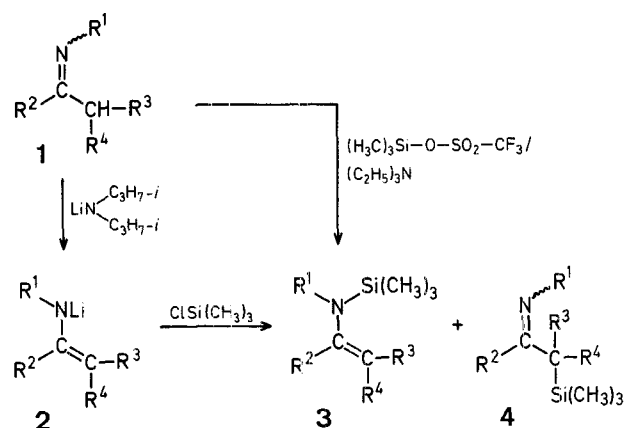




N-Silylenamine durch Silylierung von Iminen mit Trimethylsilyl-triflat

Hubertus AHLBRECHT*, Ernst-Otto DÜBER¹

Fachbereich Chemie der Universität Giessen, Institut für Organische Chemie, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Giessen

N-Silylenamine vom Typ 3 sind bisher nur² durch Silylierung der aus den Iminen 1 erhältlichen Lithioenamine 2³ bzw. der entsprechenden Magnesium-Derivate⁴ zugänglich.

Ein Nachteil dieser Methode besteht in der oft geringen Regioselektivität der Silylierung. Je größer R¹ und je kleiner R³ bzw. R⁴ werden, desto stärker wird die C-Silylierung zu 4 begünstigt. Man erhält meist Gemische aus 3 und 4 oder nur 4^{3,6}.

Wir fanden, daß die Umsetzung der Imine 1 mit dem zur Silylierung von Carbonyl-Verbindungen eingeführten Trimethylsilyl-triflat⁷ ausschließlich die N-Silylenamine 3 liefert. Die Reaktion hat folgende Vorteile:

- Einfache Durchführbarkeit unter milden Bedingungen: man vereinigt die Reaktanden in Triethylamin enthaltendem Petrolether bei Raumtemperatur, trennt nach wenigen Minuten die sich bildenden zwei Phasen und arbeitet destillativ auf.
- Hohe Ausbeuten: die Umsetzung ist quantitativ, in den erhaltenen Rohprodukten läßt sich N.M.R.-spektroskopisch keine Ausgangsverbindung nachweisen.
- Allgemeine Anwendbarkeit: sowohl Aldimine (1a, i) als auch Ketimine (1a–g, j) mit aliphatischer (1a–e, i) oder aromatischer (1f, g, h, j) Amin-Komponente reagieren glatt. Nur bei sterischer Hinderung am N-Atom (1b, c) oder am α-C-Atom (1h) sind drastischere Reaktionsbedingungen erforderlich.

Tabelle 1. N-Trimethylsilylenamine (3) aus Iminen (1) und Trimethylsilyl-triflat

3	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Zeit, Temperatur [°C]	Ausbeute [%]	Kp/torr [°C]	n _D ²⁰	Summenformel ^a
a	CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	5 min, 0°	91	115°/15	1.5179	C ₁₂ H ₁₉ NSi (205.4)
b	<i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	H	H	5 min, r.t. ^b	88	120°/15	1.5072	C ₁₄ H ₂₃ NSi (233.4)
c	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	H	1 d, 110° ^c	84	133°/15	1.5110	C ₁₅ H ₂₅ NSi (247.5)
d	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	5 min, 0°	78	60°/15	1.4400	C ₉ H ₂₁ NSi (171.4)
e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H	5 min, 0°	88	65°/15	1.4400	C ₁₀ H ₂₃ NSi (185.4)
f	C ₆ H ₅	—(CH ₂) ₄ —		H	5 min, r.t.	90	157°/15	1.5366	C ₁₅ H ₂₃ NSi (245.4)
g	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H	5 min, r.t.	94	117°/15	1.5152	C ₁₄ H ₂₃ NSi (235.4)
h	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	36 h, r.t.	84	62°/0.01	1.5142	C ₁₅ H ₂₅ NSi (247.5)
i	—CH ₂ —C ₆ H ₅	H	CH ₃	H	5 min, 0°	89	120°/15	1.5054	C ₁₃ H ₂₁ NSi (219.4)
j	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	5 min, r.t.	93 ^d	113°/15	1.5151	C ₁₃ H ₂₁ NSi (219.4)
j'	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	1 d, r.t.	91 ^e	107°/15	1.5105	

^a Die Mikroanalysen (ausgenommen von 3e und 3i) stimmten mit den berechneten Werten gut überein: C, ±0.29; H, ±0.09; N, ±0.18; 3e: C, -0.45; 3i: C, -0.35.

^b 20 mmol Trimethylsilyl-triflat/25 mmol Triethylamin.

^c 30 mmol Trimethylsilyl-triflat/60 mmol Triethylamin.

^d Produkt enthält <5% 3j' (N.M.R.-spektrometrisch).

^e Produkt enthält 6% 3j (N.M.R.-spektrometrisch).

– Hohe Regioselektivität: man beobachtet stets Angriff am N-Atom. Selbst bei großer sterischer Hinderung am Stickstoff ($R^1 = t\text{-C}_4\text{H}_9$) und geringer sterischer Hinderung am α -C-Atom ($R^3 = R^4 = \text{H}$) bildet sich kein C-Silylimin **4** (**c**).

Bei Iminen von Methylketonen erhält man in einer kinetisch kontrollierten Reaktion zuerst das Δ^1 -Isomer (**3j**), das sich unter den Reaktionsbedingungen in das stabilere Δ^2 -Isomer (**3j'**) umlagert.

– Hohe Stereoselektivität: in allen untersuchten Fällen bildet sich nur das (*E*)-Isomer (**3d**, **e**, **g**, **i**, **j'**)⁸, während man bei der Herstellung von **3g** aus **2g** je nach Aufarbeitung das (*Z*)-Isomer oder ein (*E/Z*)-Gemisch erhält³.

Versuche, Trimethylsilyl-triflat durch das billigere Trimethylsilyl-methansulfonat zu ersetzen, waren wenig erfolgreich. Aus **1a** entstand selbst nach 42stündigem Kochen in Benzol kein **3a**.

Tabelle 2. N.M.R.-Daten der *N*-Trimethylsilylenamine **3**

3	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃ /TMS _{int.}) ^a δ [ppm]	¹³ C-N.M.R. (CDCl ₃ /TMS _{int.}) ^b δ [ppm]
a	0.01 [s, Si(CH ₃) ₃]; 2.68 (s, N—CH ₃); 4.22, 4.28 (s, C—CH ₂); 7.16–7.4 (m, C ₆ H ₅)	0.3 [q, Si(CH ₃) ₃]; 36.0 (q, N—CH ₃); 94.4 (t, C—CH ₂); 127.7, 127.9 (d, C ^o , C ^m , C ^p); 141.9 (s, C ⁱ); 156.0 (s, C—CH ₂)
b	0.19 [s, Si(CH ₃) ₃]; 0.98 [d, <i>J</i> = 6.4 Hz, CH(CH ₃) ₂]; 3.35 [sept., <i>J</i> = 6.7 Hz, CH(CH ₃) ₂]; 4.71, 5.03 (d, <i>J</i> = 1.1 Hz, C=CH ₂); 7.15–7.5 (m, C ₆ H ₅)	1.2 [q, Si(CH ₃) ₃]; 23.8 [q, CH(CH ₃) ₂]; 49.0 [d, CH(CH ₃) ₂]; 108.8 (t, C—CH ₂); 127.4, 127.6, 127.8 (d, C ^o , C ^p , C ^m); 143.6 (s, C ⁱ); 151.1 (s, C—CH ₂)
c	0.22 [s, Si(CH ₃) ₃]; 1.15 [s, C(CH ₃) ₃]; 4.82, 5.39 (d, <i>J</i> = 1.0 Hz, C=CH ₂); 7.12–7.53 (m, C ₆ H ₅)	4.1 [q, Si(CH ₃) ₃]; 31.7 [q, C(CH ₃) ₃]; 55.1 [s, C(CH ₃) ₃]; 112.6 (t, C—CH ₂); 127.0, 127.4, 127.8 (d, C ^o , C ^p , C ^m); 143.7 (s, C ⁱ); 152.4 (s, C—CH ₂)
d	0.10 [s, Si(CH ₃) ₃]; 0.94 (t, <i>J</i> = 7.8 Hz, CH ₂ —CH ₃); 1.58 (d, <i>J</i> = 6.8 Hz, C—CH—CH ₃); 2.15 (q, <i>J</i> = 7.5 Hz, CH ₂ —CH ₃); 2.59 (s, N—CH ₃); 4.79 (q, <i>J</i> = 7.1 Hz, —CH—CH ₃)	0.5 [q, Si(CH ₃) ₃]; 12.3, 12.5 (q, CH ₂ —CH ₃); 21.4 (t, CH ₂ —CH ₃); 34.3 (q, N—CH ₃); 107.5 (d, C—CH—CH ₃); 148.9 (s, C—CHCH ₃)
e	0.10 [s, Si(CH ₃) ₃]; 0.84, 0.87 (t, CH ₂ —CH ₃); 1.51 (d, NCH ₂ —CH ₃); 1.98 (q, C—CH—CH ₃); 2.82 (q, CH ₂ —CH ₃); 4.72 (q, N—CH ₂ —CH ₃); C—CH—CH ₃)	1.0 [q, Si(CH ₃) ₃]; 12.2, 12.6, 16.0 (q, CH ₃); 20.4 (t, C—C—CH ₂); 39.2 (t, N—CH ₃); 112.3 (d, C—CH—CH ₃); 145.4 (s, C—CH—CH ₃)
f	0.25 [s, Si(CH ₃) ₃]; 1.56, 1.87, 2.04 (m, br, CH ₂); 5.32 (t, <i>J</i> = 3.5 Hz, C—CH); 6.56–7.15 (m, C ₆ H ₅)	1.5 [q, Si(CH ₃) ₃]; 22.4, 23.6, 25.2, 29.5 (t, CH ₂); 120.0, 121.8 (d, C—CH, C ^o); 120.7 (d, C ^o); 128.6 (d, C ^m); 141.8 (s, C—CH); 147.9 (s, C ⁱ)
g	0.30 [s, Si(CH ₃) ₃]; 0.91 (t, <i>J</i> = 7.5 Hz, CH ₂ —CH ₃); 1.66 (d, <i>J</i> = 7.2 Hz, C—C—CH ₃); 2.05 (q, <i>J</i> = 7.8, CH ₂ —CH ₃); 5.29 (q, 7.0 Hz, C—H); 6.82–7.32 (m, C ₆ H ₅)	1.8 [q, Si(CH ₃) ₃]; 12.2, 12.8 (q, CH ₃); 22.8 (t, CH ₂); 118.5, 120.3 (d, C—CH, C ^o); 121.7 (d, C ^o); 128.6 (d, C ^m); 144.8 (s, C—CH); 148.0 (s, C ⁱ)
h	0.26 [s, Si(CH ₃) ₃]; 0.78, 1.00 (t, <i>J</i> = 7.5 Hz, CH ₃); 1.93, 2.05 (q, <i>J</i> = 7.5 Hz, CH ₂); 5.74 (s, C—CH); 6.95–7.12 (m, C ₆ H ₅)	0.8 [q, Si(CH ₃) ₃]; 11.8, 13.2 (t, H ₃ C); 21.6, 26.0 (q, CH ₂); 117.9 (d, C ^o); 118.6, 125.9 (d, C—CH, C ^o); 128.7 (d, C ^m); 142.1 (s, C—CH); 149.6 (s, C ⁱ)

Tabelle 2. (Fortsetzung)

3	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃ /TMS _{int.}) ^a δ [ppm]	¹³ C-N.M.R. (CDCl ₃ /TMS _{int.}) ^b δ [ppm]
i	0.17 [s, Si(CH ₃) ₃]; 1.48 (d/d, <i>J</i> = 6.2/1.5 Hz, C—CH—CH ₃); 4.12 (d/q, <i>J</i> = 13.5/6.5 Hz, C—CH—CH ₃); 4.21 (s, CH ₂); 6.20 (d/q, <i>J</i> = 13.4, 1.1 Hz, NCH—C); 7.23 (s, br, C ₆ H ₅)	–0.3 [q, Si(CH ₃) ₃]; 15.6 (q, CH ₃); 49.0 (t, CH ₂); 95.6 (d, C—CH—CH ₃); 126.3 (d, C ^o , C ^m); 128.2 (d, C ^m); 134.2 (d, C—CH—CH ₃); 140.6 (s, C ⁱ)
j	0.27 [s, Si(CH ₃) ₃]; 0.98 (t, <i>J</i> = 7.5 Hz, CH ₂ —CH ₃); 1.96 (q, <i>J</i> = 6.8 Hz, CH ₂ —CH ₃); 4.52, 4.61 (s, Tieffeld-Signal verbreitert, C—CH ₂); 6.91–7.32 (m, C ₆ H ₅)	1.4 [q, Si(CH ₃) ₃]; 12.6 (q, CH ₃); 28.3 (t, CH ₂); 101.3 (t, C—CH ₂); 122.6 (d, C ^o); 125.4 (d, C ^o); 128.6 (d, C ^m); 146.9 (s, C ⁱ); 154.3 (s, C—CH ₂)
j'	0.30 [s, Si(CH ₃) ₃]; 1.66 (d, <i>J</i> = 6.0 Hz, C—CH—CH ₃); 1.69 [d, <i>J</i> = 1 Hz, C—C(NC ₆ H ₅)—CH ₃]; 5.29 (q/q, <i>J</i> = 6.0/1.2 Hz, C—CH—CH ₃); 6.81–7.34 (m, C ₆ H ₅)	1.4 [q, Si(CH ₃) ₃]; 13.2, 17.0 (q, CH ₃); 119.4, 120.3 (d, C—CH, C ^o); 119.8 (d, C ^o); 128.7 (d, C ^m); 139.3 (s, C—CH); 148.2 (s, C ⁱ)

^a Gemessen bei 100 MHz mit einem Jeol JNM-MH-100-Spektrometer.

^b Gemessen bei 20 MHz mit einem Varian CFT-20 Spektrometer. Die angegebenen Multiplizitäten beziehen sich auf „off resonance“ Spektren.

N-Silylenamine (**3**) aus Iminen (**1**) und Trimethylsilyl-triflat; allgemeine Arbeitsvorschrift:

In eine Lösung des Imines (**1**; 10 mmol) und Triethylamin (20 mmol, 2 g) in Petrolether (20 ml, Kp: 50–70 °C) rührt man unter Argon bei 0 °C oder Raumtemperatur Trimethylsilyl-triflat (s. Tabelle 1) ein. Die Lösung trübt sich momentan, und es bilden sich zwei Phasen. Nach der in Tabelle 1 angegebenen Zeit wird die leichtere organische Phase abgetrennt, der Petrolether abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert (Kugelrohr). Auf die so erhaltenen Produkte sind die Ausbeuten bezogen.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen.

Eingang: 20. Dezember 1979

* Korrespondenz-Adresse.

¹ E. O. Düber, *Dissertation*, Universität Giessen, in Vorbereitung.

² Über eine Ausnahme mit beschränkter präparativer Bedeutung s. A. G. Brook, C. Golino, E. Matern, *Can. J. Chem.* **56**, 2286 (1978).

³ H. Ahlbrecht, D. Liesching, *Synthesis* **1976**, 746.

⁴ I. Y. Belavin, N. A. Fedoseeva, Y. I. Baukov, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **44**, 569 (1974); *J. Gen. Chem. USSR* **44**, 546 (1974).

⁵ E. Popowski, K. Konzempel, G. Schott, *Z. Chem.* **14**, 289 (1974).

E. Popowski, *Z. Chem.* **15**, 275 (1975); **17**, 341 (1977).

⁶ E. J. Corey, D. Enders, M. G. Bock, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 7.

⁷ G. Simchen, W. Kober, *Synthesis* **1976**, 259.

G. Simchen, W. West, *Synthesis* **1977**, 247.

⁸ Die Zuordnung erfolgte nach R. Stradi, D. Pocar, *Chim. Ind. (Milano)* **53**, 265 (1971), aufgrund der fehlenden Homoallyl-Kopplung, die man in den (*Z*)-Isomeren stets beobachtet.