

Zur Synthese und Reaktivität aminofunktioneller Silyltriflate

Wolfram Uhlig¹ und Carola Tretner

Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Postfach 8, D-06099 Halle / Saale (Deutschland)

(Eingegangen den 5. Juli 1993)

Abstract

The highly reactive silyltriflates are valuable silylating reagents. Aminosubstituted silyltriflates $R(Et_2N)_{3-n}SiOTf_n$ ($n = 1, 2$) are obtained by treatment of di-, tri- and tetraaminosilanes with trifluoromethanesulfonic acid. The title compounds show a versatile reactivity towards nucleophiles. Reactions with a stoichiometric ratio of 1:1 proceed exclusively under substitution of the triflate group. The amino groups show an inert behaviour. Therefore the title compounds are ideal transmitters of aminosilyl groups. They have been characterised by NMR spectroscopy (^{29}Si , 1H).

Zusammenfassung

Silyltrifluormethansulfonate sind hochreaktive wertvolle Silylierungsmittel. Durch Umsetzung von Di-, Tri- und Tetraaminosilanen mit Trifluormethansulfonsäure werden aminosubstituierte Silyltriflatderivate erhalten. Diese zeigen gegenüber Nucleophilen eine vielseitige Reaktivität. Die Umsetzungen im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 verlaufen ausschließlich unter Substitution der Triflatgruppe. Die Aminosubstituenten verhalten sich hingegen inert. Somit sind die Titelverbindungen ideale Überträger für Aminosilylgruppen. Alle Verbindungen werden NMR-spektroskopisch charakterisiert (^{29}Si , 1H).

Key words: Silyl; Triflate

1. Einleitung

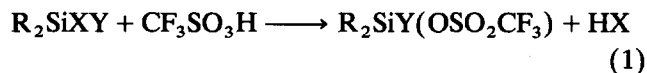
Trifluormethansulfonate des Siliciums haben als hocheffektive Reagenzien für viele Silylierungsprozesse eine Ausnahmestellung erlangt. Dieses steht im Einklang mit ihrer Zuordnung zu den sogenannten Superelektrophilen [1]. In zahlreichen Arbeiten wurde gezeigt, daß sowohl viele organische Substanzklassen mit C-H-aciden Zentren [2–9] als auch andere acide Element-Wasserstoff-Verbindungen [10–17] unter milden Bedingungen und in kurzen Reaktionszeiten in hohen Ausbeuten silyliert werden. Wie wir in früheren Arbeiten [18,19] zeigen konnten, lassen sich die Substitutionsmuster am Silicium sehr vielseitig wählen.

Besonderes Interesse gewinnen derartige Silylierungsprozesse, wenn Silylgruppen übertragen wer-

den, die weitere funktionelle Gruppen tragen und damit vielen Folgereaktionen zugänglich sind. Die Synthese und das Reaktionspotential solcher Verbindungen soll am Beispiel aminosubstituierter Silyltriflate $R(Et_2N)_{3-n}SiOTf_n$ dargestellt werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

Als allgemeingültige Methode zur Darstellung von Silyltriflaten hat sich die Protodesilylierung organischer Silane mittels Trifluormethansulfonsäure nach Gl. (1) erwiesen.

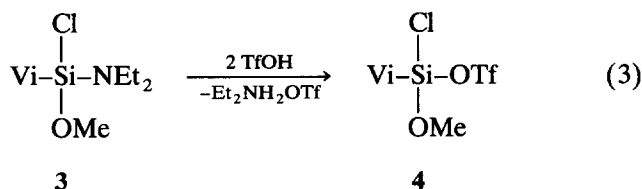
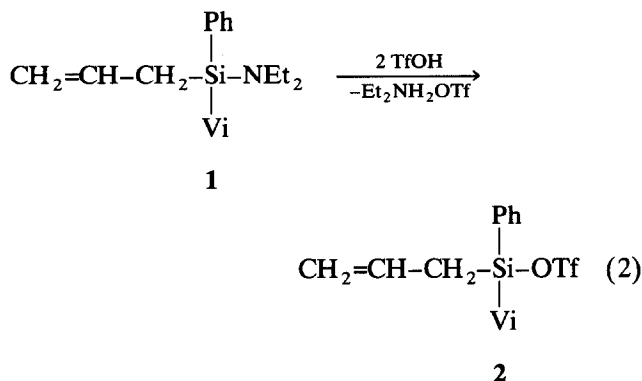


Systematische Untersuchungen zur Spaltung der Silicium-Element-Bindung Si-X haben gezeigt, daß die Tendenz zur Bindungsspaltung in der Reihenfolge ($X =$) Allyl > α -Naphthyl > Phenyl > Cl, Vinyl, OR > H $\gg$ Alkyl signifikant abnimmt [20,21]. Die leicht zugänglichen Allyl- und Phenylsilane sind somit ideale

Correspondence to: Dr. W. Uhlig.

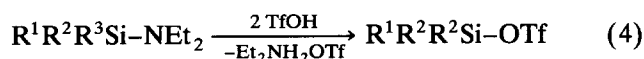
¹ Neue Anschrift: Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Universitätsstr. 6, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich, Schweiz.

Ausgangsverbindungen für viele funktionell substituierte Silyltriflate. Wie Untersuchungen an den Modellverbindungen **1** und **3**, die jeweils mehrere mögliche Abgangsgruppen tragen, zeigten, werden Aminogruppen am Silicium jedoch durch Trifluormethansulfonsäure bevorzugt substituiert (Gln. (2), (3)).

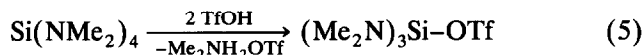


TfO = CF₃SO₃

Das bedeutet, daß zur Darstellung von aminofunktionalen Silyltriflaten nur die Aminogruppe selbst als Abgangsgruppe bei der Protodesilylierung fungieren kann. Als geeignete Ausgangsverbindungen dienen somit Bis- und Tris-(diethylamino)silan sowie Tetraakis-(dimethylamino)silan, wie in den Gln. (4), (5) gezeigt wird. Die Umsetzungen verlaufen in Diethylether in kurzen Reaktionszeiten bei Raumtemperatur nahezu quantitativ. Das Ammoniumtriflat fällt als weißer Feststoff aus und kann leicht abgetrennt werden.

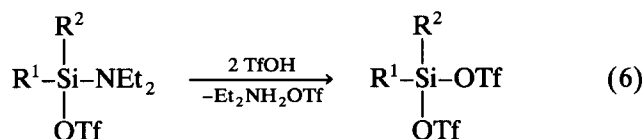


	R ¹	R ²	R ³
5	Me	Ph	Et ₂ N
6	Me	Me	Et ₂ N
7	Me	Vi	Et ₂ N
8	Me	Cl	Et ₂ N
9	Cl	Cl	Et ₂ N
10	Me	Et ₂ N	Et ₂ N
11	Vi	Et ₂ N	Et ₂ N
12	All	Et ₂ N	Et ₂ N
13	H	Et ₂ N	Et ₂ N
14	Cl	Et ₂ N	Et ₂ N

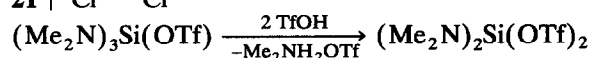


15

Die Synthesen sind dabei nicht auf die Substitution einer Aminogruppe beschränkt. Die Gln. (6), (7) lassen erkennen, daß in analoger Weise eine zweite Aminogruppe durch Trifluormethansulfonsäure ausgetauscht werden kann. Auf diesem Weg werden die Silyl-bis-triflate **16–21** erhalten. Besonderes Interesse besitzt dabei das Dichlorderivat **21**. Während dieses durch Protodesilylierung von Ph₂SiCl₂ nur in langen Reaktionszeiten und bei erhöhter Reaktionstemperatur erhältlich ist, gelingt die Synthese aus (Et₂N)₂SiCl₂ schon unter milden Bedingungen in über 90% Ausbeute.



	R ¹	R ²
16	Me	Et ₂ N
17	Vi	Et ₂ N
18	All	Et ₂ N
19	H	Et ₂ N
20	Cl	Et ₂ N
21	Cl	Cl



22

(7)

Die Verbindungen **5–22** fallen als hellgelbe Öle an. Prinzipiell ist eine Destillation in den meisten Fällen möglich. Da die Umsetzungen nahezu quantitativ verlaufen, kann jedoch für Folgeumsetzungen auf die destillative Aufarbeitung verzichtet werden.

Für die Strukturaufklärung sind die Aussagen der ²⁹Si-NMR-Spektroskopie von besonderem Gewicht. Bei allen Silanen, die drei oder vier Substituenten mit

TABELLE 1. ²⁹Si-NMR-Daten der Verbindungen **5–9** sowie der Ausgangsverbindungen R¹R²Si(NEt₂)₂ in CDCl₃

R ¹	R ²	δ ²⁹ Si(ppm) ^a		
		R ¹ R ² Si(NEt ₂) ₂	Nr.	R ¹ R ² Si(Et ₂)(OTf)
Me	Ph	-11,4	5	-1,3
Me	Me	-2,6	6	+10,1
Me	Vi	-9,4	7	+0,7
Me	Cl	-19,7	8	-29,5
Cl	Cl	-31,3	9	-44,6

^a Die Verschiebungswerte triflatsubstituierter Silane können in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung bis zu 5 ppm schwanken.

hoher Elektronegativität besitzen, wird beim Austausch einer Aminogruppe gegen eine Triflatgruppe eine Hochfeldverschiebung von 8–15 ppm gefunden. Bei den Verbindungen 5–7, die nur zwei Substituenten mit hoher Elektronegativität besitzen, wird hingegen eine Tieffeldverschiebung von rund 10 ppm beobachtet. Beide Befunde entsprechen den Erwartungen, da die chemische Verschiebung von der Summe der Elektronegativitäten aller vier Substituenten abhängt [22].

In den Verbindungen 13 und 19, die eine direkte Si–H-Bindung besitzen, kann die Einführung der Triflatgruppe auch anhand der Veränderung der Kopplungskonstanten $^1J(\text{Si}-\text{H})$ nachgewiesen werden. Erwartungsgemäß führt der Austausch einer Aminogruppe durch die elektronegativere Triflatgruppe zu einer Erhöhung der Kopplungskonstanten um rund 50 Hz. Die NMR-Daten der Verbindungen 5–22 sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungen der als Ausgangsverbindungen eingesetzten Aminosilane angegeben.

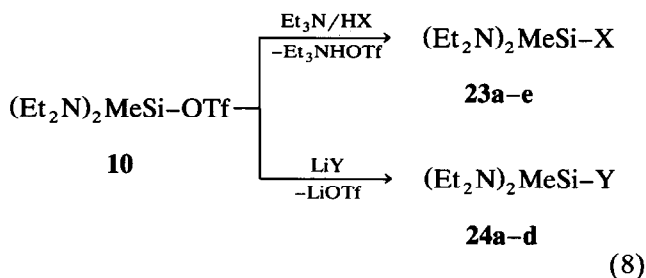
Die aminosubstituierten Silyltriflate zeigen gegenüber Nucleophilen eine hohe Reaktivität. Bemerkenswert ist dabei, daß bei Umsetzungen im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 ausschließlich die Triflatgruppe ausgetauscht wird. Die Aminogruppen, die im Sinne einer nucleophilen Substitution eigentlich ebenfalls reaktiv sind, bleiben hingegen inert. Das bedeutet, daß die Verbindungen 5–22 ideale Aminosilylgruppenüberträger sind. Eine Auswahl der vielfältigen

TABELLE 2. ^{29}Si -NMR-Daten der Verbindungen 10–20 und 22 sowie der Ausgangsverbindungen $\text{RSi}(\text{NEt}_2)_3$ in CDCl_3

R	$\delta^{29}\text{Si}(\text{ppm})^a$				
	$\text{RSi}(\text{NEt}_2)_3$	Nr.	$\text{RSi}(\text{NEt}_2)_2\text{-(OTf)}$	Nr.	$\text{RSi}(\text{NEt}_2)\text{-(OTf)}_2$
Me	–11,2	10	–19,9	16	–30,4
Vi	–22,4	11	–30,9	17	–41,0
All	–12,6	12	–21,1	18	–31,5
H	–28,8 (240 Hz) ^b	13	–37,2 (288 Hz) ^b	19	–46,9 (335 Hz) ^b
Cl	–29,5	14	–38,7	20	–48,1
Me_2N	–28,1 ^c	15	–39,4 ^c	22	–50,5 ^c

^a Die Verschiebungswerte triflatsubstituierter Silane können in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung bis zu 5 ppm schwanken. ^b $^1J(\text{Si}-\text{H})$. ^c Alle Aminosubstituenten sind NMe_2 -Gruppen.

Reaktionsmöglichkeiten ist in Gl. (8) anhand der Modellverbindung 10 dargestellt.



23: (X =) a: OMe, b: Cl, c: PPh_2 , d: CH_2COOMe , e: O– SiPh_3

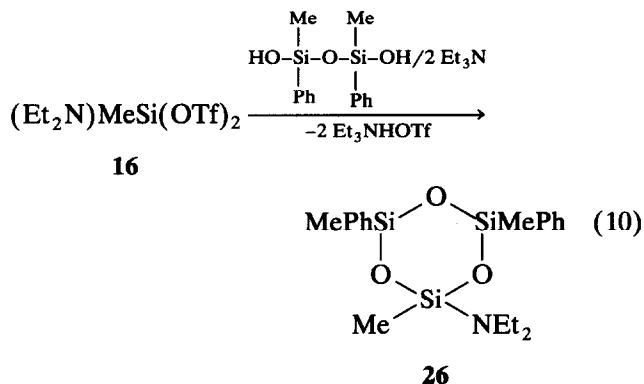
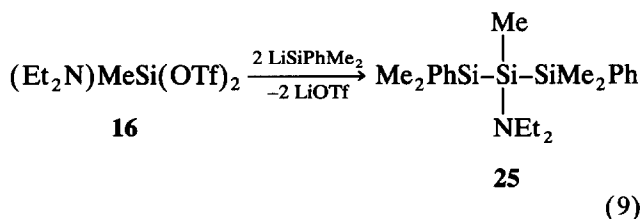
TABELLE 3. NMR-spektroskopische und analytische Daten der Verbindungen $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{MeSiX}$ (23, 24)

Nr.	X	$\delta^{29}\text{Si}(\text{ppm})^a$		$\delta^1\text{H}(\text{ppm})^a$		Anal. ((ber.) gef. (%))		Kp (°C Torr ^{–1})
		$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{Si}$		MeSi	Et_2N	C	H	
23a	OMe	–16,4		0,77	1,06	(55,04)	(11,92)	91–93/10
					2,87	54,46	11,53	
23b	Cl	–19,7		0,68	1,09	(48,55)	(10,33)	95–97/10
					2,91	48,24	10,05	
23c	PPh_2^b	–4,6		0,55	1,04	(67,75)	(8,86)	–
					2,78	67,35	8,50	
23d	CH_2COOMe	–6,0		0,49	1,05	(55,38)	(10,76)	–
					2,80	55,21	10,35	
23e	OSiPh_3	–15,3	–12,8	0,56	1,10	(70,12)	(8,22)	161–163/0,1
					2,75	70,55	8,40	
24a	SiPh_3	–18,7	–26,1	0,44	1,05	(72,63)	(8,51)	158–160/0,2
					2,88	72,34	8,62	
24b	$\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3^c$	–21,0	–17,8	0,53	1,02	(59,14)	(11,26)	108–110/5
					2,77	58,85	10,79	
24c	$\text{CH}=\text{CH}_2$	–8,4		0,56	1,09	(61,68)	(12,14)	90–92/10
					2,71	61,99	11,88	
24d	$\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	–5,4		0,39	1,03	(63,16)	(12,27)	88–90/4
					2,69	62,90	11,98	
						5,98 (=CH–)		

^a Lsgm. CDCl_3 . ^b $\delta^{31}\text{P}(\text{ppm}, \text{C}_6\text{D}_6)$: –56,6, $^1J(\text{SiP}) = 48$ Hz. ^c $\delta^{13}\text{C}(\text{ppm}, \text{CDCl}_3)$: –3,8 (Me_3Si), +10,4 ($\text{MeSi}(\text{NEt}_2)_2$); +15,6 (CH_3CH_2); +42,9 (CH_2N); +112,5 ($\text{Me}_3\text{SiC}\equiv$); +116,0 ($\text{Me}(\text{Et}_2\text{N})_2\text{SiC}\equiv$).

24; (Y =) a: SiPh₃, b: C≡CSiMe₃, c: CH=CH₂, d: CH₂-CH=CH₂

Eine analoge Reaktivität wird auch für die Aminosilyl-bis-triflate 16–21 gefunden. Aus der großen Reaktionspalette sollen nur die Trisilanbildung (Gl. (9)) und die Cyclosiloxansynthese nach Gl. (10) am Beispiel der Verbindung 16 vorgestellt werden. Es ergeben sich somit interessante Möglichkeiten, die reaktive Aminogruppe gezielt in Siliciumoligomere einzuführen.



Alle Verbindungen wurden mittels ¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Elementaranalysen entsprechen den Erwartungen. Die Einzeldaten der Verbindungen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt.

TABELLE 4. ¹H-NMR- und analytische Daten der Verbindungen 5–20 und 22

Nr.	¹ H(ppm) ^a		Kp (°C/Torr)	Anal. ((ber.) gef. (%))	
	NEt ₂			C	H
5	1,08 2,74	0,62 (MeSi) 6,9–7,5 (Ph)	108–111/1	(42,24) 41,98	(5,28) 5,03
6	1,11 2,80	0,55 (MeSi)	125–127/20	(30,11) 29,77	(5,73) 5,90
7	1,06 2,93	0,57 (MeSi) 6,12 (CH ₂ =CH) ^b	114–116/10	(33,00) 32,87	(5,49) 5,30
8	1,12 2,97	0,69 (MeSi)	91–93/1	(24,05) 23,81	(4,34) 4,55
9	1,14 3,02		97–99/1	(18,76) 18,45	(3,12) 3,45
10	1,09 2,78		96–98/2	(35,72) 35,45	(6,84) 7,01
11	1,10 2,79	6,22 (CH ₂ =CH) ^b	103–105/1	(37,94) 38,23	(6,61) 6,35
12	1,07 2,76	1,61 (SiCH ₂) 4,85, 5,13 (CH ₂ =) 5,95 (–CH=)	95–97/0,5	(39,79) 40,03	(6,90) 6,98
13	1,06 2,89	4,69 (SiH)	90–92/0,5	(33,55) 33,67	(6,52) 6,78
14	1,07 2,94		120–122/1	(30,31) 29,69	(5,61) 5,30
15	2,45 ^c		85–87/0,5	(27,19) 27,55	(5,82) 5,99
16	1,12 2,97	0,83 (MeSi)	130–132/0,1	(20,35) 20,20	(3,15) 3,00
17	1,10 3,01	6,27 (CH ₂ =CH) ^b	125–127/0,05	(22,60) 22,35	(3,06) 2,95
18	1,09 2,99	1,80 (SiCH ₂) 4,92, 5,20 (CH ₂ =) 6,10 (–CH=)	120–122/0,01	(24,61) 24,44	(3,42) 3,21
19	1,12 3,04	5,23 (SiH)	112–114/0,05	(18,05) 17,87	(2,76) 2,54
20	1,15 3,07		– ^d	(16,62) 16,10	(2,31) 2,01
22	2,54 ^c		115–117/0,1	(17,40) 17,18	(2,90) 2,67

^a Lsgm. CDCl₃. ^b Verschiebung der Einzelprotonen wegen Überlagerung nicht bestimmt. ^c NMe₂. ^d Zersetzung.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. Trifluormethansulfonsäure ist stark hygroskopisch und sollte vor dem Einsatz destilliert werden. Andernfalls ist eine Siloxanbildung als Nebenreaktion bei der Umsetzung mit Aminosilanen unvermeidlich.

Allgemeine Vorschrift zur Spaltung von Aminosilanen mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (2, 4–22): 0,01 mol des Aminosilans werden in 100 ml Ether vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden unter Rühren 0,02 mol $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, gelöst in 50 ml Ether, innerhalb von 15 min zugetropft. Das Ammoniumsalz der Trifluormethansulfonsäure fällt quantitativ als weißer Feststoff aus und wird abfiltriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels resultieren die Silyltriflate als hellgelbe Öle. Destillation ist der Verbindungen ist in der Regel möglich, für Folgeumsetzungen jedoch meist nicht erforderlich. Die NMR-Spektren der Rohprodukte belegen eine Reinheit von über 90%. Die Einzeldaten der Verbindungen 2, 4 und 21 sind im Anschluß aufgeführt. Die spektroskopischen und analytischen Daten der übrigen Verbindungen sind in den Tabellen 1, 2 und 4 zusammengefaßt.

2: $\delta^{29}\text{Si}$ (ppm, CDCl_3): +26,5; $\delta^1\text{H}$ (ppm, CDCl_3): 1,64 (d, SiCH_2), 4,81, 5,02 (m, $\text{CH}_2=$), 5,88 (m, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $=\text{CH}-$, Verschiebungswerte der einzelnen Protonen wegen Überlagerung nicht bestimmt), 6,9–7,6 (m, Ph); C: ber.: 44,72 gef.: 44,33 H: ber.: 4,03 gef.: 4,39%. Kp: 118–120°C/5 Torr.

4: $\delta^{29}\text{Si}$ (ppm, CDCl_2): –23,4; $\delta^1\text{H}$ (ppm, CDCl_3): 3,74 (s, MeO), 5,95 (m, $\text{CH}_2=\text{CH}$); C: ber.: 20,14 gef.: 19,87 H: ber.: 2,52 gef.: 2,75%. Kp: 115–117°C/20 Torr.

21: $\delta^{29}\text{Si}$ (ppm, CDCl_3): –57,7; $\delta^{13}\text{C}$ (ppm, CDCl_3): 118,5 ($^1J(\text{CF}) = 312 \text{ Hz}$); C: ber.: 6,05 gef.: 5,87%.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von aminosubstituierten Silyltriflats mit Nucleophilen (23–26): 0,01 mol des Silyltriflates werden in 100 ml Ether vorgelegt. Bei –20°C wird die stöchiometrische Menge einer Mischung aus Triethylamin, acider Komponente und 50 ml Ether (23a–e, 26) bzw. die lithiumorganische Verbindung (24a–d, 25) unter Rühren zugetropft. Das Ammoniumtriflat fällt als hellgelbes Öl, das Lithiumtriflat als weißer Feststoff aus. Nach Abtrennen der Salze wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Aminosilane resultieren als Öle in Ausbeuten über 90% und können in der Regel im Vakuum fraktioniert

werden. Die Einzeldaten der Verbindungen 23, 24 sind in Tabelle 3 enthalten.

25: $\delta^{29}\text{Si}$ (ppm, CDCl_3): –21,1 (SiMe_2Ph), –35,3 (SiNEt_2); $\delta^1\text{H}$ (ppm, CDCl_3): 0,27 (s, Me_2PhSi), 0,31 (s, MeSiNEt_2), 1,06 (t, CH_3-CH_2), 2,80 (q, CH_2-CH_3), 6,9–7,6 (m, Ph); C: ber.: 65,43 gef.: 65,09 H: ber.: 9,08 gef.: 8,77.

26: $\delta^{29}\text{Si}$ (ppm, CDCl_3)^a: –21,6 (D^{Ph})^b, –15,7 (D^{NEt_2}); $\delta^1\text{H}$ (ppm, CDCl_3): 0,24 (D^{NEt_2}), 0,54 (D^{Ph}), 1,07 (CH_3-CH_2), 2,79 (CH_2-CH_3), 6,8–7,6 (Ph); C: ber.: 56,56 gef.: 56,18 H: ber.: 7,19 gef.: 7,41%. Kp: 165°C/0,05 Torr.

^a alle Verschiebungswerte sind Mittelwerte der drei Konfigurationsisomeren; ^b Siloxannomenklatur: $\text{D}^{\text{X}} = \text{O}-\text{SiMeX}-\text{O}-$.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung für finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 F. Effenberger, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 147.
- 2 H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H.H. Hergott, K. Hoffmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West und G. Simchen, *Synthesis*, (1982) 1.
- 3 H. Emde und G. Simchen, *Synthesis*, (1977) 867.
- 4 H. Emde, A. Götz, K. Hoffmann und G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.*, (1981) 1643.
- 5 U. Frick und G. Simchen, *Synthesis*, (1984) 929.
- 6 H. Ahlbrecht und E.O. Dübner, *Synthesis*, (1980) 630.
- 7 E.W. Colvin, A.D. Robertson, D. Seebach und A.K. Beck, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 952.
- 8 D. Schulz und G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.*, (1990) 745.
- 9 K. Kellner und B. Schmid, *Z. Chem.*, 30 (1990) 216.
- 10 W. Uhlig und A. Tzschach, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 576 (1989) 281.
- 11 W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 601 (1991) 125.
- 12 W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 603 (1991) 109.
- 13 W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 588 (1990) 133.
- 14 W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 402 (1991) C45.
- 15 W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) 377.
- 16 W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 189.
- 17 W. Uhlig und C. Tretner, *J. Organomet. Chem.*, 436 (1992) C1.
- 18 W. Uhlig, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 47.
- 19 W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, 452 (1993) 29.
- 20 A.R. Bassindale und T. Stout, *J. Organomet. Chem.*, 271 (1984) C1.
- 21 K.E. Ruehl und K. Matyjaszewski, *J. Organomet. Chem.*, 410 (1991) 1.
- 22 C.R. Ernst, L. Spialter, G.R. Buell und D.L. Wilhite, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5375.