

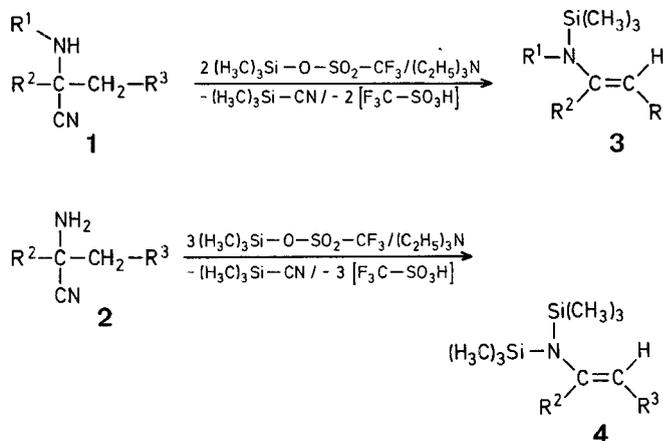
N-Silyl-enamine und *N,N*-Bis-silyl-enamine durch Silylierung von α -Aminonitrilen mit Trimethylsilyl-triflat

Hubertus AHLBRECHT*, Ernst-Otto DÜBER¹

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

Das außerordentlich hohe Silylierungspotential von Trimethylsilyl-triflat² hat diesem Reagenz zu einer schnell wachsenden Bedeutung für die Einführung der Trimethylsilyl-Gruppe in organische Verbindungen verholfen³. So lassen sich mit seiner Hilfe die Substanzklassen der *N*-Silyl-enamine⁴ und *N,N*-Bis-silyl-enamine⁵ durch Silylierung der entsprechenden Imine sehr viel einfacher und ergiebiger gewinnen, als nach den bisher bekannten Verfahren⁶⁻¹⁰. Eingeschränkt ist diese Methode allerdings durch die Zugänglichkeit der als Edukte benötigten Imine. Zum Beispiel lassen sich *N*-Arylimine aliphatischer Aldehyde nur schlecht gewinnen¹¹ und die *N*-Silylimine müssen relativ aufwendig durch Addition von Organolithium-Verbindungen an Nitrile und anschließende Silylierung hergestellt werden⁵, ein Weg, der nicht auf Derivate von cyclischen Ketonen oder von Aldehyden anwendbar ist. Letztere müssen daher aus Hexahydrotriazinen *in situ* hergestellt werden. Dabei sind die Ausbeuten relativ niedrig⁵. Sehr viel stabiler als die Imine und damit aus den entsprechenden Carbonyl-Verbindungen auch besser zugänglich sind deren Cyanwasserstoff-Addukte, die 2-Aminoalkannitrile der Typen **1** und **2**¹². In ihrer Umsetzung mit Trimethylsilyl-triflat haben wir jetzt eine allgemein anwendbare Methode zur Herstellung sowohl monosilylierter Enamine (**3**) als auch bis-silylierter Enamine (**4**) gefunden. Die Umsetzung wird in Petrolether

oder Benzol in Gegenwart eines Überschusses an Triethylamin unter Inertgas (Argon) durchgeführt. Die Reaktion verläuft unter Abspaltung von Cyanotrimethylsilan und ist bei Raumtemperatur meist schon nach wenigen Minuten beendet, erkennbar am Auftreten einer zweiten Phase. In Petrolether unlösliche α -Aminonitrile (**1**, **2**) können in Suspension umgesetzt werden.



Wie die Beispiele in Tabelle 1 zeigen, erfolgt die Umsetzung allgemein in hohen Ausbeuten unter regioselektiver Silylierung ausschließlich am N-Atom. Ausnahmen findet man nur im Fall der Grundverbindungen ($\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$) der 2-Aminoalkannitrile (**1a** und **2a**). Hier beobachtet man als Folgereaktion die C-Silylierung der *N*-Silyl-Verbindungen **3a** und **4a** zu den Verbindungen **5** bzw. **6**.

Diese Weiterreaktion macht eine Reinherstellung der Verbindung **3a** unmöglich. Die niedrige Ausbeute bei der Herstel-

Tabelle 1. *N*-(Trimethylsilyl)-enamine (**3-6**) aus α -Aminonitrilen (**1, 2**) und Trimethylsilyl-triflat

Edukt	Produkt	R ¹	R ²	R ³	Trimethylsilyl-triflat/ Triethylamin[equiv]	Solvens	Reaktions- zeit	Ausbeute [%]	Kp/torr ^a [°C]	n _D ²⁰	Summen- formel ^b
1a	3a	C ₆ H ₅	H	H	2.1/3	C ₆ H ₆ /PE	10 min	— ^c			
1a	5	C ₆ H ₅	H	Si(CH ₃) ₃	3.2/4	C ₆ H ₆	10 min	80	143°/12	1.5036	C ₁₄ H ₂₅ NSi ₂ (236.5)
1b	3b	C ₆ H ₅	H	CH ₃	2.1/3	PE	4 h	82	175°/12	1.5024	C ₁₂ H ₁₉ NSi (205.4)
1c	3c (k) ⁴	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	2.1/3	PE	14 h	— ^d			
1c	3c (t) ⁴	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	2.1/3	PE	10 min	92 ^e	107°/15	1.5105	C ₁₃ H ₂₁ NSi (219.4)
1d	3d ⁴	C ₆ H ₅	—(CH ₂) ₄ —		2.1/3	PE	10 min	92	157°/15	1.5366	C ₁₅ H ₂₃ NSi (245.4)
1e	3e ⁶	CH ₃	—(CH ₂) ₄ —		2.1/3	PE	10 min	97	98°/12	1.4743	C ₁₀ H ₂₁ NSi (183.4)
2a	4a ^{5,8}		H	H	3.2/4	PE	10 min	39	80°/12	1.4416	C ₈ H ₂₁ NSi ₂ (187.4)
2a	6 ⁵		H	Si(CH ₃) ₃	5.0 ^f	(C ₂ H ₅) ₃ N	2 h	66	100°/12	1.4534	C ₁₁ H ₂₉ NSi ₃ (262.6)
2b	4b ⁵		H	C ₂ H ₅	3.2/4	PE	10 min	85	98°/12	1.4365	C ₁₀ H ₂₅ NSi ₂ (215.5)
2c	4c		CH ₃	H	3.2/4	PE	5 h	73 ^g	100°/12	1.4372	C ₉ H ₂₃ NSi ₂ (201.5)
2d	4d (k)		C ₂ H ₅	H	3.2/4	PE	10 min	87 ^h	105°/12	1.4436	C ₁₀ H ₂₅ NSi ₂ (215.5)
2d	4d (t)		CH ₃	CH ₃	3.2/4	PE	22 h	— ⁱ			
2e	4e		—(CH ₂) ₃ —		3.2/4	PE	10 min	91	85°/12	1.4589	C ₁₁ H ₂₅ NSi ₂ (227.5)
2f	4f		—(CH ₂) ₄ —		3.2/4	C ₆ H ₆	15 min	94	150°/12	1.4633	C ₁₂ H ₂₇ NSi ₂ (241.5)

^a Temperatur des Kugelrohrfens, nach Angaben der Hersteller um ~20 °C über der Siedetemperatur.

^b Die Mikroanalysen der neuen Verbindungen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ±0.30; H, ±0.17; N, ±0.31.

^c Es entsteht in schlechter Ausbeute **5**.

^d In PE läßt sich nach 4 min **3c** (k) (75%) neben **3c** (t) (25%) ¹H-N.M.R.-spektroskopisch nachweisen. In Benzol hat sich nach 1 min schon 75% an **3c** (t) gebildet. [Die Bezeichnungen (k) und (t) sind abgeleitet von „kinetisch“ und „thermodynamisch“].

^e Enthält 5% **3c** (k) (¹H-N.M.R.-spektroskopisch).

^f In diesem Fall wird die Base als Solvens verwendet.

^g Zur speziellen Aufarbeitung siehe Arbeitsvorschrift.

^h Enthält 7% **4d** (t) (¹H-N.M.R.-spektroskopisch).

ⁱ Man erhält neben einer Spur **4d** (t) in guter Ausbeute **4d** (k). Über Versuche zur Umlagerung siehe Text.

Tabelle 2. N.M.R.-Daten der neuen *N*-(Trimethylsilyl)-enamine **3** und *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-enamine **4**^a

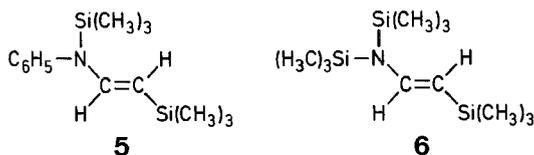
Verbindung	¹ H-N.M.R. (C ₆ D ₆ /TMS _{int}) ^b δ [ppm]	¹³ C-N.M.R. (C ₆ D ₆ /TMS _{int}) ^c δ [ppm]
5	0.12 (s, N—Si—CH ₃ , HC—Si—CH ₃) ^d ; 4.09 (d, <i>J</i> = 16.0 Hz, HC=CH—N); 6.76 (d, <i>J</i> = 16.0 Hz, HC—N); 6.85–7.25 (m, C ₆ H ₅)	0.00 (q, N—Si—CH ₃ , HC—Si—CH ₃) ^d ; 94.9 (d, HC=CH—N); 125.9 (d, C ^o); 129.4, 130.0 (d, C ^m , C ^o); 143.9 (s, C ⁱ); 146.6 (d, CH—N)
3b	0.12 (s, Si—CH ₃); 1.57 (d/d, ³ <i>J</i> = 6.3 Hz, ⁴ <i>J</i> = 1.1 Hz, C—CH ₃); 4.24 (d/q, <i>J</i> = 13.4/6.4 Hz, HC=CH—N); 6.33 (d/q, ³ <i>J</i> = 13.6 Hz, ⁴ <i>J</i> = 1.2 Hz, HC—N); 6.8–7.2 (m, C ₆ H ₅)	0.00 (q, Si—CH ₃); 15.3 (q, C—CH ₃); 98.7 (d, HC=CH—N); 125.1 (d, C ^o); 129.1, 129.4 (d, C ^m , C ^o); 136.4 (d, HC—N); 145.5 (s, C ⁱ)
3e		1.3 (q, Si—CH ₃); 23.3, 24.0, 25.2, 29.5 (t, CH ₂); 34.5 (q, N—CH ₃); 106.7 (d, C=CH); 145.2 (s, C=CH)
4c	0.20 (s, Si—CH ₃); 1.66 (s, C—CH ₃); 4.40, 4.60 (s, Signal bei 4.60 verbreitert, CH ₂)	2.0 (q, Si—CH ₃); 27.5 (q, C—CH ₃); 108.6 (t, CH ₂); 149.8 (s, C—N)
4d (k)	0.21 (s, Si—CH ₃); 0.94 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, C—CH ₃); 1.91 (q, <i>J</i> = 7.1 Hz, CH ₂ —CH ₃); 4.51, 4.63 (s, Signal bei 4.63 verbreitert, C=CH ₂)	2.2 (q, Si—CH ₃); 11.7 (q, C—CH ₃); 33.6 (t, CH ₂ —CH ₃); 105.5 (t, C=CH ₂); 155.0 (s, C—N)
4e	0.15 (s, CH ₃); 1.65–1.9 (m, H ₂ C—CH ₂ —CH ₂); 1.9–2.4 (m, H ₂ C—C=CH—CH ₂); 5.03 (m, CH)	2.0 (q, CH ₃); 23.0, 30.4, 38.6 (t, CH ₂); 119.9 (d, CH); 149.0 (s, C—N)
4f	0.18 (s, CH ₃); 1.1–1.45 [m, H ₂ C—(CH ₂) ₂ —CH ₂]; 1.5–1.85 (m, H ₂ C—C=CH—CH ₂); 5.09 (m, CH)	2.2 (q, CH ₃); 22.5, 23.7, 25.4, 34.9 (t, CH ₂); 120.5 (d, CH); 143.0 (s, C—N)

^a Die N.M.R.-Daten der Verbindungen **3c**, **d**, **e** und **4a**, **b** sind unten in Tabelle 1 angegebenen Literaturstellen beschrieben.

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

^c Gemessen bei 20 bzw. 25.16 MHz mit einem Varian CFT-20- bzw. XL-100-Spektrometer. Die angegebenen Multiplizitäten beziehen sich auf „off-resonance“-Spektren.

^d In CDCl₃ erscheinen die Signale der Trimethylsilyl-Gruppen getrennt.



lung der Verbindung **4a** unter Verwendung der normalen Menge (3.2 equiv) Silylierungsmittel ist auf Verluste bei der Aufarbeitung der relativ instabilen Verbindung **4a** zurückzuführen. Die Produkte **5** und **6** sind durch Verwendung eines zusätzlichen Equivalentes Trimethylsilyl-triflat gezielt zugänglich. 2-Methyl-2-phenylaminobutanitril (**1c**) läßt sich nicht wie das entsprechende Imin⁴ regioselektiv in **3c**(k) überführen, da die Umlagerung zu **3c**(t) zu rasch erfolgt. Dagegen ist das aus 2-Amino-2-methylbutannitril (**2d**) entstehende **4d**(k) stabil. Die Isomerisierung zu **4d**(t) erfordert recht drastische Bedingungen [Erhitzen (17 h) auf 110 °C in Gegenwart von Triethylammonium-triflat [(C₂H₅)₃NH F₃C—SO₃^o] und erfolgt unter teilweiser Zersetzung.

Wenn die Produkte **3** und **4** als (*Z*/*E*)-Isomere auftreten können, findet man stets nur ein Isomer, dem wir in Analogie zu früheren Befunden^{4,5} die *E*-Konfiguration zuschreiben.

Es lag nahe, die Methode auch auf die Herstellung nicht silylierter tertiärer Enamine zu übertragen. Allerdings waren entsprechende Versuche mit Aminonitrilen aus Aceton und Propanal bisher wenig erfolgreich. In der Reaktionslösung lassen sich zwar ¹H-N.M.R.-spektroskopisch die Enamine an Hand der Signale der Vinyl-Protonen nachweisen; eine Isolierung war jedoch wegen rasch erfolgender Zersetzung nicht möglich.

N-(Trimethylsilyl)-enamine (**3**, **4**); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung bzw. Suspension des α -Aminonitrils (**1**, **2**; 10 mmol) in Petrolether (Kp: 30–50 °C; 20 ml) oder Benzol (20 ml) wird unter Argon mit der in Tabelle 1 angegebenen Menge Triethylamin versetzt. Danach läßt man bei Raumtemperatur die in Tabelle 1 angegebene Menge Trimethylsilyl-triflat zutropfen. Die Lösung trübt sich, und es bilden sich zwei Phasen. Nach der in Tabelle 1 angegebenen Zeit wird die leichtere organische Phase abgetrennt, Solvens und gebildetes Cy-

anotrimethylsilyl im Wasserstrahl-Vakuum abgezogen und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Im Fall des Produktes **4c** wird nach Abziehen des Solvens noch 30 min bei 40 °C/12 torr gerührt, um letzte Solvensspuren zu entfernen, und das Produkt dann bei Raumtemperatur und 0.001 torr in eine gekühlte (Methanol/Trockeneis) Vorlage destilliert.

Wir danken den Herren Dr. H. O. Kalinowski und W. Kreiling für die Aufnahme der N.M.R.-Spektren, Herrn A. Schönke für die Ausführung der Mikroanalysen, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Eingang: 2. Juli 1982

* Korrespondenz-Adresse.

- E. O. Düber, *Dissertation*, Universität Gießen, in Vorbereitung.
- G. Simchen, H. H. Herrgott, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1781.
- H. Emde et al., *Synthesis* **1982**, 1.
R. Noyori, S. Murata, M. Suzuki, *Tetrahedron* **37**, 3899 (1981).
- H. Ahlbrecht, E. O. Düber, *Synthesis* **1980**, 630.
- H. Ahlbrecht, E. O. Düber, *Synthesis* **1982**, 273.
- H. Ahlbrecht, D. Lieschung, *Synthesis* **1976**, 746.
- A. G. Brook, C. Golino, E. Matern, *Can. J. Chem.* **56**, 2286 (1978).
J. Y. Belavin, N. A. Fedoseeva, Y. J. Baukov, J. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **44**, 569 (1974); *J. Gen. Chem. USSR* **44**, 546 (1974).
E. Popowski, K. Konzempel, G. Schott, *Z. Chem.* **14**, 289 (1974).
E. Popowski, *Z. Chem.* **15**, 275 (1975); **17**, 341 (1977).
M. Fourtignon, B. De Jeso, J. C. Pommier, *J. Organomet. Chem.* **193**, 165 (1980).
- W. Walter, H. W. Lüke, *Angew. Chem.* **89**, 550 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 535 (1977).
A. R. Bassindale, A. G. Brook, P. F. Jones, J. A. G. Stewart, *J. Organomet. Chem.* **152**, C25 (1978).
- A. M. Churakov, S. L. Joffe, B. N. Khasapov, V. A. Tartakovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1978**, 129; *C. A.* **89**, 6354 (1978).
- R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, M. Pataud-Sat, *J. Org. Chem.* **46**, 3372 (1981).
- S. Dayagi, Y. Degani, in: S. Patai, *The Chemistry of the C=N Double Bond*, Interscience Publishers, London 1970, p. 61 ff.
- P. Kurtz, in: Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., herausgegeben von E. Müller, Band 8, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1952, p. 279 ff.