

Über die Si—N-Bindung. II¹⁾

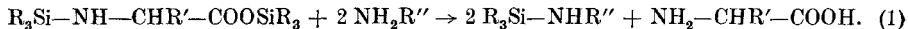
Die Aminolyse von Acyloxysilanen. I

Von KLAUS RÜHLMANN

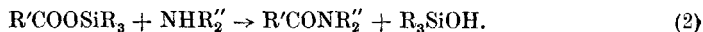
Inhaltsübersicht

Es wird gezeigt, daß die Aminolyse der N-Trimethylsilyl-aminosäure-trimethylsilylester eine Gleichgewichtsreaktion ist, die zu freien Aminosäuren und Aminosilanen führt. Wird das Gleichgewicht der Reaktion durch Abdestillieren des Amins gestört, lassen sich in Umkehr der Aminolyse Aminosäuren mit Trialkylsilylaminen silylieren. Säureamide werden beim Umsatz der silylierten Aminosäuren mit Aminen nicht gebildet.

Die Solvolyse der in der ersten Mitteilung beschriebenen N-Trimethylsilyl-aminosäure-trimethylsilylester mit Wasser oder Alkoholen führte zu den freien Aminosäuren neben Hexamethyldisiloxan oder Trimethylalkoxysilanen. In Analogie dazu entstanden bei der Aminolyse mit primären Aminen Aminosilane neben den freien Aminosäuren.



Das Ergebnis dieser Reaktionen überraschte, da in allen bisher bekannten Fällen Acyloxysilane mit Aminen unter Bildung von Silanolen und Säureamiden reagierten.



So gewannen FRIEDEL und LADENBURG²⁾ bei der Reaktion von Tetraacetoxysilan mit Ammoniak und MACKENZIE und SCHOFFMAN³⁾ beim Umsatz von Alkyltriacetoxysilanen mit wasserfreiem Ammoniak Acetamid, und JURJEV und BELJAKOWA⁴⁾ stellten ganz allgemein Säureamide durch die Einwirkung von primären und sekundären Aminen auf Acyloxysilane her.

Zur Klärung dieser Widersprüche wurde an einem möglichst umfassenden Versuchsmaterial die Aminolyse verschiedener Acyloxysilane mit Ammoniak, primären und sekundären Aminen untersucht. Im er-

¹⁾ I. Mitt.: K. RÜHLMANN, J. prakt. Chem. [4] 9, 86 (1959).

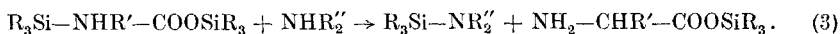
²⁾ C. FRIEDEL u. A. LADENBURG, Liebigs Ann. Chem. 145, 174 (1868).

³⁾ CH. A. MACKENZIE u. M. SCHOFFMAN, US-P. 2 623 832 (1952), C. A. 1953, 11804.

⁴⁾ JU. K. JURJEV u. S. W. BELJAKOWA, J. allg. Chem. UdSSR 28 (90), 3 (1958).

sten Teil dieser Arbeiten soll nun der Umsatz der N-Trimethylsilyl-aminosäure-trimethylsilylester mit primären und sekundären Aminen beschrieben werden.

Mit primären Aminen wurden die Derivate des Glycins und Alanins weitgehend aminolysiert. Die Silylderivate der Aminosäuren mit höherem Molekulargewicht hingegen wurden mit primären Aminen nur teilweise gespalten. Sekundäre Amine wirkten unter den gewählten Bedingungen auf die N-Trimethylsilyl-aminosäure-trimethylsilylester überhaupt nicht ein. Die Bildung von Säureamiden konnte in keinem Fall bemerkt werden. Versuche, die N-Trimethylsilyl-aminosäure-trimethylsilylester mit nur einem Mol Amin entsprechend Gl. (3) in Aminosäure-trimethylsilylester umzuwandeln, schlugen fehl.



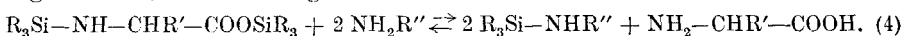
Die Reaktion verlief auch hier entsprechend Gl. (1) unter Bildung der freien Aminosäure, während der Rest der silylierten Aminosäure unangegriffen blieb. Die Ergebnisse der Aminolyse wurden in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Die Aminolyse der N-Trimethylsilyl-aminosäure-trimethylsilylester

Silylaminosäure-silylester	Ausbeute an freier Aminosäure beim Umsatz mit:			
	n-Butylamin	Cyclohexylamin	Anilin	Diäthylamin
N-Trimethylsilyl-aminoessigsäure-trimethylsilylester	80%	67%	59%	kein Umsatz
N-Trimethylsilyl-alanin-trimethylsilylester	62%	39%	kein Umsatz	kein Umsatz
N-Trimethylsilyl-isoleucin-trimethylsilylester	45%	20%	kein Umsatz	kein Umsatz
N-Trimethylsilyl-phenylalanin-trimethylsilylester	40%	kein Umsatz	kein Umsatz	kein Umsatz
N-Trimethylsilyl- ϵ -aminocaproinsäure-trimethylsilylester	38%	kein Umsatz	kein Umsatz	kein Umsatz

Da bei vielen Versuchen nur unvollständige Umsätze erzielt wurden, lag es nahe, hier Gleichgewichtsverhältnisse zu vermuten.



In der Tat konnte die Einstellung des Gleichgewichtszustandes entsprechend Gl. (4) von beiden Seiten her erreicht werden. Bei den Versuchen wurden jeweils 0,2 Mol Amin und 0,1 Mol N-Trimethylsilyl-aminosäure-trimethylsilylester oder 0,2 Mol N-Trimethylsilylamin und 0,1 Mol Aminosäure bei 60° im Wasserbad zwei Stunden gerührt. Die

Zeit reichte bei den Ansätzen mit Trimethylsilyl-diäthylamin zur Einstellung des Gleichgewichtes nicht völlig aus. Die in Tab. 2 zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen, daß mit wachsendem Molekulargewicht der Aminosäure und mit Erhöhung der Zahl der Alkylgruppen am N-Atom des Amins das Gleichgewicht zugunsten der Silylamino-säuresilylester verschoben wird.

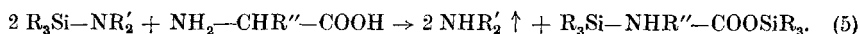
Tabelle 2
Synthese und Aminolyse der N-Trimethylsilyl-aminosäure-trimethylsilylester

Aminosäure	n-Butylamin		Diäthylamin	
	A	B	A	B
Glycin	19%	21%	73%	100%
Alanin	34%	38%	78%	100%
Isoleucin . . .	56%	53%	79%	100%
Phenylalanin .	59%	60%	75%	100%

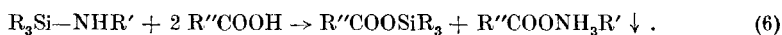
A Ausbeute an N-Trimethylsilyl-aminosäure-trimethylsilylestern, ausgehend von Aminosäuren und Trimethylsilyl-aminen

B Ausbeute an N-Trimethylsilyl-aminosäure-trimethylsilylestern, ausgehend von N-Trimethylsilyl-aminosäure-trimethylsilylestern und Aminen

Die Erkenntnis, daß es sich bei der Aminolyse der N-Trimethylsilyl-aminosäure-trimethylsilylester um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ließ eine neue Darstellungsweise für die silylierten Aminosäuren möglich erscheinen⁵⁾. Tatsächlich können Aminosäuren mit Trialkylsilylaminen besonders leicht und nahezu quantitativ in ihre Trialkylsilylderivate übergeführt werden, wenn das Gleichgewicht durch Abdestillieren des Amins laufend gestört wird.



Die Reaktion verläuft dann in ganz ähnlicher Weise wie die von MINER und Mitarbeitern⁶⁾ beschriebene Spaltung der Aminosilane durch Säuren, nur wird das Amin bei diesen Versuchen nicht durch Abdestillieren aus dem Gleichgewicht entfernt, sondern durch Ausfällen mit einem zweiten Äquivalent Säure als Ammoniumsalz.



⁵⁾ Vgl. L. BIRKOFER u. A. RITTER, Ang. Chem. **72**, 372 (1959).

⁶⁾ C. S. MINER, L. A. BRYAN, R. P. HOLYSZ u. J. W. PEDLOW, Ind. Engng. Chem. ind. Edit. **39**, 1368 (1947).

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Reaktionen wurden in einer Atmosphäre von trockenem gereinigtem Stickstoff vorgenommen.

Die Ausbeuten der Aminolyseversuche wurden auf eingesetzten Silylaminoessigsäuresilylester berechnet.

I. Darstellung der N-Trimethylsilyl-aminosäure-trimethylsilylester¹⁾

In 100 ml wasserfreies Benzol wurde $\frac{1}{10}$ Mol Cu-Salz der Aminosäure eingetragen, $\frac{2}{5}$ Mol Triäthylamin zugesetzt und unter Rühren $\frac{2}{5}$ Mol Trimethylchlorsilan zugetropft. Das sich erwärmende Gemisch wurde bei Zimmertemperatur noch 2 Stunden gerührt, filtriert und die klare Lösung destilliert.

II. Darstellung der Aminosilane

In 400–500 ml Äther wurden 1 Mol Amin und 1 Mol Triäthylamin gelöst und unter Rühren und Kühlen 1 Mol Trimethylchlorsilan zugetropft. Nach einstündigem Rühren wurde filtriert und die klare Lösung destilliert.

Trimethylsilyl-n-butylamin

$C_7H_{19}NSi$ (145,29) ber.:	C 57,86	H 13,18	N 9,64	Si 19,31
gef.:	57,73	13,22	9,89	19,15

Kp₂₉ 46° n_D²⁰ 1,4103 d₄²⁰ 0,7616.

Trimethylsilyl-n-cyclohexylamin

$C_9H_{21}NSi$ (171,33) ber.:	C 63,09	H 12,36	N 8,18	Si 16,38
gef.:	62,90	12,25	8,48	16,29

Kp₃ 47° n_D²⁰ 1,4453 d₄²⁰ 0,8384.

Trimethylsilyl-anilin

$C_9H_{15}NSi$ (165,28) ber.:	C 65,40	H 9,15	N 8,48	Si 16,98
gef.:	65,18	9,31	8,51	16,79

Kp_{1,8} 62° n_D²⁰ 1,5213 d₄²⁰ 0,9308.

Trimethylsilyl-diäthylamin

$C_7H_{19}NSi$ (145,29) ber.:	C 57,86	H 13,18	N 9,64	Si 19,31
gef.:	57,98	13,07	9,77	19,21

Kp₂₆ 33° n_D²⁰ 1,4112 d₄²⁰ 0,7627.

III. Aminolyse des N-Trimethylsilyl-aminoessigsäure-trimethylsilylesters (I)

Mit n-Butylamin

a) 21,9 g (0,1 Mol) I wurden mit 7,3 g (0,1 Mol) n-Butylamin unter Rühren versetzt. Nach kurzer Zeit fielen 3,1 g (41%) Glycin aus. Die Destillation des Filtrats ergab 11,5 g (40%) n-Butylamino-trimethylsilan und 12 g (55%) I.

b) 21,9 g (0,1 Mol) I wurden mit 14,6 g (0,2 Mol) n-Butylamin unter Rühren versetzt. 6,0 g (80%) Glycin konnten abfiltriert werden. Bei der Destillation wurden 23 g (79%) n-Butylamino-trimethylsilan neben wenig Hexamethyldisiloxan und 4,2 g (19%) I isoliert.

Mit Cyclohexylamin

21,9 g (0,1 Mol) I wurden mit 19,8 g (0,2 Mol) Cyclohexylamin 2 Stunden gerührt. 5 g (67%) Glycin fielen aus. Durch Destillation konnten 21,5 g (63%) Trimethylsilyl-cyclohexylamin neben 6,8 g (31 %) I erhalten werden.

Mit Anilin

21,9 g (0,1 Mol) I wurden mit 18,6 g (0,2 Mol) Anilin unter Rühren versetzt. Nach etwa 10 Minuten begann die Aminosäure auszufallen. Nach 2stündigem Rühren wurde abgebrochen. Es waren 4,4 g (59%) Glycin ausgefallen. Durch Destillation wurden 20 g (60%) Trimethylsilyl-anilin und 8,6 g (39 %) I gewonnen. Im Vorlauf war Anilin und Hexamethyldisiloxan enthalten.

Mit Diäthylamin

21,9 g (0,1 Mol) I wurden mit 14,6 g (0,2 Mol) Diäthylamin 2 Stunden gerührt, ohne daß eine Reaktion eintrat. Beide Reaktionspartner konnten zurückgewonnen werden.

IV. Aminolyse des N-Trimethylsilyl-alanin-trimethylsilylesters (II)

Mit n-Butylamin

23,3 g (0,1 Mol) II wurden mit 14,6 g (0,2 Mol) n-Butylamin 2 Stunden gerührt. Dabei fielen 5,5 g (62%) Alanin aus. Durch Destillation konnten 8,5 g (36%) II zurückgewonnen werden. 17,5 g (60%) Trimethylsilyl-n-butylamin waren entstanden.

Mit Cyclohexylamin

23,3 g (0,1 Mol) II wurden mit 19,8 g (0,2 Mol) Cyclohexylamin 2 Stunden gerührt. Danach konnten 3,5 g (39%) Alanin abfiltriert werden. Die Destillation ergab 14 g (41%) Trimethylsilyl-cyclohexylamin und 13,5 g (58%) II zurück.

Mit Anilin und mit Diäthylamin konnte bei 2stündigem Rühren kein Umsatz erzielt werden.

V. Aminolyse des N-Trimethylsilyl-isoleucin-trimethylsilylesters (III)

Mit n-Butylamin

27,5 g (0,1 Mol) III wurden mit 14,6 g (0,2 Mol) n-Butylamin 2 Stunden gerührt. Es fielen dabei 5,9 g (45%) Isoleucin aus. Durch Destillation wurden 12,5 g (43%) Trimethylsilyl-n-butylamin neben 15 g (54%) III gewonnen.

Mit Cyclohexylamin

13,8 g (0,05 Mol) III wurden mit 9,9 g (0,1 Mol) Cyclohexylamin 2 Stunden gerührt. 1,3 g (20%) Isoleucin konnten abfiltriert werden. Die Destillation des Filtrats lieferte 3,0 g (18%) Trimethylsilyl-cyclohexylamin und 10,7 g (78%) III.

Mit Anilin und mit Diäthylamin konnte bei 2stündigem Rühren kein Umsatz erzielt werden.

VI. Aminolyse des N-Trimethylsilyl-phenylalanin-trimethylsilylesters (IV)

Mit n-Butylamin

15,5 g (0,05 Mol) IV wurden mit 7,3 g (0,1 Mol) n-Butylamin 2 Stunden gerührt. 3,3 g (40%) Phenylalanin konnten abfiltriert, 5,5 g (38%) Trimethylsilyl-n-butylamin und 9 g (58%) IV durch Destillation gewonnen werden.

Mit Cyclohexylamin, mit Anilin und mit Diäthylamin konnte bei 2stündigem Rühren kein Umsatz erzielt werden.

VII. Aminolyse des N-Trimethylsilyl- ϵ -aminocaprinsäure-trimethylsilylesters (V)

Mit n-Butylamin

13,8 g (0,05 Mol) V wurden mit 7,3 g (0,1 Mol) n-Butylamin 2 Stunden gerührt. 2,5 g (38%) ϵ -Aminocaprinsäure wurden abfiltriert, 5,5 g (38%) Trimethylsilyl-n-butylamin und 8,1 g (59%) V wurden destillativ gewonnen.

Mit Cyclohexylamin, mit Anilin und mit Diäthylamin konnte bei 2stündigem Rühren kein Umsatz erzielt werden.

VIII. Silylierung von Aminosäuren mit Trimethylsilyl-aminen

a) Untersuchungen des Gleichgewichtes

In den Ansätzen A wurden jeweils 0,2 Mol Trimethylsilyl-amin und 0,1 Mol Aminosäure, in den Ansätzen B jeweils 0,2 Mol Amin und 0,1 Mol Trimethylsilyl-aminosäure-trimethylsilylester 2 Stunden in einem 60° warmem Wasserbad gerührt. Dann wurde von der nicht umgesetzten oder ausgeschiedenen Aminosäure abfiltriert und im Vakuum destilliert. Die Ausbeuten an Trimethylsilyl-aminosäure-trimethylsilylestern sind in Tab. 2 angegeben.

b) Darstellung von N-Trimethylsilyl-aminosäure-trimethylsilylestern

0,1 Mol Aminosäure wurde mit 0,2 Mol Trimethylsilyl-n-butylamin oder Trimethylsilyl-diäthylamin erhitzt. Der Reaktionskolben war mit einem auf 100° geheizten Steigrohr, an das sich eine Destillationsapparatur anschloß, versehen. Auf diese Weise wurden die Amine aus dem Gleichgewicht entfernt und Ausbeuten zwischen 90 und 100% an Trimethylsilyl-aminosäure-trimethylsilylestern erzielt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. LANGENBECK, danke ich recht herzlich für die stete Förderung dieser Arbeit.

Halle (Saale), Justus-von-Liebig-Institute der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Organische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. August 1959.