

Über die Si-N-Bindung. VIII<sup>1)</sup>

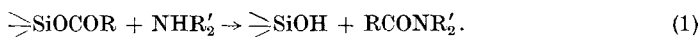
## Die Aminolyse von Acyloxysilanen. II<sup>2)</sup>

Von KLAUS RÜHLMANN

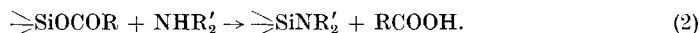
### Inhaltsübersicht

Aus Acyloxysilanen und Aminen entstehen bei niedrigen Temperaturen Aminosilane und freie Säuren, bei höheren Temperaturen jedoch Silanole und Säureamide. In Umkehr der Aminolysereaktion lassen sich Säuren mit Aminosilanen silylieren.

Die Aminolyse der Tri- und Tetraacyloxysilane führte in allen bisher bekannten Fällen<sup>3)</sup> zur Bildung von Säureamiden und Silanolen.

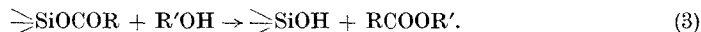


Bei der Aminolyse der N-Trimethylsilyl-aminosäure-trimethylsilyl-ester jedoch entstanden freie Säuren neben Aminosilanen<sup>2)</sup>.



Zur Abgrenzung der Bereiche für beide Reaktionen wurden Aminolyseversuche mit einer Reihe von Acyloxysilanen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Der Beschreibung dieser Versuche soll ein kurzer Überblick über die Alkohololyse der Acyloxysilane vorangestellt werden, da bei dieser Reaktion offenbar ähnliche Verhältnisse vorliegen.

So hatten FRIEDEL und LADENBURG<sup>3a)</sup> festgestellt, daß das Tetraacetoxysilan mit Alkoholen unter Bildung von Estern und Kieselsäure reagiert.



PETROW und Mitarbeiter<sup>4)</sup> erhielten in der gleichen Weise aus Phenolen und Acyloxysilanen die Phenolester der Säuren und Siloxane.

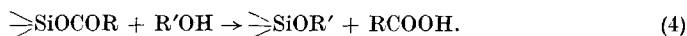
<sup>1)</sup> VII. Mitt.: K. RÜHLMANN, Chem. Ber. **94**, 2311 (1961)

<sup>2)</sup> I. Mitt.: K. RÜHLMANN, J. prakt. Chem. [4] **9**, 315 (1959).

<sup>3)</sup> a) C. FRIEDEL u. A. LADENBURG, Liebigs Ann. Chem. **145**, 174 (1868); b) CH. A. MACKENZIE u. M. SCHOFFMAN, US-P. 2623832 (1952); ref.: C. A. **1953**, 11804; c) Ju. K. JURJEW u. S. W. BELJAKOWA, J. allg. Chem. UdSSR **28**, 3 (1958); d) L. MALATESTA, Gazz. chim. ital. **78**, 753 (1948).

<sup>4)</sup> K. D. PETROW u. M. I. ITKINA, J. allg. Chem. UdSSR **17**, 220 (1947); K. D. PETROW, J. allg. Chem. UdSSR **17**, 1099 (1947).

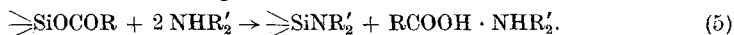
Dagegen wurden von MALATESTA<sup>5)</sup>, von ANDRIANOW<sup>6)</sup> und von JURJEW<sup>7)</sup> bei der Umsetzung von Acyloxysilanen mit Alkoholen Alkoxy-silane und freie Säuren gewonnen.



Eine eingehende Untersuchung durch DOLGOW und Mitarbeiter<sup>8)</sup> ergab, daß die Lage des Gleichgewichtes von Gl. (4) temperaturabhängig ist. Bei tiefen Temperaturen werden Acyloxysilane durch Alkohole unter Bildung von Alkoxy-silanen und freien Säuren solvolysiert. Diese exotherme Reaktion kehrt sich bei höheren Temperaturen um. Gleichzeitig tritt dann Esterbildung entsprechend Gl. (3) ein.

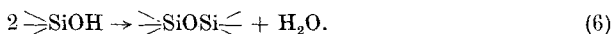
Die eigenen Versuche über die Aminolyse von Acyloxysilanen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Sie zeigen, daß die Aminolyse der Acyloxysilane grundsätzlich analog ihrer Alkohololyse verläuft. Bei niedrigen Temperaturen entstehen freie Säuren und Aminosilane, bei höheren Temperaturen hingegen Silanole und Säureamide.

Die durch Aminolyse bei niedrigen Temperaturen entstandenen freien Säuren bilden jedoch mit dem noch vorhandenen Amin Salze, so daß beim Molverhältnis 1:1 maximal nur 50% des Acyloxysilans umgesetzt werden können. Bei einigen Versuchen wurden deshalb auf 1 Mol Acyloxysilan 2 Mole Amin eingesetzt.

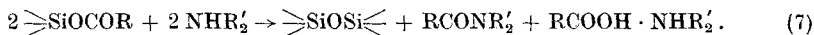


Hierdurch wurde die Ausbeute an Silylaminen erhöht, das Verhältnis der Reaktionsprodukte zueinander jedoch nicht verändert.

Weiterhin konnte festgestellt werden, daß die zu Amiden und Silanolen führende Aminolyse nicht in allen Fällen Gl. (1) entspricht. Bei allen untersuchten Acyloxysilanen traten während der Aminolyse bei mittleren Temperaturen sekundäre Kondensationen der Silanole auf.



Das dabei freiwerdende Wasser hydrolysiert noch vorhandenes Acyloxysilan, so daß die Gesamtreaktion dann entsprechend Gl. (7) verläuft.



<sup>5)</sup> Vgl. 3 d.

<sup>6)</sup> K. A. ANDRIANOW, A. A. SHDANOW u. A. A. BOGDANOWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **94**, 697 (1954); K. A. ANDRIANOW u. W. G. DUBROWINA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **108**, 83 (1956); K. A. ANDRIANOW, A. A. SHDANOW u. A. A. BOGDANOWA, J. allg. Chem. UdSSR **27**, 2073 (1957).

<sup>7)</sup> JU. K. JURJEW u. S. W. BELJAKOWA, J. allg. Chem. UdSSR **28**, 1755 (1958).

<sup>8)</sup> B. N. DOLGOW, W. P. DAWYDOWA u. M. G. WORONKOW, J. allg. Chem. UdSSR **27**, 921 (1957); B. N. DOLGOW, W. P. DAWYDOWA u. M. G. WORONKOW, J. allg. Chem. UdSSR **27**, 1593 (1957).

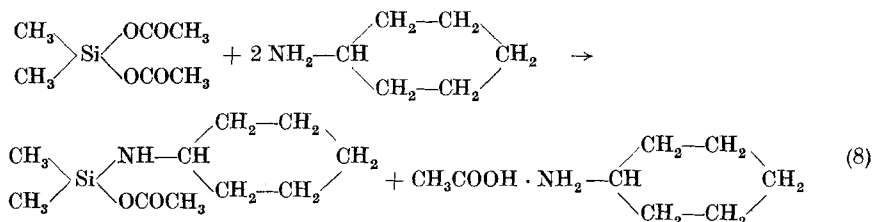
Die Aufarbeitung der Ansätze ergab daher neben den Si-haltigen Kondensationsprodukten maximal 50% Amid und ebensoviel Salz.

Diesem Mechanismus gehorchten sämtliche Reaktionen mit Methyl-acyloxysilanen. Die Aminolysen der Äthyl- und Propyl-acyloxysilane bei höheren Temperaturen führten hingegen fast ausschließlich zu den Amiden<sup>9)</sup>, jedoch entstanden auch hier die Disiloxane. Offenbar verläuft bei den Äthyl- und Propyl-acyloxysilanen bei höheren Temperaturen die Aminolyse rascher als die Kondensation des Silanols zum Disiloxan. Ganz allgemein nimmt ja die Beständigkeit der Silanole mit wachsender Größe der Alkylgruppen am Si-Atom zu<sup>10)</sup>.

Die Lage der Temperaturgrenzen für die Reaktionen (1) und (2) ist ein gewisses Maß für die Reaktionsfähigkeit der Amine und Acyloxysilane. Wie aus Tab. 1 und der Beschreibung der Versuche ersichtlich ist, nimmt die Reaktionsfähigkeit der Acyloxysilane ab mit der Abnahme der Zahl der Acylgruppen (Tetraacetoxyasilan > Trimethylacetoxyasilan), mit der Zunahme der Acidität der Säuren des Acylrestes<sup>11)</sup> (Acetoxyasilane > Benzoxysilane) und mit der Vergrößerung der Alkylreste (Trimethyl-acyloxysilane > Tripropylacyloxysilane). Die Reaktionsfähigkeit der Amine nimmt ab mit der Zunahme der Zahl der Alkylgruppen<sup>2)</sup> (n-Butylamin > Diäthylamin) und mit der Abnahme der Basizität (n-Butylamin > Anilin).

Dabei ist anzunehmen, daß diese Einflüsse auf beide Reaktionen verschieden sind. Eingehendere kinetische Studien über die Reaktionsgeschwindigkeiten und Aktivierungsenergien der beiden Reaktionen sind geplant.

Von besonderem Interesse scheint die Umsetzung des Dimethyldiacetoxyasilans mit Cyclohexylamin bei tiefen Temperaturen. Bei dieser Reaktion entstand der erste Vertreter der Dialkylacyloxyaminosilane, einer bislang noch nicht bekannten Stoffklasse.



<sup>9)</sup> Auch JURJEV u. Mitarb.<sup>3c)</sup> erhielten bei der Aminolyse von Acyloxysilanen in benzolischer Lösung ausschließlich die Amide.

<sup>10)</sup> Vgl. L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSZA u. F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. 68, 2282 (1946).

<sup>11)</sup> Vgl. JU. K. JURJEV, S. W. BELJAKOWA u. W. P. WOLKOW, J. allg. Chem. UdSSR 28, 2372 (1958); JU. K. JURJEV, S. W. BELJAKOWA, P. W. KOSTETZKI u. A. I. PROKOWJEV, J. allg. Chem. UdSSR 29, 2594 (1959).

Tabelle 1

| Acyloxysilan                | Amin*)              | Ausbeute an Ammoniumsalz (S), Silylamin (SA) und Säureamid (A) in %***) |    |    |                       |    |      |             |    |                      |            |    |    |  |  |    |                      |
|-----------------------------|---------------------|---|----|----|-----------------------|----|------|-------------|----|----------------------|------------|----|----|--|--|----|----------------------|
|                             |                     | bei -10°  |    |    | bei Zimmer-temperatur |    |      | bei 100°**) |    |                      | um 150°**) |    |    |  |  |    |                      |
|                             |                     | S   | SA | A  | S                     | SA | A    | S           | SA | A                    | S          | SA | A  |  |  |    |                      |
| Trimethyl-<br>acetoxysilan  | n-Butyl-<br>amin    | a) 25   | 12 | 4  | 53                    |    | 45   |             |    |                      |            |    |    |  |  |    |                      |
|                             |                     | b) 55   | 21 | 18 |                       |    |      |             |    |                      |            |    |    |  |  |    |                      |
|                             | Cyclohexyl-<br>amin |   |    |    | a) 38                 | 20 | 4    | 41          |    | 32                   |            |    |    |  |  |    |                      |
|                             | Anilin              |   |    |    | b) 55                 | 36 | 3    |             |    |                      |            |    |    |  |  |    |                      |
|                             | Diäthylamin         |   |    |    |                       |    |      |             |    | keine Um-<br>setzung |            |    |    |  |  |    |                      |
| Dimethyl-<br>diacetoxysilan | n-Butylamin         |   |    |    | 37                    |    | 41   |             |    |                      |            |    |    |  |  |    |                      |
|                             | Cyclohexyl-<br>amin | 50  | 28 |    | 47                    |    | 40   |             |    |                      |            |    |    |  |  |    |                      |
|                             | Anilin              |   |    |    | 47                    |    | 42   |             |    |                      |            |    |    |  |  |    |                      |
|                             | Diäthylamin         |   |    |    | 35                    |    | 39†) |             |    |                      |            |    |    |  |  |    |                      |
| Methyltri-<br>acetoxysilan  | n-Butylamin         |   |    |    | 38                    |    | 37   |             |    |                      |            |    |    |  |  |    |                      |
|                             | Cyclohexyl-<br>amin |   |    |    | 44                    |    | 42   |             |    |                      |            |    |    |  |  |    |                      |
|                             | Anilin              |   |    |    | 43                    |    | 45   |             |    |                      |            |    |    |  |  |    |                      |
|                             | Diäthylamin         |   |    |    | 49                    |    | 42   |             |    |                      |            |    |    |  |  |    |                      |
| Tetraacet-<br>oxysilan      | n-Butyl-<br>amin    |   |    |    | 45                    |    | 43   |             |    |                      |            |    |    |  |  |    |                      |
|                             | Cyclohexyl-<br>amin |   |    |    | 43                    |    | 44   |             |    |                      |            |    |    |  |  |    |                      |
|                             | Anilin              |   |    |    | 41                    |    | 44   |             |    |                      |            |    |    |  |  |    |                      |
| Trimethyl-<br>butyroxysilan | Cyclohexyl-<br>amin |   |    |    | keine Um-<br>setzung  |    |      | 9           | 3  | 7                    | 44         |    |    |  |  | 41 |                      |
| Trimethyl-<br>benzoxysilan  | Cyclohexyl-<br>amin |   |    |    | a) 24                 | 12 |      | 34          | 29 |                      | 42         | 22 | 15 |  |  |    |                      |
|                             |                     |   |    |    | b) 66                 | 50 |      |             |    |                      |            |    |    |  |  |    |                      |
|                             | Anilin              |   |    |    |                       |    |      |             |    |                      |            |    |    |  |  |    | keine Um-<br>setzung |

\*) Bei den nicht oder mit a) bezeichneten Versuchen wurde pro Mol Acylrest ein Mol Amin zugesetzt. Bei den mit b) bezeichneten Versuchen wurden pro Mol Acylrest zwei Mole Amin angewendet.

\*\*) Die genauen Reaktionstemperaturen sind bei der Beschreibung der Versuche angegeben.

\*\*\*) Die Reaktionszeit betrug gewöhnlich 2 Stunden.

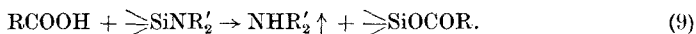
†) Bei diesem Versuch betrug die Reaktionszeit 12 Stunden.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| Acyloxysilan               | Amin*)                        | Ausbeute an Ammoniumsalz (S), Silylamin (SA) und Säreamid (A) in %*** |    |   |                           |    |   |                      |    |    |            |    |    |
|----------------------------|-------------------------------|---|----|---|---------------------------|----|---|----------------------|----|----|------------|----|----|
|                            |                               | bei -10°  |    |   | bei Zimmer-<br>temperatur |    |   | bei 100°**)          |    |    | um 150°**) |    |    |
|                            |                               | S   | SA | A | S                         | SA | A | S                    | SA | A  | S          | SA | A  |
| Triäthyl-<br>acetoxysilan  | Cyclohexyl-<br>amin<br>Anilin |   |    |   | 11                        | 5  |   | 23                   |    | 10 |            |    | 85 |
|                            |                               |   |    |   | keine Um-<br>setzung      |    |   |                      |    |    |            |    |    |
| Triäthylbu-<br>tyroxysilan | Cyclohexyl-<br>amin           |   |    |   |                           |    |   | keine Um-<br>setzung |    |    |            |    | 84 |
| Tripropyl-<br>acetoxysilan | Cyclohexyl-<br>amin           |   |    |   | keine Um-<br>setzung      |    |   | 20                   | 14 |    |            | 9  | 89 |

Der Untersuchung dieser Stoffklasse soll eine spätere Mitteilung gewidmet werden.

Die Arbeit über die Aminolyse der N-Trimethylsilyl-aminosäure-trimethylsilylester<sup>2)</sup> hatte gezeigt, daß die Reaktion dieser Acyloxysilane mit Aminen zu Aminosilanen und freien Aminosäuren umkehrbar ist. Auch die entsprechend Gl. (2) verlaufende Aminolyse der Carbonsäuren, die keine weiteren funktionellen Gruppen enthalten, ist umkehrbar. Es gelang, allgemein Säuren mit Aminosilanen zu silylieren, ohne daß Amidbildung eintrat<sup>12)</sup>. Bei den Versuchen wurde lediglich dafür gesorgt, daß das entstehende Amin aus dem Reaktionsgemisch entweichen konnte.



Die Ergebnisse einiger Versuche zur Silylierung von Säuren mit Trimethylsilyldiäthylamin sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

| Säure         | Acyloxysilan                    | Kp. mm/°   | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | Ausb. |
|---------------|---------------------------------|------------|------------------------------|------------------------------|-------|
| Essigsäure    | Trimethylacetoxysilan           | 760/105    | 1,3880                       | 0,8765                       | 81%   |
| Myristinsäure | Trimethylmyristyloxy-<br>silan  | 2,3/147-48 | 1,4349                       | 0,8581                       | 85%   |
| Crotonsäure   | Trimethylcrotyloxy-<br>silan    | 9/47       | 1,4246                       | 0,8950                       | 91%   |
| Benzoessäure  | Trimethylbenzoyloxy-<br>silan   | 0,7/56     | 1,4860                       | 0,9998                       | 86%   |
| Zimtsäure     | Trimethylcinnamoyloxy-<br>silan | 1/102      | 1,5310                       | 1,0031                       | 92%   |

<sup>12)</sup> Vgl. E. LARSSON, Trans. Chalmers Univ. Technol. Gothenburg **115**, 9 (1951), ref.: C. A. **1953**, 10469; C. S. MINER jr., L. A. BRYAN, R. P. HOLYSZ jr. u. G. W. PEDLOW, Ind. Engng. Chem. ind. Edit. **39**, 1368 (1947).

## Beschreibung der Versuche

Sämtliche Reaktionen wurden in einer Atmosphäre von trockenem, gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Ausbeuten der Aminolyseversuche wurden, wenn nicht anders angegeben, auf eingesetztes Acyloxysilan berechnet.

### I. Darstellung der Acyloxysilane

a) 1,2 Mol Na-Salz der Säure wurde mit 1 Mol Chlorsilan in Äther oder Benzol 2 bis 3 Stunden unter Rühren bis zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt, das Gemisch filtriert und das Filtrat destilliert<sup>13)</sup>.

b) (Versuche zu Tab. 2.) 1 Mol Säure wurde mit 1,2 Mol Trimethylsilyldiäthylamin unter Rühren auf siedendem Wasserbad erhitzt. Das entstehende Diäthylamin wurde durch einen mit Methanoldampf geheizten Kugelhühler abgetrieben, das zurückbleibende Acyloxysilan destilliert.

### II. Aminolyse des Trimethylacetoxysilans (I)

Mit n-Butylamin

a) Zu 7,3 g (0,1 Mol) n-Butylamin in 15 cm<sup>3</sup> Äther wurden 13,2 g (0,1 Mol) I in 15 cm<sup>3</sup> Äther bei -10° langsam unter Rühren zugetropft. Nach 2 Stunden wurde das Reaktionsgemisch filtriert und im Vakuum bei Zimmertemperatur destilliert. 3,3 g (25%) n-Butylammoniumacetat (Schmp. 46°) waren ausgefallen. Die Destillation ergab neben n-Butylamin und I 1,7 g (12%) Trimethylsilyl-n-butylamin (Kp.<sub>29</sub> 46°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4103) und 0,5 g (4%) Essigsäure-n-butylamid (Kp.<sub>1,3</sub> 95°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4404).

b) Zu 14,6 g (0,2 Mol) n-Butylamin in 15 cm<sup>3</sup> Äther wurden unter den bei a) beschriebenen Bedingungen 13,2 g (0,1 Mol) I in 15 cm<sup>3</sup> Äther getropft. Es fielen 7,3 g (55%) n-Butylammoniumacetat aus. Durch Destillation wurden neben n-Butylamin und I 3,1 g (21%) Trimethylsilyl-n-butylamin und 2,1 g (18%) Essigsäure-n-butylamid gewonnen.

c) 13,2 g (0,1 Mol) I in 30 cm<sup>3</sup> Äther wurden mit 7,3 g (0,1 Mol) n-Butylamin in 20 cm<sup>3</sup> Äther versetzt und das Gemisch 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung erwärmte sich und trennte sich in zwei Schichten.

Die Destillation der oberen Schicht ergab 7,3 g (90%) Hexamethyldisiloxan (Kp. 101°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3774) und wenig I. Der Rückstand wurde mit der unteren Schicht zusammengegeben und destilliert. 7 g (53%) n-Butylammoniumacetat (Kp.<sub>1,6</sub> 70—72°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4378)<sup>14)</sup> und 5,2 g (45%) Essigsäure-n-butylamid wurden erhalten.

Mit Cyclohexylamin

a) Zu 9,9 g (0,1 Mol) Cyclohexylamin wurden bei Zimmertemperatur 13,2 g (0,1 Mol) I ohne Lösungsmittel zugetropft. Nach 2 Stunden wurden 6 g (38%) Cyclohexylammoniumacetat (Schmp. 146°) abfiltriert. Durch Destillation konnten neben I 3,5 g (20%) Trimethylsilylcyclohexylamin (Kp.<sub>3</sub> 47°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4453) und 0,5 g (4%) Essigsäurecyclohexylamid (Schmp. 105°) isoliert werden.

b) Zu 19,8 g (0,2 Mol) Cyclohexylamin in 15 cm<sup>3</sup> Äther wurden 13,2 g (0,1 Mol) I in 15 cm<sup>3</sup> Äther langsam bei Zimmertemperatur zugetropft. Nach 2 Stunden wurden 8,8 g

<sup>13)</sup> H. A. SCHUYTEN, J. W. WEAVER u. J. D. REID, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2110 (1947); A. J. BARRY, US-P. 2405988 (1946), ref.: C. A. **1947**, 477.

<sup>14)</sup> Das Salz (Schmp. 46°) läßt sich fast unzersetzt destillieren. Es bildet dann eine farblose, hochviskose Flüssigkeit, die mit dem Amid unbegrenzt mischbar ist.

(55%) Cyclohexylammoniumacetat abfiltriert. Die Destillation ergab neben I und Cyclohexylamin 6,2 g (36%) Trimethylsilylcyclohexylamin und 0,4 g (3%) Essigsäurecyclohexylamid.

c) 13,2 g (0,1 Mol) I und 9,9 g (0,1 Mol) Cyclohexylamin wurden 2 Stunden bei 100° gerührt. 10 g Festkörper fielen aus. Durch Extraktion mit Benzin (60–70°) im Soxhlet-Extraktor wurden 3,5 g (25%) Essigsäurecyclohexylamid abgetrennt. Unlöslich blieben 6,5 g (41%) Cyclohexylammoniumacetat. Die Destillation des Filtrats lieferte neben Hexamethyldisiloxan, I und Cyclohexylamin noch 1 g (7%) Essigsäurecyclohexylamid.

Mit Anilin

trat bei 2stündigem Sieden unter Rückflußkühlung (Siedetemp. 100–105°) kein Umsatz ein.

Mit Diäthylamin

trat bei 2stündigem Sieden unter Rückflußkühlung (Siedetemp. 60–80°) kein Umsatz ein.

### III. Aminolyse des Dimethyldiacetoxysilans (II)

Die Ausbeuten wurden bei diesen Versuchen auf eingesetztes Amin berechnet.

Mit n-Butylamin

17,6 g (0,1 Mol) II wurden mit 14,6 g (0,2 Mol) n-Butylamin 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Die Mischung erwärmte sich. Durch Destillation konnten 9,8 g (37%) n-Butylammoniumacetat und 9,5 g (41%) Essigsäure-n-butylamid rein erhalten werden.

Mit Cyclohexylamin

a) Zu 9,9 g (0,1 Mol) Cyclohexylamin in 50 cm<sup>3</sup> Äther wurden 8,8 g (0,05 Mol) II bei –10° langsam zugetropft. 8 g (50%) Cyclohexylammoniumacetat fielen aus. Durch Destillation wurden neben II und höhersiedenden Produkten 6 g (28%) Dimethyl-acetoxy-N-cyclohexylamino-silan erhalten.

Dimethyl-acetoxy-N-cyclohexylamino-silan:

$C_{10}H_{21}NO_2Si$  (215,34) ber.: C 55,77; H 9,83; N 6,51; Si 13,03;  
gef.: C 55,61; H 9,68; N 6,8; Si 13,29.

Kp.<sub>-1,5</sub> 77° n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4471 d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9709.

b) 17,6 g (0,1 Mol) II wurden mit 19,8 g (0,2 Mol) Cyclohexylamin bei Zimmertemperatur umgesetzt. Das Gemisch erwärmte sich und erstarrte. Der Kristallkuchen wurde im Soxhlet-Extraktor mit Benzin (60–70°) ausgekocht. Beim Abkühlen kristallisierten 11,2 g (40%) Essigsäurecyclohexylamid aus. In Benzin nicht löslich blieben 15 g (47%) Cyclohexylammoniumacetat.

Mit Anilin

17,6 g (0,1 Mol) II wurden mit 18,6 g (0,2 Mol) Anilin bei Zimmertemperatur umgesetzt. Eine Erwärmung war nicht spürbar. Nach 2 Stunden wurde das Gemisch destilliert. Nachdem 4,5 g (38%) Essigsäure und 8,8 g (47%) Anilin übergegangen waren, erstarrte der Rest. 11,5 g (42%) Acetanilid (Schmp. 114°) wurden gewonnen.

Mit Diäthylamin.

In der gleichen Weise wurden 17,6 g (0,1 Mol) II mit 14,6 g (0,2 Mol) Diäthylamin umgesetzt. Der Ansatz wurde über Nacht stehen gelassen. 9,3 g (35%) Diäthylammoniumacetat (Schmp. 44°) waren ausgefallen. Durch Destillation wurden 9 g (39%) Diäthylacetamid (Kp.<sub>-1,4</sub> 45°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4392) erhalten.

#### IV. Aminolyse des Methyltriacetoxysilans (III)

Die Ausbeuten wurden bei diesen Versuchen auf eingesetztes Amin berechnet

##### Mit n-Butylamin

14,7 g (0,067 Mol) III wurden mit 14,6 g (0,2 Mol) n-Butylamin versetzt und 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung erwärmte sich stark, trennte sich in zwei Schichten, die sich wieder vereinigten, und setzte 5 g eines Si-haltigen Festkörpers ab. Die Destillation des Filtrats ergab 10 g (38%) n-Butylammoniumacetat und 8,5 g (37%) Essigsäure-n-butylamid.

##### Mit Cyclohexylamin

14,7 g (0,067 Mol) III wurden mit 19,8 g (0,2 Mol) Cyclohexylamin 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Das Gemisch erwärmte sich stark. Aus der entstehenden festen Masse wurden durch Auskochen mit Benzin (60–70°) 11,8 g (42%) Essigsäurecyclohexylamid isoliert. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgezogen. 4,2 g blieben ungelöst. Beim Eindunsten des Wassers kristallisierten 14,0 g (44%) Cyclohexylammoniumacetat aus.

##### Mit Anilin

14,7 g (0,067 Mol) III wurden mit 18,6 g (0,2 Mol) Anilin 2 Stunden gerührt. Aus dem festen Reaktionsprodukt konnten 12,2 g (45%) Acetanilid ausgezogen werden. 5 g einer Si-haltigen Substanz blieben zurück. Durch Destillation des Filtrats wurden 4,3 g (36%) Essigsäure und 8 g (43%) Anilin isoliert.

##### Mit Diäthylamin

14,7 g (0,067 Mol) III wurden mit 14,6 g (0,2 Mol) Diäthylamin 2 Stunden gerührt. 13 g (49%) Diäthylammoniumacetat und 9,7 g (42%) Essigsäurediäthylamid konnten isoliert werden.

#### V. Aminolyse des Tetraacetoxysilans (IV)

Die Ausbeuten wurden bei diesen Versuchen auf eingesetztes Amin berechnet.

##### Mit n-Butylamin

6,6 g (0,025 Mol) IV in 50 cm<sup>3</sup> Äther wurden mit 7,3 g (0,1 Mol) n-Butylamin bei Zimmertemperatur unter Rühren versetzt. Nach sehr heftiger Reaktion bildete sich ein Si-haltiger Festkörper (1,9 g). Das Filtrat wurde destilliert und ergab 6 g (45%) n-Butylammoniumacetat und 5 g (43%) Essigsäure-n-butylamid.

##### Mit Cyclohexylamin

6,6 g (0,025 Mol) IV in 50 cm<sup>3</sup> Äther wurden bei Zimmertemperatur mit 9,9 g (0,1 Mol) Cyclohexylamin unter Rühren versetzt. Die Reaktion war sehr heftig. Nach Abkühlung wurde der Äther abgedunstet und das feste Gemisch im Soxhlet-Extraktor mit Benzin (60–70°) ausgekocht. 6,2 g (44%) Essigsäurecyclohexylamid kristallisierten beim Abkühlen aus. Der in Benzin unlösliche Rest wurde mit Wasser ausgezogen. 2 g blieben unlöslich. Durch Eindunsten des Wassers wurden 6,9 g (43%) Cyclohexylammoniumacetat gewonnen.

##### Mit Anilin

6,6 g (0,025 Mol) IV und 9,3 g (0,1 Mol) Anilin wurden in 50 cm<sup>3</sup> Äther bei Zimmertemperatur zusammengegeben. Nach 2stündigem Rühren, wobei sich die Mischung erwärmte, wurde das entstandene Festprodukt (2 g) abfiltriert und das Filtrat destilliert. 2 g (33%) Essigsäure, 3,8 g (41%) Anilin und 6,0 g (44%) Acetanilid konnten gewonnen werden.



## VI. Aminolyse des Trimethylbutyroxysilans (V)

Mit Cyclohexylamin

- a) Bei 2stündigem Rühren bei Zimmertemperatur trat kein Umsatz ein.
- b) 16 g (0,1 Mol) V und 9,9 g (0,1 Mol) Cyclohexylamin wurden 2 Stunden auf 100° erhitzt. Durch Destillation konnten neben den unumgesetzten Ausgangsstoffen und Hexamethyldisiloxan, 0,5 g (3%) Trimethylsilylcyclohexylamin, 1,7 g (9%) Cyclohexylammoniumbutyrat (Schmp. 87°) und 1,1 g (7%) Buttersäurecyclohexylamid (Schmp. 64°) erhalten werden.
- c) 16 g (0,1 Mol) V und 9,9 g (0,1 Mol) Cyclohexylamin wurden 2 Stunden zum Sieden erhitzt (Siedetemp. 120—135°). Durch Destillation wurden 5,5 g (68%) Hexamethyldisiloxan, 8,2 g (44%) Cyclohexylammoniumbutyrat und 7,0 g (41%) Buttersäurecyclohexylamid gewonnen.

## VII. Aminolyse des Trimethylbenzoxysilans (VI)

Mit Cyclohexylamin

- a) 19,4 g (0,1 Mol) VI wurden 2 Stunden mit 9,9 g (0,1 Mol) Cyclohexylamin bei Zimmertemperatur gerührt. Dabei fielen 5,3 g (24%) Cyclohexylammoniumbenzoat (Schmp. 177°) aus. Durch Destillation wurden neben VI und Cyclohexylamin 2 g (12%) Trimethylsilylcyclohexylamin erhalten.
- b) Zu 19,8 g (0,2 Mol) Cyclohexylamin in 30 cm<sup>3</sup> Äther wurden bei Zimmertemperatur 19,4 g (0,1 Mol) VI unter Rühren zugetropft. 14,5 g (66%) Cyclohexylammoniumbenzoat fielen aus. Die Destillation des Filtrates lieferte neben Cyclohexylamin und VI 8,5 g (50%) Trimethylsilylcyclohexylamin.
- c) 19,4 g (0,1 Mol) VI und 9,9 g (0,1 Mol) Cyclohexylamin wurden 2 Stunden auf siedendem Wasserbad gerührt. Dabei fielen 7,5 g (34%) Cyclohexylammoniumbenzoat aus. Durch Destillation des Filtrates wurden neben Cyclohexylamin und VI 4,9 g (29%) Trimethylsilylcyclohexylamin erhalten.
- d) 19,4 g (0,1 Mol) VI und 9,9 g (0,1 Mol) Cyclohexylamin wurden 2 Stunden zum Sieden erhitzt (Siedetemp. 140—150°). Nach dem Abkühlen fielen Kristalle aus, die abgesaugt wurden. Durch Ausziehen mit Wasser konnten 9,2 g (42%) Cyclohexylammoniumbenzoat und 3 g (15%) Benzoesäurecyclohexylamid (Schmp. 150°) getrennt werden. Die Destillation des Filtrates ergab neben Cyclohexylamin, VI und Hexamethyldisiloxan 3,7 g (22%) Trimethylsilylcyclohexylamin.

Mit Anilin

trat bei 2stündigem Sieden unter Rückflußkühlung (Siedetemp. 190—195°) kein Umsatz ein.

## VIII. Aminolyse des Triäthylacetoxyasilans (VII)

Mit Cyclohexylamin

- a) 8,7 g (0,05 Mol) VII und 5 g (0,05 Mol) Cyclohexylamin wurden 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. 0,9 g (11%) Cyclohexylammoniumacetat wurden abfiltriert und 0,5 g (5%) Triäthylsilylcyclohexylamin durch Destillation gewonnen.

Triäthylsilylcyclohexylamin:

$C_{12}H_{27}NSi$  (213,41) ber.: C 67,53; H 12,75; N 6,56;  
gef.: C 67,61; H 12,68; N 6,6.

$Kp_{1,8}$  84—85°  $n_D^{20}$  1,4609  $d_4^{20}$  0,8612.

- b) Die unter a) angegebenen Mengen VII und Cyclohexylamin wurden 2 Stunden auf siedendem Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen wurden 1,8 g (23%) Cyclohexylammonium-

acetat abfiltriert. Die Destillation des Filtrats ergab neben 0,9 g (15%) Hexaäthyl-disiloxan ( $Kp_{1,1}$  75–78°,  $n_D^{20}$  1,4340) 0,7 g (10%) Essigsäurecyclohexylamid.

c) Die gleichen Mengen der Ausgangsstoffe wurden 2 Stunden unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt (Siedetemp. 145–155°). Nach dem Abkühlen fielen 6 g (85%) Essigsäurecyclohexylamid aus. Die Destillation des Filtrats ergab 5,2 g (85%) Hexaäthyl-disiloxan.

### IX. Aminolyse des Triäthylbutyroxysilans (VIII)

Mit Cyclohexylamin

a) Bei 2stündigem Rühren auf siedendem Wasserbad fand kein Umsatz statt.

b) 20,2 g (0,1 Mol) VIII und 9,9 g (0,1 Mol) Cyclohexylamin wurden unter Rückflußkühlung 2 Stunden zum Sieden erhitzt (Siedetemp. 165–180°). Das Gemisch wurde destilliert und dabei in 12 g (98%) Hexaäthyl-disiloxan und 14,2 g (84%) Buttersäurecyclohexylamid getrennt.

### X. Aminolyse des Tripropylacetoxy-silans (IX)

Mit Cyclohexylamin

a) 10,8 g (0,05 Mol) IX und 5 g (0,05 Mol) Cyclohexylamin wurden 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Es fand kein Umsatz statt.

b) Die bei a) angegebenen Mengen IX und Cyclohexylamin wurden 2 Stunden auf siedendem Wasserbad erwärmt. 1,6 g (20%) Cyclohexylammoniumacetat fielen aus. Durch Destillation wurde das Filtrat in Cyclohexylamin, IX und 1,8 g (14%) Tripropylsilylcyclohexylamin getrennt.

Tripropylsilylcyclohexylamin:

$C_{15}H_{33}NSi$  (255,48) ber.: C 70,51; H 13,02; N 5,48;  
gef.: C 70,95; H 13,04; N 5,6.

$Kp_{0,9}$  103–104°  $n_D^{20}$  1,4621  $d_4^{20}$  0,857.

c) 2,2 g (0,01 Mol) IX und 1 g (0,01 Mol) Cyclohexylamin wurden 2 Stunden zum Sieden erhitzt (Siedetemp. 190–200°) und abgekühlt. Dabei fielen 1,5 g Festsubstanz aus. Durch Umkristallisieren aus Benzin (60–70°) konnten 1,25 g (89%) Essigsäurecyclohexylamid und 0,15 g (9%) Cyclohexylammoniumacetat getrennt werden. Die Destillation des Filtrates ergab 1,3 g (79%) Hexapropyldisiloxan ( $Kp_{1,8}$  130°,  $n_D^{20}$  1,4418).

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. LANGENBECK, danke ich auch an dieser Stelle herzlich für sein dieser Arbeit entgegengebrachtes Interesse.

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

*Neue Adresse: Dresden, Hochschule für Verkehrswesen, Lehrstuhl Chemie*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Mai 1961.