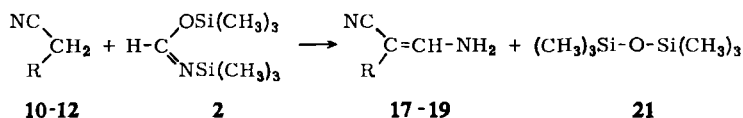
Tab. 1. IR-Spektren von 2, 4, 5c und 5d

Bis-trimethylsilylformamid (2)	<i>N,N'</i> -Bis-trimethylsilyloximidsäurebis-trimethylsilylester (4) (nach l. c. <sup>7)</sup> )	<i>N</i> -Trimethylsilyltrimethylacetimid-säure-trimethylsilylester (5c) (nach l. c. <sup>7)</sup> )	<i>N</i> -Trimethylsilylcarbimidsäuremethylester-trimethylsilylester (5d) (nach l. c. <sup>7)</sup> )
2960 m 2900 s	2960 m 2900 s	2960 st 2900 m 2870 s 1725 s	2960 m 2900 s
1660 st	1720 m 1685 st	1485 m	1697 st
1440 m 1410 s	1450 s 1405 s	1458 s 1393 s 1365 ss 1359 s	1438 m 1405 s
1255 st	1275 m, Sch 1250 st	1258 m, Sch 1252 st 1238 s, Sch	1272 st, Sch 1250 st
1050 st	1150 st 1055 s 910 s	1140 st 1030 m 980 s 863 st	1090 m 1010 st 898 st 850 st
845 sst	845 sst 789 s	841 sst	830 st, Sch 791 m
760 m 690 s	758 m 696 s	760 m 688 s 638 m	761 m 688 m 643 m

CH<sub>2</sub>-aktive Verbindung zur Enolisierung befähigt ist (6–9) oder nicht (10–12). Im ersteren Fall isolierten wir *O*-silylierte Enolderivate (13–16) und *N*-Trimethylsilylformamid (20).

Im Falle der Umsetzung 6 → 13 können die Reaktionsprodukte infolge ähnlicher Siedepunkte destillativ nicht getrennt werden. Aus diesem Grund setzten wir 2 Mol 6 mit 1 Mol 2 um, die hierbei entstehenden Produkte 13 und Formamid – aus dem Bis-trimethylsilylformamid (2) werden beide Trimethylsilyl-Gruppen abgespalten – bilden 2 Phasen und können im Scheidetrichter getrennt werden.

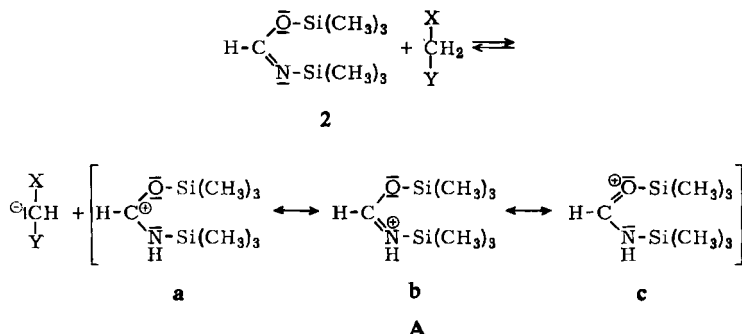
Bei nicht zur Enolisierung befähigten CH<sub>2</sub>-aktiven Verbindungen (10–12) erhielten wir Aminomethylen-Verbindungen (17–19) und Hexamethylsiloxan (21), z. B.



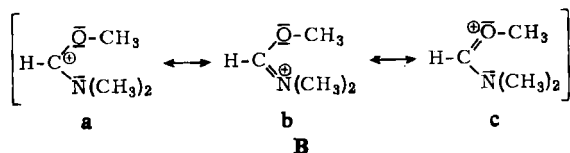
	R	
10	CN	17
11	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	18
12	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	19

Für die Bildung der Reaktionsprodukte schlagen wir folgenden Mechanismus vor:

Primär protoniert die Kohlenstoffsäure das silylierte Formamid **2** unter Bildung eines ambidenten Kations **A**, das entweder in kinetisch oder thermodynamisch gelenkter Reaktion mit dem aus der Kohlenstoffsäure entstandenen Anion reagieren kann<sup>8)</sup>.

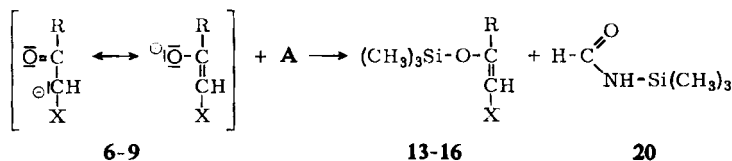


Das ambidente Kation **A** ist ein silyliertes Analogon des bei der Reaktion von *N,N*-Dialkylformamid-acetalen mit Kohlenstoffsäuren auftretenden ambidenten Kations **B**<sup>9-11)</sup>, z. B.



Allerdings ist **B** wesentlich stabiler als **A**, da die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs und Stickstoffs in **A** infolge  $p_\pi-d_\pi$ -Wechselwirkung mit den Siliciumatomen der Trimethylsilylgruppen beansprucht sind. Daher werden die Grenzstrukturen **Bb** und **Bc** wesentlich mehr Gewicht besitzen als die Grenzstrukturen **Ab** und **Ac**.

Ist die Kohlenstoffsäure zur Enolisierung, also zur Bildung eines mesomeriestabilisierten ambidenten Anions befähigt (z. B. bei **6**–**9**), so erfolgt in thermodynamisch gesteuerter Reaktion die Silylierung des Anions am Sauerstoff unter Bildung eines *O*-silylierten Enolderivates (z. B. **13**–**16**) und *N*-Trimethylsilyl-formamid (**20**).



6-9

13-16

20

	R	X	
<b>6</b>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>13</b>
<b>7</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>14</b>
<b>8</b>	CH <sub>3</sub> OCOCH <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<b>15</b>
<b>9</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COCH <sub>3</sub>	<b>16</b>

<sup>8)</sup> S. Hünig, Angew. Chem. **76**, 400 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 548 (1964).

<sup>9)</sup> H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. **641**, 1 (1961).

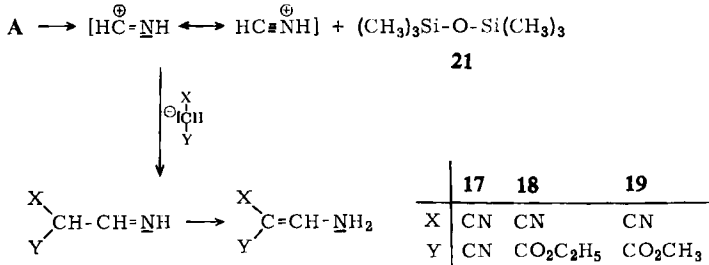
<sup>10)</sup> G. Simchen, H. Hoffmann und H. Bredereck, Chem. Ber. **101**, 51 (1968).

<sup>11)</sup> R. H. De Wolfe, Organic Chemistry, Carboxylic Ortho Acid Derivatives, S. 490, Academic Press, New York und London 1969.

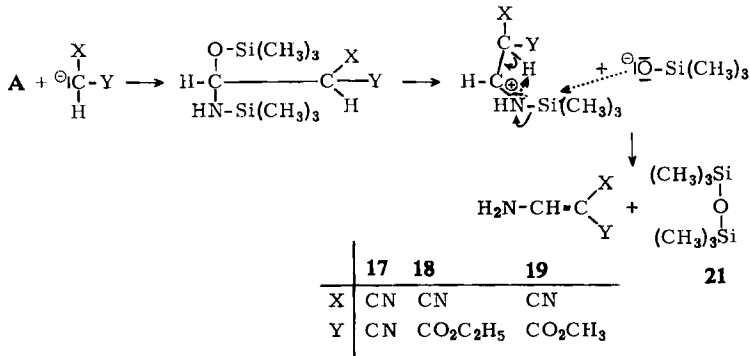
Ist hingegen die Kohlenstoffsäure nicht zur Enolisierung und damit zur Aufnahme einer Trimethylsilylgruppe befähigt, (z. B. bei 10–12), so sind zwei verschiedene Reaktionsmechanismen denkbar:

1. Das Kation **A** zerfällt in Hexamethylsiloxan (**21**) und ein Imonium-Ion, das sich mit dem Anion der Kohlenstoffsäure zu einer Iminomethyl-Verbindung vereinigt, aus der dann die stabilere tautomere Aminomethylen-Verbindung (z. B. 17–19) entsteht.

Es ist bekannt, daß auch die nicht protonierten *O,N*-bis-silylierten Säureamide beim Erhitzen in Nitrile und Hexamethylsiloxan zerfallen <sup>7)</sup>.



2. Das ambidente Kation **A** vereinigt sich mit dem Anion der Kohlenstoffsäure im Sinne einer Ionenassoziation zu einem Addukt. Dieses dissoziiert in ein Kation und das Trimethylsilylat-Anion, welches die Trimethylsilylgruppe vom Amidstickstoff des gebildeten Kations ablöst unter Bildung von Hexamethylsiloxan (**21**). Gleichzeitig wird das tertiäre Wasserstoffatom der Kohlenstoffsäure auf den Amidstickstoff übertragen, wobei die Aminomethylen-Verbindung (z. B. 17–19) entsteht.



### Beschreibung der Versuche

*O,N*-Bis-trimethylsilyl-formamid (**2**): Zu 45.0 g (1.0 Mol) frisch dest. Formamid, 222.2 g (2.2 Mol) absol. Triäthylamin und 400 ccm absol. Benzol läßt man bei Raumtemp. unter starkem Rühren innerhalb von 2 Std. 217.5 g (2.0 Mol) frisch dest. Trimethylchlorosilan tropfen, erhitzt unter weiterem Rühren 1 Stde. auf 80–90°, läßt erkalten, saugt unter Feuchtigkeitsschluß das Triäthylammoniumchlorid ab, wäscht es zweimal mit je 100 ccm absol. Benzol aus und vereinigt die Waschflüssigkeit mit dem Filtrat. Nach Abdestillieren des Ben-

Tab. 2. Umsetzungen von *O,N*-Bis-trimethylsilyl-formamid (2) mit Kohlenstoffsäuren

Kohlenstoff- säure	Reaktions- produkt	% Ausb.	Sdp./Torr (Schmp.)	$n_D^{20}$ $n_D^{25}$	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
Acetessigsäure-äthyl- ester (6)	3-Trimethylsilyloxy- crotonsäure- äthylester (13)	67	82–84°/13 76–78°/712	$n_D^{20}$ 1.4395 $n_D^{25}$ 1.439312	—	Ber. — — — Gef. — — —
Benzoylessigsäure- äthylester (7)	$\beta$ -Trimethylsilyloxy- zimtsäure- äthylester (14)	79	103.5–105°/0.02	1.5291	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> Si (264.4)	Ber. 63.60 7.63 — Gef. 64.03 7.61 —
Acetondicarbon säure- dimethylester (8)	3-Trimethylsilyloxy- 4-methoxy- carbonyl-croton- säure-methylester (15)	75	129°/12	1.4549	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> Si (246.3)	Ber. 48.77 7.37 — Gef. 48.79 7.59 —
Benzoylacetone (9)	1-Trimethylsilyloxy- 1-phenyl-buten-(1)- on-(3) (16)	80	110–111°/0.2	1.5355	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Si (234.4)	Ber. 66.61 7.74 — Gef. 66.48 7.52 —
Malodinitril (10)	1-Amino-2,2-dicyan- äthylen (17)	60	(137°) (146°)13	—	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> (93.1)	Ber. 51.61 3.25 45.15 Gef. 51.53 3.12 45.24
Cyanessigsäure-äthyl- ester (11)	3-Amino-2-cyan- acrylsäure- äthylester (18)	63	(135°) (130°)14	—	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (140.1)	Ber. 51.42 5.75 19.99 Gef. 51.05 5.80 19.82
Cyanessigsäure- methylester (12)	3-Amino-2-cyan- acrylsäure- methylester (19)	65	(135°) (134–135°)15	—	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (126.1)	Ber. 47.62 4.80 22.22 Gef. 47.42 4.97 22.23

12) R. West, J. org. Chemistry **23**, 1552 (1958).13) O. Diels, H. Gärtner und R. Kaack, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3443 (1922).14) DeBolemon, Bull. Soc. chim. France **25**, 41 (1901).15) A. Kreuzberger und C. Grundmann, J. org. Chemistry **26**, 1121 (1961).

zols aus dem Filtrat wird der Rückstand i. Vak. destilliert und an einer 30-cm-Vigreux-Kolonie fraktioniert. Ausb. 134.2 g (71%), Sdp.<sub>13</sub> 54–55°,  $n_D^{20}$  1.4381, Lit.<sup>3)</sup>: Sdp.<sub>35</sub> 71–73°,  $n_D^{20}$  1.4395.

*Umsetzungen von O.N-Bis-trimethylsilyl-formamid (2) mit Kohlenstoffsäuren*

*3-Trimethylsilyloxy-crotonsäure-äthylester (13)*: Zu 10.4 g (0.08 Mol) *Acetessigsäure-äthylester (6)* läßt man unter Rühren bei Raumtemp. 7.6 g (0.04 Mol) **2** tropfen, rührt 1 Stde. bei 70°, läßt erkalten, trennt die obere flüssige Phase im Scheidetrichter ab und fraktioniert. Ausb. 10.8 g.

*Allgemeines zur Darstellung der Verbindungen 14–16*: Zu der *Kohlenstoffsäure* läßt man **2** (Molverhältnis 1:1) bei Raumtemp. unter Rühren tropfen, erhitzt anschließend 1 Stde. unter Rühren auf 70–80° und fraktioniert das Reaktionsgemisch an einer 15 cm langen Spiegelkolonne.

*$\beta$ -Trimethylsilyloxy-zimtsäure-äthylester (14)*: Aus 7.6 g (0.04 Mol) **2** und 7.7 g (0.04 Mol) destilliertem *Benzoylessigsäure-äthylester (7)* erhält man zunächst 2.4 g (51%) *N-Trimethylsilyl-formamid (20)* bei Sdp.<sub>13</sub> 76–78°,  $n_D^{20}$  1.4345.

C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>NOSi (117.2) Ber. C 40.99 H 9.46 N 11.95 Gef. C 41.33 H 9.05 N 12.04 und anschließend 8.3 g **14**.

*3-Trimethylsilyloxy-4-methoxycarbonyl-crotonsäure-methylester (15)*: Aus 7.6 g (0.04 Mol) **2** und 6.0 g (0.04 Mol) destilliertem *Acetondicarbonsäure-dimethylester (8)* erhält man 2.9 g (62%) **20** bei Sdp.<sub>13</sub> 76–78° und anschließend 7.4 g **15**.

*1-Trimethylsilyloxy-1-phenyl-buten-(1)-on-(3) (16)*: Aus 7.6 g (0.04 Mol) **2** und 6.5 g (0.04 Mol) destilliertem *Benzoylacetone (9)* erhält man 2.1 g (45%) **20** bei Sdp.<sub>13</sub> 76–78° und anschließend 7.5 g **16**.

*Allgemeines zur Darstellung der Verbindungen 17–19*: Die Umsetzung mit *Malodinitril* erfolgt in wenig Äther als Lösungsmittel. Zu der *Kohlenstoffsäure* läßt man **2** (Molverhältnis 1:1) bei Raumtemp. unter Rühren zutropfen, erhitzt anschließend unter Rühren 1 Stde. auf 80°, saugt nach Abkühlen die ausgeschiedenen Reaktionsprodukte von dem ebenfalls entstandenen *Hexamethylsiloxan (21)* ab und kristallisiert um.

*1-Amino-2,2-dicyan-äthylen (17)*: Aus 7.6 g (0.04 Mol) **2** und 2.8 g (0.04 Mol) *Malodinitril (10)* in 1.5 ccm absol. Äther erhält man 3.5 g Rohprodukt, das in 2 ccm Methanol in der Hitze gelöst wird. Nach dem Abkühlen gibt man tropfenweise ca. 2 ccm Wasser bis zur beginnenden Kristallisation zu, kühlt langsam auf –15° ab und saugt die ausgefallenen Kristalle von **17** ab, Ausb. 2.2 g.

*3-Amino-2-cyan-acrylsäure-äthylester (18)*: Aus 7.6 g (0.04 Mol) **2** und 4.5 g (0.04 Mol) *Cyanessigsäure-äthylester (11)* erhält man 5.1 g Rohprodukt, das zweimal aus 5 bzw. 4 ccm Aceton umkristallisiert wird, Ausb. 3.6 g **18**.

*3-Amino-2-cyan-acrylsäure-methylester (19)*: Aus 7.6 g (0.04 Mol) **2** und 4.0 g (0.04 Mol) *Cyanessigsäure-methylester (12)* erhält man nach Umkristallisieren des Rohproduktes aus Aceton 3.3 g **19**.

*Nachweis der Bildung von Hexamethylsiloxan (21)*: **21** erhält man nach Abfiltrieren der Verbindungen **17**, **18** bzw. **19** und Destillieren der Mutterlauge. Sdp.<sub>760</sub> 99°,  $n_D^{20}$  1.3777, Lit.<sup>16)</sup>: Sdp.<sub>760</sub> 99.5–100.6°,  $n_D^{20}$  1.3774.

<sup>16)</sup> R. O. Sauer, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1707 (1944).