

Journal of Organometallic Chemistry, 121 (1976) 149—154
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ÜBER DIE Si—N-BINDUNG

XXXV *. DARSTELLUNG VON *N*- β -HALOGENÄTHYL-*N,N*-BIS(TRIMETHYLSILYL)AMINEN

F. PIPER

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin (D.D.R.)

und K. RÜHLMANN *

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden (D.D.R.)

(Eingegangen den 10. Mai 1976)

Summary

N- β -Haloethyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)amines, which can be used for the introduction of aminoethyl groups into organic or organosilicon compounds, are prepared in good yields from *N*-trimethylsilylaziridine and trimethylhalosilanes. This reaction is spontaneous with trimethylbromo- and -iodosilane, whereas it is necessary to run the reactions with trimethylchlorosilane in the presence of dipolar aprotic solvents and at higher temperatures.

N- β -Bromoethyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)amine (II) is also obtained by silylation of *N*- β -bromoethylamine hydrobromide with trimethylsilyldiethylamine or with *N*-trimethylsilyl-*N*-methyl acetamide. Furthermore *N*- β -iodoethyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)amine is prepared by the reaction of II with MgI_2 or of aziridine and *N*-trimethylsilylaziridine respectively, with trimethylchlorosilane and MgI_2 .

From the silylation of *N*- β -bromoethylamine hydrobromide with trimethylsilyldiethylamine *N,N*-bis(trimethylsilyl)-*N',N'*-diethylethylenediamine is isolated as a side product or, at higher temperatures, as the main product.

Zusammenfassung

Die als Reagentien zur Einführung von Aminoäthylresten in organische oder Si-organische Verbindungen geeigneten *N*- β -Halogenäthyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)-amine werden in guten Ausbeuten durch die Umsetzung von *N*-Trimethylsilylaziridin mit Trimethylhalogensilanen gewonnen. Dabei reagieren das Trimethyl-

* Für XXXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

brom- und -jodsilan spontan, während zur Spaltung des Aziridinringes durch Trimethylchlorsilan die Anwesenheit von dipolaren aprotischen Lösungsmitteln und höhere Temperaturen benötigt werden.

Das *N*-β-Bromäthyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)amin (II) wird auch bei der Silylierung von *N*-β-Bromäthylammoniumbromid mit Trimethylsilyldiäthylamin oder *N*-Trimethylsilyl-*N*-methylacetamid erhalten.

Das *N*-β-Jodäthyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)amin (III) kann schliesslich durch die Umsetzung von II mit MgJ₂ oder von Aziridin, bzw. *N*-Trimethylsilylaziridin mit Trimethylchlorsilan und MgJ₂ hergestellt werden.

Bei der Silylierung von *N*-β-Bromäthylammoniumbromid mit Trimethylsilyldiäthylamin lässt sich *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-*N',N'*-diäthyläthylendiamin als Neben-, bei höheren Temperaturen sogar als Hauptprodukt isolieren.

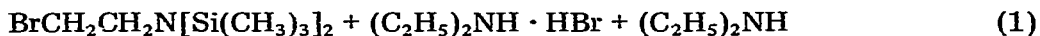
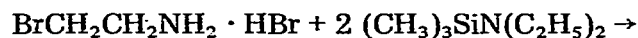
Einleitung

Ziel der Arbeiten war die Synthese von *N*-β-Halogenäthyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)aminen als *N*-silylgeschützte Reagentien zur Einführung von Aminoäthylresten in organische oder Si-organische Verbindungen. Zu ihrer Herstellung sollten die bequem zugänglichen *N*-β-Halogenäthylammoniumhalogenide mit Trimethylsilyldiäthylamin [2] oder *N*-Trimethylsilyl-*N*-methylacetamid [3] silyliert werden. Im Verlauf der Arbeiten wurde dann gefunden, dass sich die gewünschten Verbindungen präparativ einfach und mit guten Ausbeuten durch die Umsetzung von Trimethylsilylaziridin mit Trimethylhalogensilanen gewinnen lassen*.

Synthese von *N*-β-Halogenäthyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)-aminen

Silylierung von β-Bromäthylammoniumbromid mit Trimethylsilyldiäthylamin

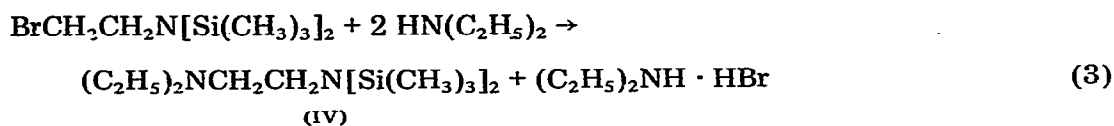
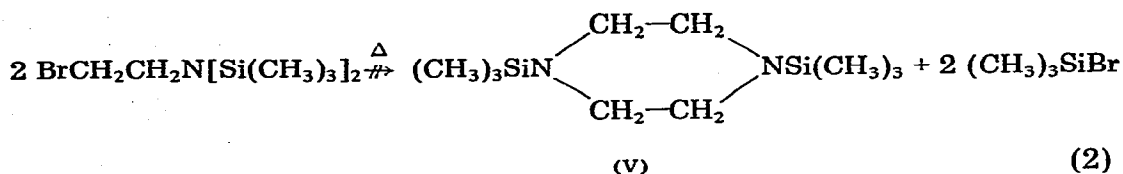
Die Silylierung von β-Bromäthylammoniumbromid mit Trimethylsilyldiäthylamin (Gl. 1) führte stets nur zu geringen Ausbeuten an II (maximal 29 Prozent).



(II)

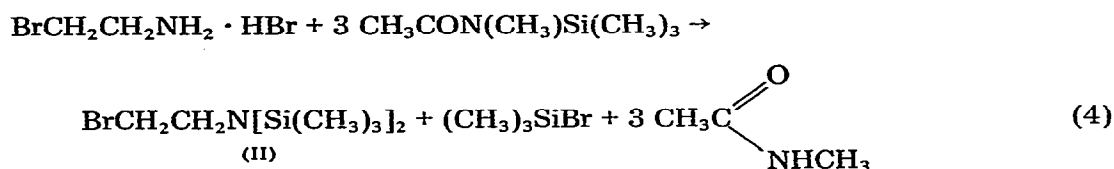
Gaschromatographisch liess sich neben dem gewünschten Produkt II stets eine zweite Substanz IV nachweisen, die bei längeren Reaktionszeiten und höheren Temperaturen sogar zum Hauptprodukt wurde. NMR-spektroskopisch konnte gezeigt werden, dass es sich dabei nicht um das zunächst vermutete Kondensationsprodukt V (Gl. 2) [4], sondern um ein Reaktionsprodukt von II mit Diäthylamin handelte (Gl. 3).

* Vgl. hierzu Ref. 11, diese interessante Arbeit ging uns erst nach Abschluss der eigenen Untersuchungen zu.



*Silylierung von β -Bromäthylammoniumbromid mit *N*-Trimethylsilyl-*N*-methylacetamid*

Die Silylierung von β -Bromäthylammoniumbromid mit *N*-Trimethylsilyl-*N*-methylacetamid verlief entsprechend Gl. 4 bei 20° bis 30°C innerhalb 45 Minuten.



Da sich das Reaktionsgemisch in zwei Phasen trennte, war die Isolierung des Produktes II besonders bequem. Bei längeren Reaktionszeiten sank die Ausbeute an II (maximal 41 Prozent) ab.

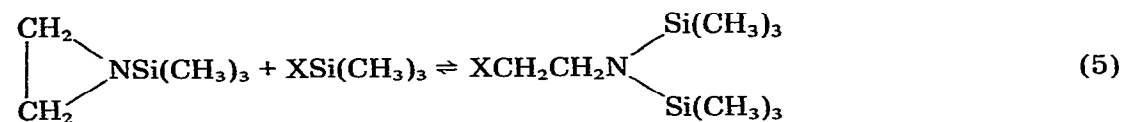
*Umwandlung des *N*- β -Brom- in das *N*- β -Jodäthyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)amin*

Die Überführung von II in das analoge Jod-Derivat (III) gelang mit NaJ in Äther bzw. mit MgJ₂ in Äther, der 10% Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) enthielt, in 35 bzw. 72%iger Ausbeute.

*Umsetzung von *N*-Trimethylsilylaziridin mit Trimethylhalogensilanen*

Da die Ausbeuten an den gewünschten bissilylierten β -Halogenäthylaminen (I bis III) im ganzen unbefriedigend blieben, wurde im weiteren die Umsetzung von Trimethylsilylaziridin mit Halogensilanen untersucht.

Die Öffnung des Aziridinringes durch nucleophile oder elektrophile Reagentien ist seit langem bekannt [5–8]. In Analogie zu der ebenfalls schon beschriebenen Spaltung von Äthylenoxid durch Halogensilane zu β -Halogenäthoxysilanen [9] wurde daher *N*-Trimethylsilylaziridin mit Trimethylhalogensilanen entsprechend Gl. 5 umgesetzt.



- (I) X = Cl
 (II) X = Br
 (III) X = J

Mit X gleich Br oder J verliefen die Reaktionen exotherm und ergaben sehr gute Ausbeuten. Mit Trimethylchlorsilan dagegen konnte in unpolaren Lösungsmitteln (z.B. n-Pentan) kaum eine Ringspaltung beobachtet werden. Das war wohl auch der Grund dafür, dass die Ringöffnungsreaktion bei der Silylierung von Aziridin mit Trimethylchlorsilan bisher nicht aufgefunden wurde [10]. Wurden jedoch dipolare aprotische Lösungsmittel zugesetzt, so liessen sich bei der reversiblen Spaltung des Aziridinringes auch mit Trimethylchlorsilan befriedigende Ausbeuten (mit Äther 17%, mit HMPT 84%) erzielen [11].

Umwandlung des N-β-Chlor- in das N-β-Brom- bzw. N-β-Jodäthyl-N,N-bis(trimethylsilyl)amin

Der direkte Ersatz von Cl durch Br bzw. J mit MgBr₂ oder MgJ₂ in Äther/HMPT entsprechend einer Finkelsteinreaktion verlief nur zögernd. Auch die Versuche, Ringöffnung und Finkelstein-Austausch mit Trimethylchlorsilan und MgJ₂ als Eintopfreaktion durchzuführen, erbrachten keine befriedigenden Ergebnisse.

Experimentelles

Silylierung von N-β-Bromäthylammoniumbromid mit Trimethylsilyldiäthylamin

1. 139 g (0.63 Mol) N-β-Bromäthylammoniumbromid wurden unter Rühren in 296 g (2.04 Mol) Trimethylsilyldiäthylamin aufgelöst. Beim Erwärmen der Lösung setzte bei 80–85°C spontan unter Kristallfällung eine exotherme Reaktion ein. Es wurde noch 2 Stdn. bei 80–90°C gerührt, nach Abkühlung filtriert, das Diäthylammoniumbromid mit Pentan gewaschen und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Der braungelbe Rückstand wurde nach Ausschütteln mit 50 ml Wasser über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Es wurden 57 g (29%) N-β-Bromäthyl-N,N-bis(trimethylsilyl)amin (II) erhalten. Sdp. 58–61.5°C/8 Torr, n_D^{20} 1.4656. Gef.: C, 35.61; H, 8.51; N, 5.40; Br, 30.17. C₈H₂₂BrNSi₂ ber.: C, 35.80; H, 8.25; N, 5.21; Br, 29.78%. PMR: CH₃ (0.05 ppm, Singulett): CH₂ (3.0 ppm, Singulett) wie 18 : 4. Daneben entstanden wechselnde Mengen an N,N-Bis(trimethylsilyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin (IV).

2. 100 g (0.69 Mol) Trimethylsilyldiäthylamin und 47 g (0.23 Mol) N-β-Bromäthylammoniumbromid wurden in einem Gemisch aus 25 ml Diäthylamin und 25 ml Triäthylamin gelöst und 10 Stdn. unter Rühren auf 120–130°C erhitzt. Nach Filtration und Waschen der ausgefallenen Kristalle mit 50 ml Pentan erfolgte eine fraktionierte Destillation der vereinigten Filtrate. Beim Sdp. 68–69°C/0.21 Torr wurden 23 g (38.6%) IV erhalten. (n_D^{20} 1.4338) PMR: CH₃-Si (0.1 ppm, Singulett): CH₃-CH₂ (0.9 ppm, Triplett) wie 3 : 1, die CH₂-Gruppen erscheinen als Multipllett im Bereich zwischen 2 und 3 ppm.

Silylierung von N-β-Bromäthylammoniumbromid mit N-Trimethylsilyl-N-methylacetamid

205 g (1 Mol) N-β-Bromäthylammoniumbromid und 425 g (3.15 Mol) N-Trimethylsilyl-N-methylacetamid wurden gemischt und 5 Min. intensiv geschüttelt. Innerhalb von 20 Min. erfolgte die Bildung von 2 flüssigen Phasen, die nach weiteren 20 Min. Stehenlassen bei Raumtemperatur getrennt wurden. Die das

Produkt enthaltende obere Phase wurde im Vakuum fraktioniert. Es wurden 109.4 g (41.2%) II vom Sdp. 40.5–41.5°C/0.3 Torr erhalten.

Darstellung von N-β-Jodäthyl-N,N-bis(trimethylsilyl)amin aus N-β-Bromäthyl-N,N-bis(trimethylsilyl)amin durch Halogenaustausch

1. Zu einer Mischung aus 45 g (0.3 Mol) NaJ und 50 ml Äther wurden unter Rühren 26.8 g (0.1 Mol) N-β-Bromäthyl-N,N-bis(trimethylsilyl)amin (II) in 10 ml Äther gegeben. Nach 4-stündigem Rühren bei 35°C wurde vom Niederschlag abfiltriert, das Filtrat unter Kühlung (Eis/Kochsalz-Mischung) portionsweise mit 50 ml Wasser versetzt und die obere Phase abgetrennt. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abtreiben des Äthers wurde im Vakuum destilliert. Die Ausbeute an N-β-Jodäthyl-N,N-bis(trimethylsilyl)amin (III) betrug 11.25 g (35%).

2. In der gleichen Weise wurde eine Mischung aus 55.6 g (0.2 Mol) MgJ₂ und 50 ml einer 10%igen ätherischen HMPT-Lösung mit 26.8 g II umgesetzt. Bei der analogen Aufarbeitung des Ansatzes wurden 22.8 g (72%) III erhalten.

Umsetzung von N-Trimethylsilylaziridin mit Trimethylhalogensilanen

1. Mit Trimethylchlorsilan. Ein Gemisch aus 41 g (0.356 Mol) N-Trimethylsilylaziridin, 38.6 g (0.356 Mol) Trimethylchlorsilan und 3 ml HMPT wurde 11 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die Temperatur stieg in dieser Zeit von 56 auf 87°C an. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch fraktionierend destilliert. Die Ausbeute an N-β-Chloräthyl-N,N-bis(trimethylsilyl)amin (I) betrug 67 g (84%). Sdp. 46.5–47.5°C/2.2 Torr, n_D^{20} 1.4507. Gef.: C, 42.80; H, 10.43; N, 6.66; Cl, 15.71. C₈H₂₂ClNSi₂ ber.: C, 42.91; H, 9.90; N, 6.25; Cl, 15.84%. PMR: CH₃ (0.1 ppm, Singulett); CH₂ (3.1 ppm, Multiplett) wie 18 : 4.

2. Mit Trimethylbromsilan. Zu 17.2 g (0.15 Mol) N-Trimethylsilylaziridin wurden 24 g (0.157 Mol) Trimethylbromsilan unter Rühren und Kühlung auf 15–20°C langsam zugetropft. Nach Beendigung der stark exothermen Reaktion wurde noch 15 Min. bei Raumtemperatur stehengelassen. Die fraktionierte Destillation im Vakuum ergab 32.25 g (80.4%) II vom Sdp. 40–41°C/0.25 Torr.

3. Mit Trimethyljodsilan. 25.6 g (0.245 Mol) N-Trimethylsilylaziridin und 49 g (0.245 Mol) Trimethyljodsilan wurden analog der voranstehenden Vorschrift umgesetzt. Die Ausbeute an N-β-Jodäthyl-N,N-bis(trimethylsilyl)amin (III) betrug 66.7 g (94%). Sdp. 57–59°C/0.5 Torr, n_D^{20} 1.4932. Gef.: C, 30.47; H, 7.47; N, 4.49; J, 40.16. C₈H₂₂JNSi₂ ber.: C, 30.47; H, 7.03; N, 4.44; J, 40.24%. PMR: CH₃ (0.1 ppm, Singulett); CH₂ (3.1 ppm, Multiplett) wie 18 : 4.

Umsetzung von Aziridin mit Trimethylchlorsilan und MgJ₂

27.8 g (0.1 Mol) MgJ₂, 10.1 g (0.1 Mol) Triäthylamin, 50 ml Äther und 21.7 g (0.2 Mol) Trimethylchlorsilan wurden zusammengegeben, gekühlt und sodann 4.3 g (0.1 Mol) Aziridin in 10 ml Äther so langsam zugetropft, dass die Temperatur 25°C nicht überschritt. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 1 Std. bei 20–30°C gerührt, filtriert und destilliert. Es konnten 5.8 g (18.4%) III vom Sdp. 79–81°C/4–5 Torr gewonnen werden.

Umsetzung von Trimethylsilylaziridin mit Trimethylchlorsilan und MgJ₂

27.8 g (0.1 Mol) MgJ₂ und 10.8 g (0.1 Mol) Trimethylchlorsilan in 20 ml

Äther wurden mit 11.5 g (0.1 Mol) Trimethylsilylaziridin so rasch versetzt, dass der Äther zum Sieden kam. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 2 Std. zum Sieden erhitzt, danach filtriert und destilliert. Die Ausbeute an III (Sdp. 78–80°C/4 Torr) betrug 10.8 g (34.3%).

Literatur

- 1 K. Rühlmann, K.-D. Kaufmann und K. Ickert, *Z. Chem.*, **10** (1970) 393.
- 2 E. Larsson, *Svensk Kem. Tidskr.*, **61** (1949) 59.
- 3 L. Birkofer und M. Donike, *J. Chromatogr.*, **26** (1967) 270.
- 4 vgl. dazu D.R. Crist und N.J. Leonard, *Angew. Chem.*, **81** (1969) 953.
- 5 H.W. Heine, *Angew. Chem.*, **74** (1962) 772.
- 6 L.B. Clapp, *J. Amer. chem. Soc.*, **70** (1948) 184.
- 7 W. Marckwald und O. Frobenius, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **34** (1901) 3544.
- 8 H. Bestian, Methoden zur Herstellung und Umwandlung von 1,2- und 1,3-Alkylenimininen in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Stickstoffverbindungen II und III, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1958, S. 247–259; P.E. Fanta, Aziridines in A. Weissberger (Hrsg.), *The Chemistry of Heterocyclic Compounds 19/1, Heterocyclic Compounds with three- and four-membered Rings, part I*, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964, S. 524–575.
- 9 G. Dittus, Methoden zur Herstellung und Umwandlung dreigliedriger cyclischer Äther (1,2-Epoxyde) in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Sauerstoffverbindungen I, Teil 3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, S. 474; W. Simmler, Methoden zur Herstellung und Umwandlung organischer Derivate der Kieselsäure in Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Sauerstoffverbindungen I, Teil 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, S. 106.
- 10 J. Heyna und A. Bauer, BRD-Pat. 834 990, 1952; *Chem. Abstr.*, **51** (1957) 14819c; E.J. Birr und W. Walther, DDR-Pat. 20 378, 1958; *Chem. Abstr.*, **56** (1962) 1094a; N.S. Nametkin, V.N. Perchenko und L.G. Batalova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **158** (1964) 660; O.J. Scherer und M. Schmidt, *Chem. Ber.*, **98** (1965) 2243.
- 11 E.S. Gubnitskaja, A.M. Pinchuk und L.A. Solotareva, *Zh. Obshch. Khim.*, **45** (1975) 1248.