

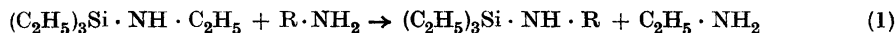
Über die Reaktion zwischen Triäthyl-amino-silan und einigen primären Aminen

ERIK LARSSON

(In experimenteller Zusammenarbeit mit C.-G. Carlsson)

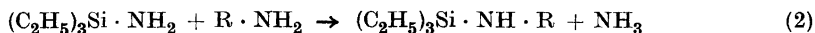
Institut für organische Chemie, Chalmers Technische Hochschule, Gothenburg, Schweden

Larsson und Mjörne¹ haben eine Methode verwendet, nach der man in Triäthyl-N-äthylamino-silan $(C_2H_5)_3Si \cdot NH \cdot C_2H_5$ die Gruppierung $-NH \cdot C_2H_5$ mit $-NH \cdot R$ ersetzen kann, wo R ein Kohlenwasserstoffrest ist. Man erwärmt einige Stunden ein Gemisch von Triäthyl-N-äthylamino-silan und dem Amin $R \cdot NH_2$, so dass das gebildete Äthylamin aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Die darauf folgende Destillation ergibt die neue Verbindung $(C_2H_5)_3Si \cdot NH \cdot R$. Der Umsatz findet nach der Formel



statt. In dieser Weise wurden *n*-Hexyl-, *n*-Heptyl-, Benzyl-, α -Phenäthyl- und β -Phenylisopropylamin mit Triäthyl-N-äthylamino-silan umgesetzt.

Im folgenden werden wir einige Umsätze zwischen Triäthyl-amino-silan und einigen primären Aminen nach



beschreiben. Soweit man aus präparativen Versuchen beurteilen kann, reagiert ein Amin $R \cdot NH_2$ leichter mit Triäthyl-amino-silan nach (2) als mit Triäthyl-N-äthylamino-silan nach (1). Wir haben die folgenden Amine nach (2) mit Triäthyl-amino-silan reagieren lassen und in sämtlichen Fällen die erwartete neue Verbindung $(C_2H_5)_3Si \cdot NH \cdot R$ erhalten:

<i>n</i> -Butylamin	Anilin	Benzylamin
<i>n</i> -Hexylamin	<i>o</i> -Toluidin	Cyclohexylamin
<i>n</i> -Heptylamin	<i>p</i> -Toluidin	2-Aminothiazol

In zwei Fällen wurden Versuche ausgeführt, die zeigen, wie rasch ein Umsatz nach (2) stattfinden kann, wenn die Reaktion so ausgeführt wird, dass das gebildete Ammoniak aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, je nachdem es gebildet wird.

Durch ein Gemisch von 0,04 Mol Anilin und 0,02 Mol Triäthyl-amino-silan wurde ein mit Phosphorpentoxyd sorgfältig getrockneter Luftstrom durchgeleitet. Der Luftstrom passierte dann einen mit kaltem Wasser gekühlten Rückflusskühler, ehe sein Inhalt an Ammoniak in Salzsäure absorbiert wurde. Das absorbierte Ammoniak wurde titrimetrisch bestimmt. Wenn das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur gehalten wurde, betrug die in der Salzsäure absorbierte Ammoniakmenge

nach	43 Minuten	0,010 Mol
»	90	» 0,016 »
»	135	» 0,018 »

In einem zweiten Versuch mit 0,04 Mol Cyclohexylamin und 0,02 Mol Triäthyl-amino-silan bei Zimmertemperatur wurde während 90 Minuten eine Ammoniakmenge von 0,0040 Mol erhalten. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wurde dann auf etwa 150° erhöht. Während 240 Minuten bei dieser Temperatur wurden 0,012 Mol Ammoniak entwickelt. Insgesamt waren somit 0,016 Mol Ammoniak erhalten, einem Umsatz von 80 % entsprechend.

In beiden Versuchen wurden die Reaktionsgemische destilliert, nachdem das Hindurchleiten von Luft abgebrochen war. Dabei wurde in dem ersten Versuch Triäthyl-N-phenylamino-silan und in dem zweiten Triäthyl-N-cyclohexylamino-silan erhalten.

PRÄPARATIVE VERSUCHE

Triäthyl-amino-silan wurde nach Bailey, Sommer und Whitmore² aus Triäthylchlor-silan und flüssigem Ammoniak dargestellt.

Die Umsätze zwischen Triäthyl-amino-silan und dem primären Amin wurden so ausgeführt, dass ein Gemisch der beiden Verbindungen unter Rückflusskühlung in gelindem Sieden gehalten wurde. Wenn das Gemisch höher als 150° siedete, wurde es in einem Salz- oder Ölbad nur auf 150° erwärmt. Nach einigen Stunden wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck destilliert. Der Umsatz zwischen Triäthyl-amino-silan und 2-Aminothiazol wurde jedoch bei 100° ausgeführt. Das Reaktionsprodukt konnte in diesem Falle nicht destilliert werden, sondern wurde in anderer Weise aufgearbeitet. Bei allen Operationen wurde darauf geachtet, Wasser fernzuhalten, da es die Bindung zwischen den Silizium- und Stickstoffatomen spaltet, wodurch die Ausbeuten erniedrigt werden und die gewünschten Verbindungen durch nicht immer leicht abtrennbare Verbindungen verunreinigt werden können.

Triäthyl-N-butylamino-silan

5,2 g (0,04 Mol) Triäthyl-amino-silan und 5,9 g (0,08 Mol) n-Butyl-amin ergaben nach 3 Stunden 5,4 g Triäthyl-N-butylamino-silan vom Sdp. 85–86° (12 mm).

Für $(C_2H_5)_3Si \cdot NH \cdot C_4H_9 = C_{10}H_{25}NSi$ (187,4):

Ber.	N	7,5	Äquiv.-Gew.	187,4
Gef.	»	7,4	»	»
				192,5

Triäthyl-N-hexylamino-silan

5,2 g (0,04 Mol) Triäthyl-amino-silan und 8,0 g (0,08 Mol) *n*-Hexylamin ergaben nach 2 Stunden 7,1 g Triäthyl-N-hexylamino-silan vom Sdp. 117° (15 mm).

Für $(C_2H_5)_3Si \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3 = C_{12}H_{29}NSi$ (215,4):

Ber.	Si	13,0	Äquiv.-Gew.	215,4
Gef.	»	13,1	»	»
				216,0

Triäthyl-N-heptylamino-silan

5,2 g (0,04 Mol) Triäthyl-amino-silan und 9,2 g (0,08 Mol) *n*-Heptylamin ergaben nach 3 Stunden 6,6 g Triäthyl-N-heptylamino-silan vom Sdp. 125° (13 mm).

Für $(C_2H_5)_3Si \cdot NH \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_3 = C_{13}H_{31}NSi$ (229,5):

Ber.	Äquiv.-Gew.	229,5
Gef.	»	»
		230,1

Triäthyl-N-phenylamino-silan

6,7 g (0,051 Mol) Triäthyl-amino-silan und 9,9 g (0,106 Mol) Anilin ergaben nach 2 Stunden 6,5 g Triäthyl-N-phenylamino-silan vom Sdp. 139–140° (21 mm).

Für $(C_2H_5)_3Si \cdot NH \cdot C_6H_5 = C_{12}H_{21}NSi$ (207,4):

Ber.	Si	13,5	N	6,8
Gef.	»	13,7	»	6,7

Triäthyl-N-*o*-methylphenylamino-silan

3,9 g (0,03 Mol) Triäthyl-amino-silan und 6,4 g (0,06 Mol) *o*-Toluidin ergaben nach 2 Stunden 3,5 g Triäthyl-N-*o*-methylphenylamino-silan vom Sdp. 137° (9 mm).

Für $(C_2H_5)_3Si \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3-o = C_{13}H_{23}NSi$ (221,4):

Ber.	N	6,3
Gef.	»	6,3

Triäthyl-N-*p*-methylphenylamino-silan

7,8 g (0,06 Mol) Triäthyl-amino-silan und 3,2 g (0,03 Mol) *p*-Toluidin ergaben nach 7 Stunden 3,7 g Triäthyl-N-*p*-methylphenylamino-silan vom Sdp. 143° (12 mm).

6,7 g (0,05 Mol) Triäthyl-amino-silan, 10,7 g (0,1 Mol) *p*-Toluidin und 20 ml Benzol ergaben nach 3 Stunden 9,2 g Triäthyl-N-*p*-methylphenylamino-silan vom Sdp. 149° (17 mm).

Für $(C_2H_5)_3Si \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(-p) = C_{13}H_{23}NSi$ (221,4):

Ber.	Si	12,7	N	6,3
Gef.	»	12,6	»	6,0

Triäthyl-N-benzylamino-silan

5,2 g (0,04 Mol) Triäthyl-amino-silan und 8,5 g (0,08 Mol) Benzylamin ergaben nach 3 Stunden 5,2 g Triäthyl-N-benzylamino-silan vom Sdp. 133° (9–10 mm).

Für $(C_2H_5)_3Si \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 = C_{13}H_{23}NSi$ (221,4):

Ber.	Si	12,7	Äquiv.-Gew.	221,4
Gef.	»	12,8	»	» 222,9

Triäthyl-N-cyclohexylamino-silan

6,6 g (0,05 Mol) Triäthyl-amino-silan und 10,0 g (0,1 Mol) Cyclohexylamin ergaben nach 10 Stunden 6,1 g Triäthyl-N-cyclohexylamino-silan vom Sdp. 112–113° (10 mm).

Für $(C_2H_5)_3Si \cdot NH \cdot C_6H_{11} = C_{12}H_{27}NSi$ (213,4):

Ber.	Si	13,1	N	6,6
Gef.	»	13,2	»	6,4

Triäthyl-N-[thiazolyl-(2)-amino]-silan

5,2 g (0,04 Mol) Triäthyl-amino-silan und 2,0 g (0,02 Mol) 2-Amino-thiazol wurden zusammen während 2 Stunden auf 100° erwärmt. Danach wurde das unreaktierte Triäthyl-amino-silan unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wurden 2,1 g Triäthyl-amino-silan zurückgewonnen. Aus dem Rückstand wurde durch abwechselndes partielles Kristallisieren, Dekantieren und Schmelzen eine geringe Menge Triäthyl-N-thiazolyl-(2)-amino-silan erhalten. Kristalle.

Für $(C_2H_5)_3Si \cdot NH \cdot C_3H_2NS = C_9H_{18}N_2SSi$ (214,4):

Ber.	Si	13,1	N	13,1
Gef.	»	13,1	»	13,0

ZUSAMMENFASSUNG

Einige Verbindungen $(C_2H_5)_3Si \cdot NH \cdot R$ wurden durch Umsatz von $(C_2H_5)_3Si \cdot NH_2$ mit Aminen $R \cdot NH_2$ dargestellt.

LITERATUR

1. Larsson, E. *Svensk Kem. Tid.* **61** (1949) 59.
2. Bailey, D. L., Sommer, L. H., und Whitmore, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 435.

Eingegangen am 12. November 1949.