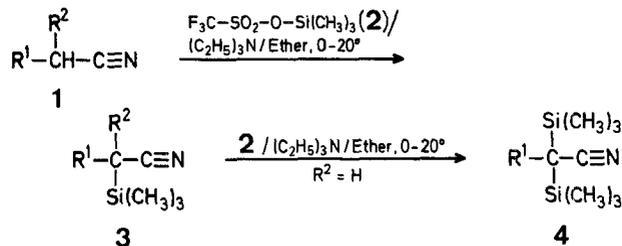
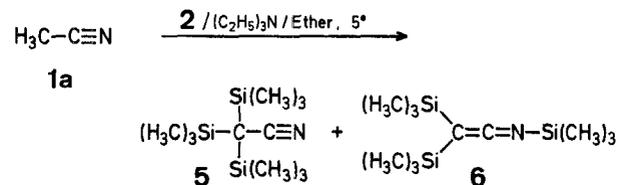


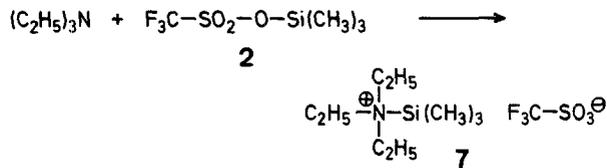
Unsere Untersuchungen zur Silylierung polarer Mehrfachbindungssysteme^{1,8,9} mit Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat (**2**)/Triethylamin ergaben bei Alkannitrilen (**1**) in Ether bei 0–20° eine von der Art der Substituenten unabhängige, regioselektive Silylierung am α -C-atom (C-2). Da Trialkylsilyl-Gruppen die *CH*-Acidität erhöhen, reagieren die zunächst entstehenden α -Silylnitrile (**3**) in einer oft schnelleren Folgereaktion mit **2** zu den α,α -Disilylnitrilen **4**.



Acetonitril (**1a**) weicht von den bisher untersuchten Nitrilen insofern ab, als neben dem bisher unbekanntem Tris[trimethylsilyl]-acetonitril (**5**) auch das bereits früher hergestellte *N*,2,2-Tris[trimethylsilyl]-ketenimin (**6**) entsteht.



Für die Aufklärung des Reaktionsablaufs war von Bedeutung, daß es uns erstmals gelang, bei der Reaktion von **2** mit Triethylamin ein *N,N*-Diethyl-*N*-trimethylsilylethanaminiumsalz (**7**) als extrem hydrolyseempfindliche, kristalline Substanz zu isolieren. Die ionische Struktur des Produktes **7** konnte I.R.-spektroskopisch gesichert werden.



Wir nehmen daher an, daß im System **2**/Triethylamin das Salz **7** das silylierende Agens darstellt, welches mit Nitrilen

Silylierung von Nitrilen mit Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat (Trimethylsilyl-triflat)

H. EMDE¹, G. SIMCHEN*

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Alkannitrile konnten bisher nur nach vorheriger α -Metallierung trialkylsilyliert werden²⁻⁷. Als Reaktionsprodukte wurden 1-Trialkylsilyl- und *N*,2-Bis[trialkylsilyl]-ketenimine erhalten². Nur Arylacetonitrile konnten auf diese Weise gezielt in α -trimethylsilyl-substituierte Derivate übergeführt werden³.

Tabelle 1. Trimethylsilylierung von Alkannitrilen (1) mit Trimethylsilyl-trifluoromethansulfonat (2)

1	R ¹	R ²	Reaktionsbedingungen	Produkt	Ausbeute [%]	Kp/torr	Bruttoformel ^a (Mol.-Gew.)
a	H	H	5°, 2 h	5+6	73 ^b	92°/12 (6: 214–216°/760) ^d	C ₁₁ H ₂₇ NSi ₃ (257.6)
b	H ₃ C—	H	5°, 3 h	4b	33	66°/0.05	C ₉ H ₂₁ NSi (171.4)
c	H ₃ CO—	H	20°, 24 h	3c	55	71°/25	C ₆ H ₁₃ NOSi ^c (143.3)
d	Cl	H	5°, 2 h	4d	65	97°/12	C ₈ H ₁₈ ClNSi ₂ (219.9)
e	NC—	H	5°, 2 h	3e	80	F: 173°	C ₆ H ₁₀ N ₂ Si (138.2)
f	C ₆ H ₅	H	15°, 2 h	3f	48	88°/0.1 (126–129°/7) ⁶	C ₁₁ H ₁₅ NSi (189.3)
g	C ₆ H ₅	CH ₃	5°, 4 h	3g	34	95°/0.03 (106°/0.5) ³	C ₁₂ H ₁₇ NSi (203.4)

^a Die Mikroanalysen der neuen Verbindungen zeigten die folgenden maximalen Fehler: C, ±0.58; H, ±0.16; N, ±0.49; Cl, –0.66.

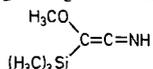
^b Produktverteilung laut ¹H-N.M.R.-Analyse: 56.5% 5, 43.5% 6.

^c Bei Verbindung 3c wurde wegen der extremen Toxizität auf eine Analyse verzichtet. Ein Mitarbeiter erlitt beim Einatmen geringster Spuren von Verbindung 3c schwere Atembeschwerden, die nach kurzer Zeit zum Kreislaufkollaps führten.

Tabelle 2. Spektrale Daten der Verbindungen 3–6

Produkt	I.R. (Film) ν _{max} [cm ⁻¹]	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃) δ [ppm]
5+6	2210 (C≡N); 2020 (C=C=N); 1250, 840 (Si—C)	0.055 [s, C—Si(CH ₃) ₃]; 0.14 [s, C=C—Si(CH ₃) ₃]; 0.17 [s, —N—Si(CH ₃) ₃]
4b	2200 (C≡N); 1255, 840 (Si—C)	0.17 [s, Si(CH ₃) ₃]; 1.27 (s, CH ₃)
3c	2220 (C≡N); 1250, 850 (Si—C)	0.13 [s, Si(CH ₃) ₃]; 3.40 (s, OCH ₃); 3.60 (s, CH)
4d	2200 (C≡N); 1250, 850 (Si—C)	0.27 [s, Si(CH ₃) ₃]
3e ^d	3340 (N—H); 2240 (C≡N); 2200 (C=C=N); 1255, 845 (Si—C) [in KBr]	0.43 [s, Si(CH ₃) ₃]; 4.75 (N—H)
3f	2220 (C≡N); 1255, 845 (Si—C)	0.20 [s, Si(CH ₃) ₃]; 3.27 (s, C—H); 7.33 (m, C ₆ H ₅)
3g	2220 (C≡N); 1255, 845 (Si—C)	0.13 [s, Si(CH ₃) ₃]; 1.77 (s, CH ₃); 7.33 (m, C ₆ H ₅)

^a Verbindung 3e liegt überwiegend in der tautomeren Keten-imin-Form vor:



(1) oder anderen Mehrfachbindungssystemen^{1–8,9} über vier- bzw. sechsgliedrige Übergangszustände zu den Verbindungen 3–6 reagiert.

Methoxytrimethylsilylacetonitril (3c):

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Calciumchlorid-Trockenrohr gibt man eine Lösung von Triethylamin (11.1 g, 0.11 mol) in absolutem Ether (100 ml) und danach Trimethylsilyltrifluoromethansulfonat (2; 24.4 g, 0.11 mol). Man rührt das Gemisch unter Durchleiten von Stickstoff und läßt bei 0–5° Methoxyacetonitril (1c; 7.8 g, 0.11 mol) zutropfen. Es bilden sich zwei Phasen. Man rührt noch 24 h bei Raumtemperatur, trennt die Ether-Schicht ab, destilliert den Ether ab und destilliert den Rückstand im Vakuum; Ausbeute: 8.6 g (55%); Kp: 24°/0.05 torr.

2,2-Bis[trimethylsilyl]-propannitril (4b):

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Calciumchlorid-Trockenrohr gibt man eine Lösung von Triethylamin (11.1 g, 0.11 mol) in absolutem Ether (100 ml) und danach Trimethylsilyltrifluoromethansulfonat (2; 24.4 g, 0.11 mol). Man rührt das Gemisch unter Durchleiten von Stickstoff und läßt bei 0–5° Propannitril (1b; 2.76 g, 0.055 mol) zutropfen. Das Gemisch wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich zwei Phasen bilden. Die Ether-Schicht wird abgetrennt, der Ether abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert; Ausbeute: 7.24 g (33%); Kp: 66°/0.05 torr.

N,N-Diethyl-N-trimethylsilylethanaminium Trifluoromethansulfonat (7):

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer, Rückflußkühler und Calciumchlorid-Trockenrohr gibt man eine Lösung von Triethylamin (2.79 g, 0.0276 mol) in absolutem Ether (100 ml) und läßt hierzu unter Durchleiten von trockenem Stickstoff Trimethylsilyltrifluoromethansulfonat (2; 6.14 g, 0.0276 mol) tropfen. Anschließend wird ein Teil des Ethers (~50 ml) im Vakuum abgezogen, wobei 7 als farbloses, kristallines Produkt ausfällt; Ausbeute: 8.9 g (100%); F: 57°.

C₁₀H₂₄F₃NO₃SSi ber. C 37.14 H 7.48 N 4.23 S 9.91
(323.4) gef. 36.23 7.40 4.26 10.19

I.R. (Nujol): ν_{max} = 1035, 1155 cm⁻¹ (F₃C—SO₃⁻) [anstelle der (—SO₂—O—)-Valenzschwingungen von 2 (1157, 1393 cm⁻¹)].

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Eingang: 19. April 1977

* Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

¹ H. Emde, *Dissertation*, Universität Stuttgart, in Bearbeitung.

² D. S. Watt, *Synth. Commun.* **4**, 127 (1974).

³ J. P. Llonch, E. Fraïnet, *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)* [C] **276**, 1803 (1973).

⁴ C. R. Krüger, E. G. Rochow, *Angew. Chem.* **75**, 793 (1963).

⁵ G. A. Gornowicz, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1714 (1971).

⁶ M. Prober, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2274 (1956).

⁷ J. Martel, M. Varache, *J. Organomet. Chem.* **38**, C29 (1972).

⁸ G. Simchen, W. Kober, *Synthesis* **1976**, 259.

⁹ G. Simchen, W. West, *Synthesis* **1977**, 247.

¹⁰ H. W. Roesky, H. H. Giere, *Z. Naturforsch.* [b] **25**, 773 (1970).