

Preliminary communication

SILICIUMORGANISCHE VERBINDUNGEN

LXI*. *N*-TRIMETHYLSILYL-CARBAMIDSÄURE-TRIMETHYLSILYL-
 ESTER; EIN NEUES SILYLIERUNGSMITTEL

LEONHARD BIRKOFER* und PETER SOMMER

*Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstrasse 1, D-4
 Düsseldorf (Deutschland)*

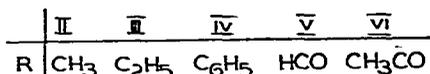
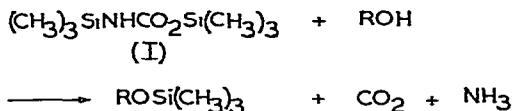
(Eingegangen den 11. August 1975)

Summary

N,O-Bis(trimethylsilyl) carbamate is extremely suitable for silylation of alcohols, phenols, and carboxylic acids. The only by-products are CO₂ and NH₃.

Der von uns vor einigen Jahren [2] beschriebene *N*-Trimethylsilyl-carbamidsäure-trimethylsilylester (I) ist sehr gut als Silylgruppenüberträger geeignet. HO-acide Verbindungen wie Alkohole, Phenole und Säure können leicht in die Silyläther bzw. -ester übergeführt werden. Die Silylierung mittels I findet bereits in der Kälte unter heftiger Reaktion statt. Der Vorteil von I besteht darin, dass als Nebenprodukte nur die Gase Kohlendioxid und Ammoniak gebildet werden. Die Ausbeuten an Silylverbindungen liegen meist zwischen 85 und 95%.

Nach diesem Verfahren haben wir Methyl- (II), Äthyl- (III) und Phenyltrimethylsilyläther, (IV), sowie Trimethylsilyl-formiat (V) und -acetat (VI) dargestellt.

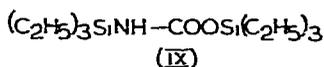
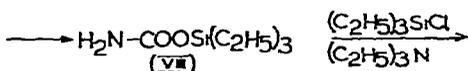
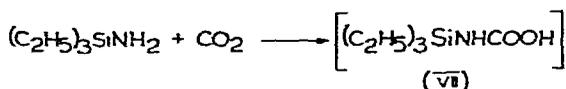


*LX. Mitteilung siehe Ref. 1.

Zur Synthese von I wurden Ammoniumcarbamat [2] bzw. Carbamid-säuretrimethylsilylester mit Trimethylchlorsilan oder CO₂ mit Hexamethyl-disilazan [2] umgesetzt.

Weiterhin synthetisierten wir auch den *N*-Triäthylsilyl-carbaminsäure-triäthylester (IX) und zwar einerseits durch Silylierung mit Triäthylchlorsilan des aus Kohlendioxid und Triäthylsilylamin erhaltenen Carbaminsäuretriäthyl-silylesters (VIII) und andererseits durch die Pyrolyse dieses Esters.

Bei der Bildung von VIII ist anzunehmen, dass aus CO₂ und Triäthyl-silylamin primär die unbeständige *N*-Triäthylsilylcarbaminsäure (VII) entsteht, die durch Umsilylierung in VIII übergeht.



Experimenteller Teil

Das Massenspektrum wurde mit dem Modell CH 5 der Firma Varian MAT GmbH, Bremen, die Protonenresonanzspektren mit dem Gerät A-60 A der Firma Varian GmbH, Darmstadt und die IR-Spektren mit dem Spektrometer, Typ F 521 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen.

Carbaminsäuretrimethylsilylester

(a) *Aus Ammoniumcarbamat.* In einem 2 l-Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter, lässt man zu 156 g (2 mol) Ammoniumcarbamat [3] in 1 l absol. THF unter Kühlung auf -5 bis -10°C innerhalb von 2 h 216 g (2 mol) Trimethylchlorsilan zutropfen und rührt anschliessend noch 8 h bei 0°C. Danach wird das Ammoniumchlorid über eine Drucknutsche abfiltriert und zweimal mit je 100 ml THF gewaschen. Nach Einengen der vereinigten Filtrate bei max. +5°C Badtemp. i. Vak. wird zur Entfernung von anhaftendem *N*-Trimethylsilyl-carbaminsäure-trimethylsilyl-ester (I) das farblose kristalline Rohprodukt mit 300 ml kaltem Pentan digeriert, wobei 192 g (1.45 mol, 72%) Carbaminsäuretrimethylsilylester vom Schmp. 103°C (Zers.) zurückbleiben.

(b) *Aus Silbercarbamat:* Zu einer Suspension von 16.7 g (100 mmol) Silbercarbamat [4] in 150 ml THF lässt man bei -15°C unter Rühren langsam 10.8 g (100 mmol) Trimethylchlorsilan zutropfen, rührt noch 1 h bei 0°C, filtriert den Silberchlorid Niederschlag ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Nach Aufnehmen des Rückstandes in wenig Äther fällt aus dieser Lösung bei Zusatz von Pentan der Carbaminsäuretrimethylsilylester rein aus. Ausb.: 8.5 g (64%); Schmp. 103°C (Zers.). Der Carbaminsäuretrimethylsilyl-

ester ist thermolabil. Nach längerem Stehen bei Raumtemp. erfolgt allmählich Zersetzung unter Bildung von I. IR(CCl_4): $3440/3510\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N-H})$, 1704 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=O})$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ 9.72 (s, OSiCH_3)₃, 4.7 (breit, N-H); Massenspektrum (70 eV): m/e 133 (15% M^+), 118 (80%, $M-\text{CH}_3^+$). Gef.: C, 36.04; H, 8.21; N, 10.37; Si, 21.08. $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{Si}$ ber.: C, 36.06; H, 8.32; N, 10.51; Si, 21.08%.

N-Trimethylsilyl-carbamidsäure-trimethylsilylester (I)

(a) *Aus Carbamidsäuretrimethylsilylester.* In einem 1 l-Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter, lässt man zu einer Lösung von 66.5 g (500 mmol) Carbamidsäuretrimethylsilylester und 55.5 g (550 mmol) Triäthylamin in 500 ml absol. THF unter Rühren und Eiskühlung langsam 59.4 g (550 mmol) Trimethylchlorsilan zutropfen, ruhrt weitere 4 h bei Raumtemp. und erwärmt 30 min auf 60°C . Anschliessend filtriert man vom Ammoniumsalz ab, wäscht zweimal mit je 50 ml THF, destilliert das Lösungsmittel und nicht umgesetztes Ausgangsprodukt unter vermindertem Druck ab, wobei die Badtemp. nicht höher als 60°C sein darf. Der Rückstand wird aus 120 ml CCl_4 /n-Hexan 1/1 (Vol.) umkristallisiert. Ausb. 66.8 g (65%), Schmp. 80°C .

(b) *Aus Ammoniumcarbammat.* In einem 2 l-Kolben werden zu 78 g (1 mol) Ammoniumcarbammat in 500 ml absol. CCl_4 bei 0°C unter kräftigem Rühren 226.8 g (2.1 mol) Trimethylchlorsilan so zugetropft, dass keine Temp.-Erhöhung eintritt. Zu diesem Gemisch lässt man 118.8 g (1.1 mol) Triäthylamin zufließen und erwärmt 4 h auf 80°C . Anschliessend filtriert man die Ammoniumsalze ab, wäscht den Rückstand zweimal mit 100 ml Pentan und befreit die vereinigten Filtrate i. Vak. vom Lösungsmittel. Das zurückbleibende I wird aus CCl_4 /n-Hexan 1/1 (Vol.) umkristallisiert. Analytische und spektroskopische Daten siehe [2]. Ausb.: 176 g (86%); Schmp. 80°C .

Silylierungen mit I (allgemeine Vorschrift)

In eine Lösung von 20.5 g (100 mmol) I in 150 ml THF bzw. Äther lässt man langsam 80 mmol der zu silylierenden Verbindung eintropfen. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man je nach Acidität der Verbindung noch 1-2 h unter Erwärmen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittel wird das silylierte Produkt fraktioniert. Nach diesem Verfahren wurden folgende Verbindungen erhalten: Aus Methanol: Methyltrimethylsilyläther (II) in Äther, Ausb. 95%, Sdp. 56°C , Lit. [5]: 57°C . Aus Äthanol: Äthyltrimethylsilyläther (III) (in Äther), Ausb. 88%, Sdp. 75°C , Lit. [5]: 75°C . Aus Phenol: Phenyltrimethylsilyläther (IV) (in THF), Ausb. 59%, Sdp. $65^\circ\text{C}/14\text{ Torr}$, Lit. [6]: $65-66^\circ\text{C}$. Aus Ameisensäure: Trimethylsilylformiat (V) (in THF), Ausb. 85%, Sdp. 86°C , Lit. [7]: 86.5°C . Aus Essigsäure: Trimethylsilylacetat (VI) (in THF), Ausb. 91%, Sdp. 102°C , Lit. [8]: 103°C .

Carbamidsäuretriäthylsilylester (VIII)

In 23.5 g (178 mmol) Triäthylsilylamin [9] wird 30 min bei 0°C CO_2 eingeleitet, wobei der Ester kristallin ausfällt. Aus 120 ml absol. Äther werden 23.6 g (76%) Carbamidsäuretriäthylsilylester vom Schmp. 41°C erhalten.

IR(CCl_4): 1703 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=O})$; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: τ 8.9-9.3 (m, $\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$), 4.5 (breit, NH); Massenspektrum (70 eV): m/e 175 (15% M^+), Gef.: C, 47.92; H, 9.80; N, 7.82; Si, 15.86. $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{Si}$ ber.: C, 47.95; H, 9.77; N, 7.99; Si, 16.02%.

N-Triäthylsilyl-carbaminsäure-triäthylsilylester (IX)

(a) *Durch Silylierung von Carbaminsäuretriäthylsilylester*: Zu einer Lösung von 20 g (114 mmol) Carbaminsäuretriäthylsilylester und 12.1 g (120 mmol) Triäthylamin in 100 ml THF lässt man unter kräftigem Rühren bei Raumtemp. innerhalb von 15 min. 18 g (120 mmol) Triäthylchlorsilan tropfen. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluss wird vom Ammoniumsalz abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und i. Vak. fraktioniert. Ausb.: 22.3 g (64%); Sdp. $96^\circ\text{C}/0.1$ Torr. n_{D}^{20} 1.4534; IR(CCl_4): 1705 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=O})$; $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: τ 8.8-9.5 (m, $\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{NSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$); Massenspektrum (70 eV): m/e 289 (10% M^+). Gef.: C, 53.85; H, 10.74; N, 4.86; Si, 19.31. $\text{C}_{13}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{Si}$ ber.: C, 53.93; H, 10.79; N, 4.84; Si, 19.40%.

(b) *Durch Pyrolyse von Carbaminsäuretriäthylsilylester*. 12.3 g (70 mmol) Carbaminsäuretriäthylsilylester werden 2 h in einem 40 ml fassenden Einschussrohr auf 160°C erhitzt das Pyrolysat wird dann i. Vak. zweimal destilliert. Ausb.: 3.8 g (37%) IX; Sdp. $95-96^\circ\text{C}/0.1$ Torr.

Literatur

- 1 L. Birkofer und J. Schramm, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- 2 L. Birkofer und F. Sommer, J. Organometal. Chem., 35 (1972) C15.
- 3 F. Fichter und B. Becker, Ber. Deut. Chem. Ges., 44 (1911) 3474.
- 4 M. Bernhard, C.R. Acad. Sci. Paris, 246 (1958) 120.
- 5 R.O. Sauer, J. Amer. Chem. Soc., 66 (1944) 1707.
- 6 G.V. Golodnikov, B.N. Dolgov, V.F. Sedora, Zh. Obshch. Khim. 30 (1960) 3352; Chem. Abstr., 55 (1961) 19844.
- 7 D.W. Grant und G.A. Vaughan, Gas Chromatography, Intern. Symp., 4 (1962) 305.
- 8 M.Y. Etienne, C.R. Acad. Sci. Paris, 235 (1952) 966.
- 9 R. Fessenden, J. Org. Chem., 25 (1960) 2191.