

Notes

CHROM. 4069

N-Methyl-N-trimethylsilyl-trifluoracetamid, ein neues Silylierungsmittel aus der Reihe der silylierten Amide

Weite Verbreitung haben N-Trimethylsilyl-acetamide zur Herstellung von O-, N- und S-Trimethylsilylderivaten gefunden. Vor allem für gaschromatographische Untersuchungen wurden Bis-trimethylsilylacetamid¹ (BSA) und N-Methyl-N-trimethylsilylacetamid² (MSA) vorgeschlagen. Die Analyse von biologischem Material ist ein häufig vorkommender Anwendungsbereich, denn die hier interessierenden Verbindungen enthalten meist eine oder mehrere silylierbare Funktionen. Da in vielen Fällen nur sehr wenig Material zur Verfügung steht, treten die von der gaschromatographischen Spurenanalyse her bekannten Probleme auf. So wird die qualitative und quantitative Bestimmung von flüchtigen Bestandteilen der Probe, die in der Nähe des Silylierungsmittels eluiert werden, durch das ausgeprägte "tailing" dieser Reagenzien erschwert.

Das kürzlich beschriebene Bis-trimethylsilyl-trifluoracetamid³ (BSTFA) weist, verglichen mit BSA, eine grössere Flüchtigkeit auf. Noch erheblich kürzere Retentionszeiten stellten wir bei N-Methyl-N-trimethylsilyl-trifluoracetamid (MSTFA) fest, dessen Siedepunkt (132°) nur noch wenig über dem von Hexamethyldisilazan (Sdp = 126°) liegt. Die relativen Retentionszeiten der vier Silylamide, bezogen auf *n*-Buttersäure-trimethylsilylester (C₄-TMS), sind für einige flüssige Phasen in der Tabelle I zusammengestellt. Das durch Entsilylierung entstehende N-Methyl-trifluoracetamid (MTFA) erscheint als symmetrischer Peak noch vor MSTFA und beeinflusst aus diesem Grunde nicht das gaschromatographische Ergebnis.

TABELLE I

RELATIVE RETENTIONSZEITEN DER SILYLAMIDE

	3.8% SE-30	10% SE-52	5% Apiezon L
MSTFA	0.45	0.53	0.45
BSTFA	1.00	0.83	0.67
MSA	1.45	1.57	0.89
BSA	1.89	1.64	1.21
MTFA	0.23	0.47	0.33
C ₄ -TMS	1.0	1.0	1.0

Das Silylierungspotential von MSTFA liegt in der gleichen Grössenordnung wie die Potentiale von BSTFA, MSA und BSA⁴. Infolgedessen können dieselben funk-

tionellen Gruppen mit diesem Reagenz umgesetzt werden. Zur Derivatbildung genügt kurzzeitiges Erwärmen, eventuell unter Zusatz von katalytischen Mengen an Trimethylchlorsilan. Auf die Verwendung von Lösungsmitteln kann ähnlich wie beim MSA verzichtet werden, da selbst so polare Verbindungen wie die Hydrochloride von Aminosäuren beim Erwärmen in Lösung gehen.

Darstellung von N-Methyl-N-trimethylsilyl-trifluoracetamid

Die folgenden Operationen werden unter Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. 127.1 g (1 Mol) MTFA⁵ werden, in einer Mischung von 1 l abs. Benzol und 145 ml (1.05 Mol) Triäthylamin gelöst, bei Raumtemperatur und unter starkem Rühren mit 135 ml (1.05 Mol) Trimethylchlorsilan versetzt. Nach 30 min saugt man vom gebildeten Triäthylaminhydrochlorid ab, wäscht den Niederschlag mit 300 ml abs. Benzol aus und fraktioniert die vereinigten Filtrate über eine 40 cm lange Vigreux-Kolonne. Bei 78–79°/130 Torr geht MSTFA über (90–95%). Das Produkt kann bis ca. 1% MTFA sowie etwa 1% an anderen Komponenten enthalten. Durch erneute Destillation über eine Mikrodrehbandkolonne oder durch präparative Gaschromatographie lassen sich dem jeweiligen Verwendungszweck angepasste Reinheitsgrade erzielen.

Institut für Biochemie,
Universität Köln

MANFRED DONIKE

An der Bottmühle 2, 5000 Köln (B.R.D.)

- 1 J. F. KLEBE, H. FINKBEINER UND D. M. WHITE, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3390.
- 2 L. BIRKOFER UND M. DONIKE, *J. Chromatog.*, 26 (1967) 270.
- 3 D. L. STALLING, C. W. GEHRKE UND R. W. ZUMWALT, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 31 (1968) 616.
- 4 M. DONIKE, unpublizierte Versuche.
- 5 E. R. BISSEL UND M. FINGER, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 1256.

Eingegangen am 14. März 1969

J. Chromatog., 42 (1969) 103–104