

Trimethylsilylderivate von O- und N-Alkylhydroxylaminen
(Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen, 79. Mitt.¹⁻³)

Von

O. Smrekar⁴ und U. Wannagat⁵

Aus den Instituten für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz
und der Technischen Universität Braunschweig

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 31. Januar 1969)

Durch Umsetzung mit Trimethylchlorsilan in Gegenwart von Triäthylamin lassen sich N- und/oder O-alkylsubstituierte Hydroxylamine mit freien OH- bzw. NH-Gruppen glatt in die trimethylsilylsubstituierten Alkylhydroxylamine I bis VI überführen (vgl. Skizze 1). Am N-Atom silylsubstituierte Hydroxylamine mit freier OH-Gruppe konnten nicht dargestellt werden (vgl. Skizze 2). Alle dargestellten Verbindungen I—VI liegen in der Hydroxylamin-, nicht in der Aminoxid-Form vor. Ihre physikalischen Eigenschaften sind in den Tabellen 2 und 3 niedergelegt.

Trimethylsilyl Derivatives of O- and N-Alkyl Hydroxylamines
(Contributions to the Chemistry of Silicon—Nitrogen Compounds, LXXIX.)

In the presence of triethylamine N- and/or O-alkylsubstituted hydroxylamines react readily with trimethylchlorosilanes to give the trimethylsilylsubstituted alkyl hydroxylamines I—VI (Fig. 1). Attempts to prepare N—R₃Si substituted hydroxylamines having free OH-groups (Fig. 2) failed. The isolated compounds I—VI have hydroxylamine structures, not amine oxide structures. Their physical properties are presented in tables 2 and 3.

¹ 78. Mitt.: U. Wannagat und O. Smrekar, Mh. Chem. **100**, 750 (1969).

² Vorläufige Mitt.: U. Wannagat, Angew. Chem. **78**, 648 (1966).

³ Auszugsweise vorgetragen auf dem 155th National Meeting of the American Chemical Society, San Francisco, April 1968.

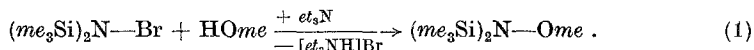
⁴ Mit Auszügen aus der Dissertation O. Smrekar, Techn. Hochschule Graz 1969.

⁵ Sonderdrucke über U. W., D-33 Braunschweig, Pockelsstr. 4, Inst. für Anorg. Chem. der Techn. Universität.

1. Einführung

Trimethylsilylderivate der Alkylhydroxylamine sind zuerst von *Zinner*⁶ erwähnt worden. Nähere Angaben hierüber erfolgten später jedoch nicht mehr.

Calas, Duffaut und *Favre*⁷ teilten die Darstellung des N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-methyl-hydroxylamins gemäß Rk. (1) mit:



Da die physikalischen Daten ihres Produktes stark von denen einer von uns auf anderem Wege erhaltenen Substanz derselben Zusammensetzung (= V) abweichen, kann den Autoren die Verbindung nicht in reiner Form vorgelegen haben.

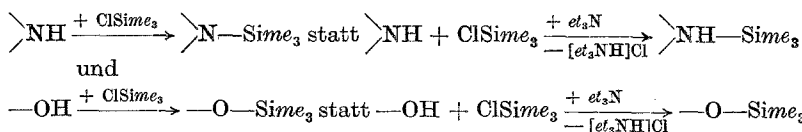
O-Trimethylsilylderivate des N,N-Bis(trifluormethyl)hydroxylamins wurden jüngst von *Ang*⁸ beschrieben.

Uns interessierten die Trimethylsilylderivate der Alkylhydroxylamine im Zusammenhang mit den Untersuchungen über die Trimethylsilylderivate des Hydroxylamins¹ selbst. Die nachstehend angeführten Einzelheiten der Experimente bestätigten die dort gewonnenen Erkenntnisse:

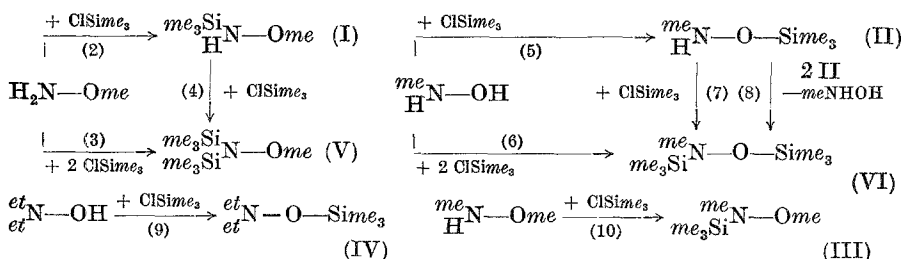
1. Einfach- und Zweifach-Silylierungen von Hydroxylaminen gelingen ohne besondere Schwierigkeiten mit Trimethylchlorsilan in Gegenwart von Triäthylamin als Chlorwasserstoffacceptor.

2. Solange in Hydroxylaminen die OH-Gruppe frei vorliegt, wird diese stets vor der noch vorhandenen NH- oder NH₂-Gruppe silyliert.

2. Die Darstellung der Trimethylsilyl-alkylhydroxylamine ist Skizze 1 zu entnehmen. Hierbei ist stets vereinfachend



gesetzt. Die Umsetzungen verliefen exotherm und mit Ausb. von 60—80%.



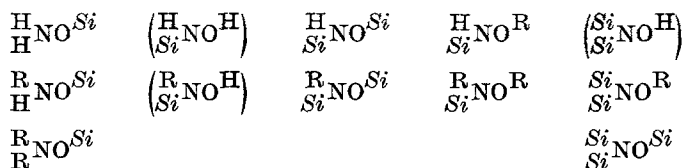
Skizze 1. Reaktionswege zur Darstellung trimethylsilylsubstituierter Alkylhydroxylamine

⁶ G. Zinner, *Angew. Chem.* **71**, 748 (1959).

⁷ R. Calas, N. Duffaut und A. Favre, *Sci. Commun. Internat. Symp. Org.-Si-Chemie, Prag 1965*, S. 340.

⁸ H. G. Ang, *Chem. Commun.* **1968**, 1320.

Es gelang somit, alle möglichen Kombinationen in der Variation von Alkylgruppen einerseits und Trimethylsilylgruppen andererseits darzustellen, in denen keine freien OH-Gruppen vorkommen (vgl. Skizze 2).



Si stets = me_3Si , R stets = *me* (bis auf R_3NOSi ; hier R = *et*); eingeklammerte Systeme nicht darstellbar.

Skizze 2. Struktursysteme der Hydroxylamine mit H, R und/oder me_3Si als Substituenten

Die isomeren Aminoxid-Strukturen $(H, R, Si)_3N^{\oplus}-\bar{O}^{\ominus}$ lagen in I—VI in keinem Falle vor, wie aus den Kernresonanzspektren, Normalkoordinatenanalysen⁹ und Dipolmomenten (vgl.¹, Tab. 1) dieser Verbindungen zu entnehmen war.

Das O-Trimethylsilyl-N-methyl-hydroxylamin (II) zeigte bei länger-dauerndem Erwärmen Neigung zur Dismutation gemäß Rk. (8) in freies N-Methylhydroxylamin und N,O-Bis(trimethylsilyl)-N-methyl-hydroxylamin (VI). Es ist möglich, daß Spuren von Triäthylammoniumchlorid, die nur sehr schwer aus den Alkyl-trimethylsilyl-hydroxylaminen zu entfernen sind, diesen Vorgang katalysieren.

3. Eigenschaften der Trimethylsilyl-alkylhydroxylamine

Alle dargestellten Trimethylsilyl-alkylhydroxylamine wurden über eine Drehbandkolonne und anschließend zum großen Teil auch gaschromatographisch gereinigt. Dem ¹H-NMR-Spektrum nach waren in I, II und VI auch dann noch Spuren von Verunreinigungen enthalten.

Die Verbindungen I—VI liegen bei Raumtemperatur als farblose Flüssigkeiten von menthol-(I, II), aminosilan-ähnlichem oder aromatischem (IV) Geruch vor. Sie sind in Benzin, Benzol, Äther oder Tetrachlorkohlenstoff gut löslich, reagieren leicht mit Methanol und sind auch hydrolyseempfindlich. Triäthylammoniumchlorid löst sich in ihnen mehr oder weniger gut. Thermisch sind sie relativ stabil. Die am N-Atom unsymmetrisch substituierten Substanzen erstarren beim Abkühlen glasartig und kristallisieren nicht.

Die physikalischen Eigenschaften von I—VI sind aus Tab. 1 zu ersehen. Ihre Analysen wurden in Tab. 2 niedergelegt. Der Hydroxylaminstickstoff der Oxydationszahl (—1) ließ sich hierbei quantitativ

⁹ H. Bürger, K. Burczyk und O. Smrekar, Mh. Chem. **100**, 766 (1969).

Tabelle 1. Physikalische Daten der Trimethylsilyl-alkylhydroxylamine I—VI

Lfd. Nr.	Name des -hydroxylamins	Sdp. °C Torr	Schmp., °C	n_D^{20}		D_4^{20}		MR_L		MR_E	
				ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	N-Trimethylsilyl-O-methyl-	38	< — 100	1,3985	0,805	35,67	35,77	166,53	166,75		
II	O-Trimethylsilyl-N-methyl-	92	3—5	1,3958	0,824	35,34	34,77	165,06	166,44		
III	N-Trimethylsilyl-N,O-dimethyl-	99	< — 80	1,3960	0,791	40,42	40,47	185,78	186,04		
IV	O-Trimethylsilyl-N,N-diäthyl-	35	< — 80	1,4092	0,816	49,37	48,90	225,51	227,32		
V	N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-methyl-	92*	— 64	1,4232*	0,840*	58,76	58,05	270,40	272,42		
VI	N,O-Bis(trimethylsilyl)-N-methyl-	85	< — 80	1,4163	0,819	58,43	58,66	268,93	271,10		

* Werte nach *Calas, Duffaert und Faere*⁷: 35°/27 Torr, 1,4100, 0,859.

Tabelle 2. Analytische Daten der Trimethylsilyl-alkylhydroxylamine I—VI

Lfd. Nr.	Summenformel	Molgew.		% C		% H		% Si		Ausbeute % nach Rk
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
I	C ₄ H ₁₃ NOSi	119,2	119	40,29	40,40	10,99	10,78	23,55	23,71	79 (2)
		117		40,33		10,84		23,68		
II	C ₄ H ₁₃ NOSi	119,2	115	40,29	40,52	10,99	10,90	23,55	23,57	84 (5)
		117		40,46		10,83		23,70		
III	C ₅ H ₁₅ NOSi	133,3	134	45,06	45,17	11,35	11,19	21,07	21,20	66 (10)
		134		45,02		11,26		21,36		
IV	C ₇ H ₁₉ NOSi	161,3	157	52,12	52,33	11,87	11,96	17,41	17,32	79 (9)
		159		52,21		11,98		17,12		
V	C ₇ H ₂₁ NOSi ₂	191,4	189	43,92	43,98	11,06	10,94	29,34	29,62	61 (4)
		186		44,07		10,99		29,54		
VI	C ₇ H ₂₁ NOSi ₂	191,4	192	43,92	44,12	11,06	11,13	29,34	29,21	57 (7)
		186		44,17		11,18		29,47		

Tabelle 3. ^1H -NMR-Spektren von Alkylhydroxylaminen und von den Trimethylsilyl-alkylhydroxylaminen I—VI

Verbindung	Chemische Verschiebungen in τ [ppm]					Kopplungskonstanten J [Hz] für $^1\text{H}^{13}\text{C}$		
	NH	Nme	Ome	NSime ₃	OSime ₃	Ome	Nme	NSime ₃
$\begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{Ome} \end{matrix}$	4,16		6,52			141,7		
$\begin{matrix} \text{me} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{OH} \end{matrix}$		7,48					135,0	
$\begin{matrix} \text{me} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{Ome} \end{matrix}$	4,14	7,41	6,58			141,1	134,0	
$\begin{matrix} \text{me}_3\text{Si} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{Ome} \\ \text{(I)} \end{matrix}$	4,38		6,56	9,95		141,0		119,3
$\begin{matrix} \text{me} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{OSime}_3 \\ \text{(II)} \end{matrix}$	5,12	7,38			9,95		135,0	
$\begin{matrix} \text{me}_3\text{Si} \\ \\ \text{me}-\text{N}-\text{Ome} \\ \text{(III)} \end{matrix}$		7,33	6,61	9,98		141,2	134,0	118,5
$\begin{matrix} \text{me}_3\text{Si} \\ \\ \text{me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{Ome} \\ \text{(V)} \end{matrix}$			6,57	9,91		142,2		119,0
$\begin{matrix} \text{me}_3\text{Si} \\ \\ \text{me}-\text{N}-\text{OSime}_3 \\ \text{(VI)} \end{matrix}$		7,35		9,98	9,92		134,5	119,5

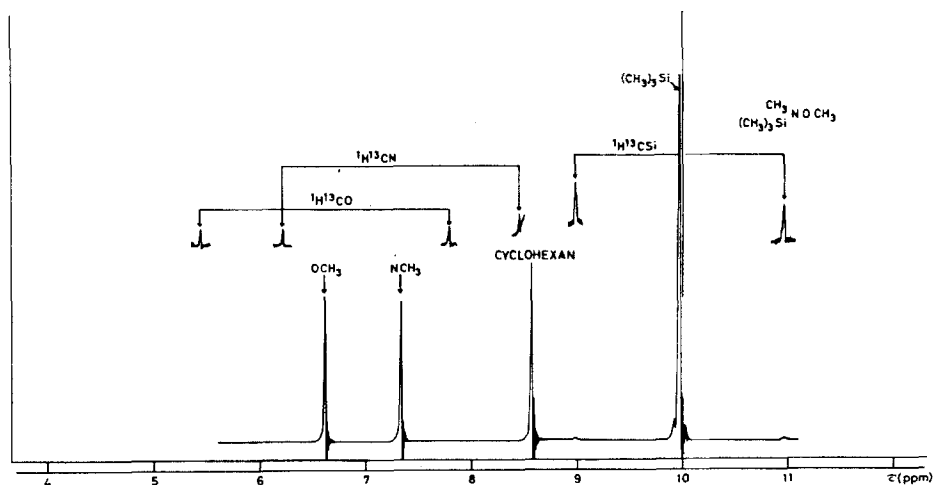


Abb. 1. Protonenresonanzspektrum des N-Trimethylsilyl-N,O-dimethylhydroxylamins (III)

nicht genau erfassen. Die für die Struktur der Verbindungen maßgeblichen Kernresonanzspektren sind Tab. 3 zu entnehmen. Abb. 1 orientiert über das Kernresonanzspektrum des N-Trimethylsilyl-N,O-dimethylhydroxylamins III.

Es wurden ferner vermessen: J ($^1\text{H}^{13}\text{C}$) für OSime_3 in VI = 119,0 Hz, J ($^1\text{H}^{29}\text{Si}$) für NSime_3 in V = 6,6 Hz, τ für CH_3 = 8,95 und für CH_2 = 7,40 in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NOH}$, τ für CH_3 = 9,11, für CH_2 = 7,44 und für OSime_3 = 10,02 ppm in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{OSime}_3$ (IV). Die Messungen erfolgten für I und meNHOMe in 50proz., für alle übrigen Verbindungen der Tab. 3 in 95proz. Konzentration in Cyclohexan als Lösungsmittel und Standard, für meNHOH , et_2NOH und IV mit TMS als Standard, wobei et_2NOH in 10proz., IV in 25proz. Konzentration in CCl_4 vorlag. Die Fehlerbreite der Kopplungskonstanten liegt bei ± 1 Hz, die der chemischen Verschiebungen bei 0,02 ppm.

Experimentelles

Die Alkylhydroxylamine H_2NOMe , $\text{H}(\text{me})\text{NOMe}$, $\text{H}(\text{me})\text{NOH}$ und et_2NOH wurden als Ausgangsverbindungen nach Literaturangaben aus ihren Hydrochloriden freigesetzt und nach Reinigung durch Kristallisation bzw. Destillation als freie Basen zur Reaktion gebracht. Einige ihrer physikalischen Daten wurden dabei erstmalig vermessen, so bei H_2NOMe n_D^{20} 1,3848, D_4^{20} 0,892, MR_L ber. 12,58, gef. 12,36, MR_E ber. 62,66, gef. 65,16; bei $\text{H}(\text{me})\text{NOMe}$ analog 1,3719, 0,829, 17,33—16,75, 81,91—83,80 und bei et_2NOH analog 1,4198, 0,862, 26,63—26,16, 123,58—126,57.

Die Silylierung zu I bis VI erfolgte den Reaktionsgleichungen (2) bis (10) der Skizze 1 gemäß stets in analoger Weise durch Zutropfen von 101,2 g (1 Mol) Triäthylamin und anschließend von 108,6 g (1 Mol) Trimethylchlorosilan pro Mol einzuführende Trimethylsilylgruppe zu 1 Mol der Ausgangssubstanz in etwa 900 ml A (I, II, IV, VI) oder PA (40/60°, III, V). Der sich in exothermer Reaktion bildende Triäthylammoniumchloridniederschlag wurde nach kurzem Rückflußerhitzen filtriert, das Lösungsmittel über eine Vigreuxkolonne abgezogen und der Rückstand über eine Drehbandkolonne fraktioniert destilliert. Die Ausb. der rein anfallenden Verbindungen I bis VI sind in Tab. 2 mit aufgenommen.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Jonas, Farbenfabriken Bayer-Leverkusen, für die Bereitstellung des Trimethylchlorosilans.