

TRENNUNG VON ALKYL- UND  $\alpha$ -VERZWEIGTEN ALKYLAMINEN ÜBER N-SILYL-DERIVATE<sup>1)</sup>

L. Birkofer und D. Brokmeier

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf

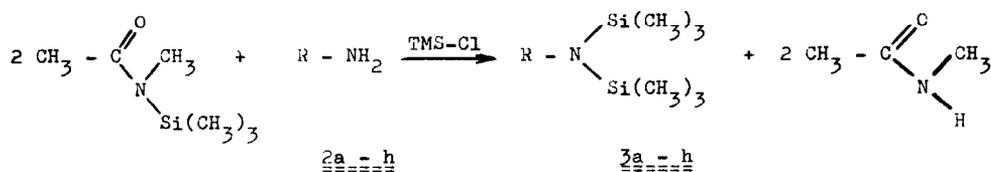
(Received in Germany 7 December 1967)

N,N-Bis-trimethylsilyl-amine lassen sich durch Umsetzung von Kalium-hexamethyl-disilazan mit Alkylhalogeniden<sup>2)</sup> oder durch Umaminierung von Silylaminen in Gegenwart eines Katalysators<sup>3)</sup> gewinnen. Beide Verfahren erfordern lange Reaktionszeiten und hohe Temperaturen.

Mit dem leicht zugänglichen<sup>4)</sup> und von uns<sup>5)</sup> als Silylierungsmittel mit Erfolg angewandten N-Methyl-N-trimethylsilyl-acetamid (1) gelang es, Amine in einigen Minuten bereits bei Raumtemperatur in die jeweiligen N,N-Bis-trimethylsilyl-amine überzuführen. In Gegenwart katalytischer Mengen Trimethylchlorsilan (TMS-Cl) reagierte 1 mit Methyl-(2a), Äthyl-(2b), n-Propyl-(2c), n-Butyl-(2d), 2-Methylpropyl-(2e), n-Pentyl-(2f), 2-Methyl-butyl-(2g) und 3-Methyl-butyl-amin(2h) zu dem entsprechenden N,N-Bis-trimethylsilyl-methyl-(3a), -äthyl-(3b), -n-propyl-(3c), -n-butyl-(3d), -2-methyl-propyl-(3e), -n-pentyl-(3f), -2-methyl-butyl-(3g) und -3-methyl-butyl-amin (3h) (Tab. 1).

Das Ende der stark exothermen Reaktion zeigte sich durch die Bildung von zwei Phasen an. Die gaschromatographisch reinen Reaktionsprodukte ließen sich aus der oberen Phase in 81 - 95prozentiger Ausbeute isolieren.

Alkylamin-hydrochloride ergaben mit drei Moläquivalenten 1 auch ohne Zusatz von TMS-Cl die N,N-Bis-trimethylsilyl-amine.



R

$\underline{\underline{2a}}$	CH <sub>3</sub>	$\underline{\underline{3a}}$
$\underline{\underline{2b}}$	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	$\underline{\underline{3b}}$
$\underline{\underline{2c}}$	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	$\underline{\underline{3c}}$
$\underline{\underline{2d}}$	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	$\underline{\underline{3d}}$
$\underline{\underline{2e}}$	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub>	$\underline{\underline{3e}}$
$\underline{\underline{2f}}$	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	$\underline{\underline{3f}}$
$\underline{\underline{2g}}$	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub>	$\underline{\underline{3g}}$
$\underline{\underline{2h}}$	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	$\underline{\underline{3h}}$

Tabelle 1

## N,N-Bis-trimethylsilyl-amine

Verb.- Nr.	Sdp./Torr	Ausbeute	$n_D^{20}$	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse N
$\underline{\underline{3a}}^{6)}$	148°/760	90	1.4222		
$\underline{\underline{3b}}^{2)}$	60°/20	95	1.4282		
$\underline{\underline{3c}}^{2)}$	67°/12	95	1.4310		
$\underline{\underline{3d}}^{2)}$	86°/12	88	1.4341		
$\underline{\underline{3e}}$	83°/12	83	1.4349	C <sub>10</sub> H <sub>27</sub> NSi <sub>2</sub> (217.5)	Ber.: 6.44 Gef.: 6.58
$\underline{\underline{3f}}$	100°/12	91	1.4357	C <sub>11</sub> H <sub>29</sub> NSi <sub>2</sub> (231.5)	Ber.: 6.08 Gef.: 6.39
$\underline{\underline{3g}}$	96°/12	81	1.4416	C <sub>11</sub> H <sub>29</sub> NSi <sub>2</sub> (231.5)	Ber.: 6.08 Gef.: 5.91
$\underline{\underline{3h}}$	95°/12	84	1.4341	C <sub>11</sub> H <sub>29</sub> NSi <sub>2</sub> (231.5)	Ber.: 6.08 Gef.: 5.85

Amine mit  $\alpha$ -verzweigter Alkylgruppe, wie iso-Propyl-<sup>3)</sup>, sec.-Butyl-<sup>3)</sup>, tert.-Butyl-<sup>4)</sup> und sec.-Pentylamin ließen sich hingegen selbst nach längerem Erhitzen mit 1 nur in die Mono-N-trimethylsilyl-Derivate überführen. Die Erklärung für dieses Verhalten liegt in der sterischen Behinderung durch die Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung (Tab. 2).

Tabelle 2

## N-Mono-trimethylsilyl-amine

R.NHSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Sdp. (760 Torr)	Ausbeute %	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse N
iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>7)</sup>	101°	85	1.3933		
sec.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>3)</sup>	127°	90	1.4047		
tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>4)</sup>	120°	82	1.4043		
sec.-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	141°	89	1.4106	C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> NSi (159.3)	Ber.: 8.79 Gef.: 8.94

Aufgrund der Tatsache, daß sich Alkylamine in, selbst gegen kochendes Wasser beständige<sup>2)</sup>, N,N-Bis-trimethylsilyl-amine überführen lassen, während  $\alpha$ -verzweigte Alkylamine die sehr hydrolyseempfindlichen<sup>2)</sup> Mono-trimethylsilylamine liefern, ist es möglich, ein Gemisch der silylierten Amine durch Behandlung mit Wasser leicht zu trennen.

Beschreibung der Versuche

Alle Silylierungen müssen unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Bis- bzw. Mono-trimethylsilyl-amine:

0,1 Mol Amin wird mit 0,21 Mol (bzw. 0,11 Mol) 1 und 0,5 ml TMS-Cl gerührt, bis sich zwei Schichten bilden (10-20 Min.). Nach 10 Min. Stehen bei Raumtemperatur trennt man die Schichten im Scheidetrichter. Die obere Phase, die neben wenig Hexamethyldisiloxan das gesamte Bis- bzw. Mono-trimethylsilyl-amin enthält, wird i. Vak. fraktioniert (s. Tab. 1 und 2).

Allgemeine Vorschrift zur Trennung von n-Alkyl- und sec.-Alkyl-aminen:

0.1 Mol n-Alkyl-, 0.1 Mol sec.-Alkyl-amin, 0.32 Mol 1 und 1 ml TMS-Cl werden 20-30 Min. gerührt, wobei sich zwei Schichten bilden. Die obere wird in 50 ml Pentan gelöst und mit 10 ml Acetonitril gewaschen. Anschließend schüttelt man dreimal mit je 20 ml Wasser und einmal mit 20 ml Acetonitril aus. Die Pentanlösung einerseits und die vereinigten wäßrigen Lösungen andererseits werden mit verd. HCl angesäuert, zur Trockene eingedampft, und die jeweiligen Amin-hydrochloride aus Äthanol/Äther umkristallisiert.

Zur Reinheitsbestimmung wurden die erhaltenen Hydrochloride mit 1 in ihre Silyl-derivate übergeführt. Gaschromatographisch ermittelten wir einen Isomergehalt von 2 - 3 %.

Trennung von n-Propyl- und iso-Propyl-amin: 5.9 g (0.1 Mol) n-Propylamin, 5.9 g (0.1 Mol) iso-Propylamin, 46.5 g (0.32 Mol) 1 und 1 ml TMS-Cl ergaben 7.8 g n-Propylamin-hydrochlorid (84 % d. Th.) und 7.2 g iso-Propylamin-hydrochlorid (77 % d. Th.).

Trennung von n-Butyl- und sec.-Butyl-amin: 7.3 g (0.1 Mol) n-Butylamin, 7.3 g (0.1 Mol) sec.-Butylamin, 46.5 g (0.32 Mol) 1 und 1 ml TMS-Cl lieferten 9.4 g n-Butylamin-hydrochlorid (87 % d. Th.) und 9.0 g sec.-Butylamin-hydrochlorid (83 % d. Th.).

Trennung von n-Pentyl- und sec.-Pentylamin: 8.7 g (0.1 Mol) n-Pentylamin, 8.7 g (0.1 Mol) sec.-Pentylamin, 46.5 g (0.32 Mol) 1 und 1 ml TMS-Cl ergaben 10.4 g n-Pentylamin-hydrochlorid (86 % d. Th.) und 9.8 g sec.-Pentylamin-hydrochlorid (81 % d. Th.).

LITERATURHINWEISE

- 1) 36. Mitteilung über siliciumorganische Verbindungen;
35. Mitteilung: L. Birkofer und K. Krebs, Tetrahedron Letters im Druck.
- 2) K. Rühlmann, Chem. Ber., 94, 2311 (1961).
- 3) J. Hils, V. Hagen, H. Ludwig und K. Rühlmann, Chem. Ber., 99, 776 (1966).
- 4) P. L. de Benneville und M. J. Hurwitz, Amer. Pat. 2876209, Ref.: C.A. 53, 12321.
- 5) L. Birkofer und M. Donike, J. Chromatography, 26, 270 (1967).
- 6) R. O. Sauer und R. H. Hasek, J. Amer. chem. Soc., 68, 241 (1946).
- 7) A. W. P. Jarvie und D. Lewis, J. chem. Soc. [London], 1963, 1073.
- 8) E. W. Abel und G. R. Willey, J. chem. Soc. [London], 1964, 1528.