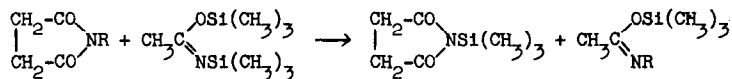


HALOGEN-SILYL-AUSTAUSCH AM AMID-STICKSTOFF¹

Leonhard Birkofer und Heinz Dickopp
 Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Received 13 September 1965)

Unter Austausch der Trimethylsilyl-Gruppe gegen Halogen bilden sich beim Erwärmen einer äquimolaren Mischung von N-Trimethylsilyl-acetimidessäure-trimethylsilylester (III)² mit N-Chlor-succinimid (I) N-Trimethylsilyl-succinimid (IV) und N-Chlor-acetimidessäure-trimethylsilylester (V).



I: R = Cl
 II: R = Br

III

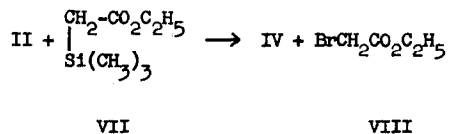
IV

V: R = Cl
 VI: R = Br

V ist eine i. Vak. destillierbare, unangenehm riechende, sehr hydrolyseempfindliche, farblose Flüssigkeit, deren Entsilylierung durch Methanol in Chloroform/n-Hexan sofort reines N-Chlor-acetamid vom Schmp. 110-111^o liefert.

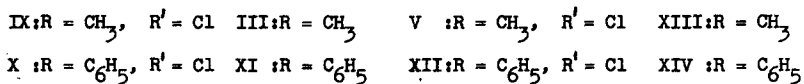
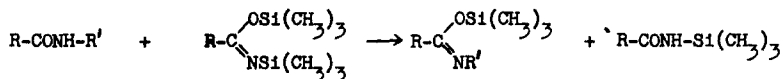
Ein ähnlicher Halogen-Silyl-Austausch wurde bereits früher in unserem Arbeitskreis von H. Vernaleken³ bei der Umsetzung von N-Brom-succinimid (II) mit Trimethylsilyl-essigsäure-äthylester (VII) in Gegenwart katalytischer Mengen Aluminiumchlorid beobachtet, wobei IV und Bromessigsäure-äthyl-

ester (VIII) auftraten.



Die Struktur von V wurde durch eine jodometrische N-Chlor-Bestimmung sowie durch IR- und NMR-spektroskopischen Vergleich mit N-Chlor-acetimid-säure-Äthylester⁴ bewiesen. Die Frequenz der C=N-Valenzschwingung von V beträgt 1609 cm^{-1} , während der analoge Äthylester bei 1616 cm^{-1} absorbiert⁵. Ferner sind die chemischen Verschiebungen der $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$ -Protonen in beiden Verbindungen nahezu identisch; ihre τ -Werte (in CCl_4) betragen $7,86\text{ ppm}$ für den Silyl- und $7,85\text{ ppm}$ für den Äthylester^{6,7}.

V läßt sich ebenfalls durch Silylierung von N-Chlor-acetamid (IX) mit III oder IV - neben N-Trimethylsilyl-acetamid (XIII) bzw. Succinimid - in guter Ausbeute gewinnen.



II reagiert im Gegensatz zu I schon bei Raumtemperatur mit III zu N-Brom-acetimidsäure-trimethylsilylester (VI), der durch elementares Brom schwach gefärbt ist.

Bei gelindem Erwärmen von N-Chlor-benzamid (X) mit N-Trimethylsilyl-benzimidsäure-trimethylsilylester (XI)^{8,9} werden N-Chlor-benzimidsäure-

trimethylsilylester (XII) und N-Trimethylsilyl-benzamid (XIV) erhalten.

TABELLE I

Physikalische Daten der N-Halogen-imidsäure-silylester

Verbindung	Sdp./Torr	n_D^{20}	$\nu_{>C} = N-$ (cm^{-1})
V	38 - 39°/10.5	1.4375	1609
VI ¹⁰	57 - 58°/12	—	1608
XII	70 - 72°/0.15	1.5261	1600

Erwartungsgemäß zeichnen sich die N-Chlor-Verbindungen durch eine größere thermische Stabilität sowie eine geringere Licht- und Luftempfindlichkeit als die entsprechenden Bromverbindungen aus.

REFERENZEN

27. Mitteilung über siliciumorganische Verbindungen;
26. Mitteilung: L.Birkofer u. H.Dickopp, Angew.Chem. 76, 648 (1964);
Angew.Chem.internat.Edit. 3, 514 (1964).
- L.Birkofer, A.Ritter u. W.Gießler, Angew.Chem. 75, 93 (1963);
Angew.Chem.internat.Edit. 2, 96 (1963).
- H.Vernaleken, Dissertation, Universität Köln, 1963.
- J.Houben u. E.Schmidt, Ber.dtsch.chem.Ges. 46, 3616 (1913).
- Gemessen mit Perkin-Elmer Gitterspektrograph Modell 125.
- Gemessen mit Varian A-60 Protonenresonanz-Spektrometer.
- Herrn Dr. H.Günther, Institut für Organische Chemie Köln, sind wir für die Aufnahme der NMR-Spektren zu Dank verpflichtet.
- C.Krüger, E.G.Rochow u. U.Wannagat, Chem.Ber. 96, 2138 (1963).
- J.Pump u. E.G.Rochow, Chem.Ber. 97, 627 (1964).
- Diese Substanz wurde bisher noch nicht in gleicher Reinheit wie die Chlor-Verbindungen erhalten. Auf Grund ihres NMR-Spektrums ist das Vorliegen eines Isomeren-Gemisches möglich.