

KLAUS RÜHLMANN, ANNEMARIE REICHE und MANFRED BECKER

Über die Si—N-Bindung, XVI¹⁾

Zur Darstellung von Silylaziden

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

(Eingegangen am 15. Dezember 1964)

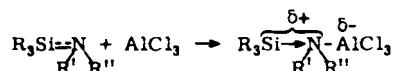
Bei der Umsetzung von Säureaziden mit Aminosilanen entstehen bei niedrigen Temperaturen in Gegenwart von wenig AlCl_3 Silylazide und Säureamide, bei höheren Temperaturen unter N_2 -Entwicklung Silylharnstoffe. Mit Diaminodialkylsilanen und Säureaziden können je nach den verwendeten Molverhältnissen Diazidosilane oder Azido-amino-silane gewonnen werden. Azido-amino-silane bilden sich auch bei der Komproportionierung von Diazido- mit Diaminosilanen.

Zur Darstellung von Silylaziden wurde eine ganze Reihe von Methoden ausgearbeitet und nahezu gleichzeitig veröffentlicht²⁾. Die Ausbeuten und vor allem die Reinheit der erhaltenen Produkte konnten jedoch nicht zufriedenstellen. Darum gaben die Autoren wohl auch entgegen ihrer sonstigen Gewohnheit, weder Brechungsindices noch Dichten der flüssigen Silylazide an. Wir haben nun ein neues Verfahren entwickelt, das es gestattet, Silylazide in nahezu quantitativen Ausbeuten und hoher Reinheit aus Säureaziden und Silylaminen zu gewinnen.



Die Reaktionstemperatur muß dabei möglichst weit unter der Zersetzungstemperatur des verwendeten Säureazides liegen. Da unsere Versuche mit Benzazid (Zers.-Temp. 70°) durchgeführt wurden, durfte die Reaktionstemperatur 65° nicht überschreiten.

Ein geringer Zusatz von AlCl_3 beschleunigt die Reaktionen stark, so daß die gestellten Bedingungen eingehalten werden konnten. Vermutlich lockert das AlCl_3 die $d_\pi-p_\pi$ -Bindung zwischen Si und N und macht das Si gegenüber dem Azidstickstoff angreifbar.



In Gegenwart von AlCl_3 verliefen die Reaktionen mit Silylderivaten primärer Amine sehr glatt. Mit Trimethylsilyl-diäthylamin hingegen waren die Ausbeuten an Silylazid und Benzamid geringer, dafür wurden neben unumgesetzten Ausgangspro-

¹⁾ XV. Mitteil.: K. RÜHLMANN und B. RUPPRICH, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ Vgl. Zusammenfassung von W. SUNDERMEYER, Chem. Ber. 96, 1293 [1963].

dukten höhersiedende Nebenprodukte erhalten. Hexamethyldisilazan setzte sich unter den angewendeten Reaktionsbedingungen überhaupt nicht mit Benzazid um. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Reaktionen verschiedener Silylamine mit Benzazid zusammengefaßt.

Tab. 1. Umsetzungen von Benzazid mit Silylaminen in Gegenwart von AlCl_3

Silylamin	Azidosilan	% Ausb.	Sdp./ Torr	n_D^{20}	d_4^{20}	IR-Haupt- absorption (cm^{-1})
Butylamino-trimethyl-silan	Azido-trimethyl-silan	90	96.5°/ 760	1.4161	0.8763	1360 2145
Benzylamino-trimethyl-silan	Azido-trimethyl-silan	95				
Diäthylamino-trimethyl-silan	Azido-trimethyl-silan	36				
Bis-butylamino-dimethyl-silan ^{a)}	Azido-butylamino-dimethyl-silan	82	75°/20	1.4409	b)	2140 2960
Bis-butylamino-dimethyl-silan ^{c)}	Diazido-dimethyl-silan	80	32°/32	1.4579	1.0845	2150
Butylamino-dimethyl-phenyl-silan	Azido-dimethyl-phenyl-silan	91	89°/11	1.5189	d)	
aus Chlor-methyl-diphenyl-silan u. Azido-trimethyl-silan gewonnen	Azido-methyl-diphenyl-silan	90	112°/ 0.4	1.5799	d)	

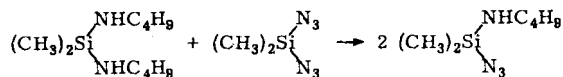
a) Molverhältnis Benzazid: Bis-butylamino-dimethyl-silan = 1:1

b) Der großen Hydrolyseempfindlichkeit wegen nicht bestimmt.

c) Molverhältnis Benzazid: Bis-butylamino-dimethyl-silan = 2:1

d) Der hohen Viskosität wegen nicht bestimmt.

Das Azido-butylamino-dimethyl-silan konnte auch durch Komproportionierung von Bis-butylamino-dimethyl-silan mit Diazido-dimethyl-silan in Analogie zur Umsetzung von Diaminosilanen mit Dichlor- oder Diacyloxysilanen³⁾ erhalten werden.

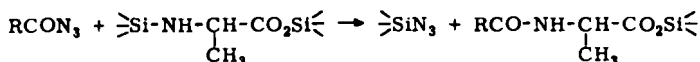


Die Reaktion verlief ohne Katalysator bei Raumtemperatur exotherm und quantitativ.

Alle auf diese Weise gewonnenen Triorganylsilylazide sind farblose Flüssigkeiten, deren mäßige Hydrolyseempfindlichkeit mit wachsender Größe der Organylreste abnimmt. Infolge der bei der Hydrolyse in Freiheit gesetzten Stickstoffwasserstoffsäure sind die Triorganylsilylazide physiologisch stark wirksam. Das Azido-butylamino-dimethyl-silan ist im Gegensatz zu den Triorganylsilylaziden außerordentlich hydrolyseempfindlich. Es zerfällt in Gegenwart von Wasser momentan zu cyclischen Polysiloxanen und Butylammoniumazid.

³⁾ Vgl. K. RÜHLMANN und M. MANSFELD, J. prakt. Chem. [4] **24**, 226 [1964].

Um die Eignung der neuen Reaktion für Peptidsynthesen zu prüfen, wurden Benzazid und Hippurazid mit *N*-Trimethylsilyl-alanin-trimethylsilylester umgesetzt. In beiden Fällen entstanden die entsprechenden Acylderivate des Alanin-trimethylsilylestere neben Azido-trimethyl-silan.



Ohne AlCl_3 -Zusatz kamen die Reaktionen erst bei Temperaturen in Gang, die dicht unter der Zersetzungstemperatur des Benzazids lagen. Bei gelegentlichen Überschreitungen der Temperaturgrenze zerfiel das Säureazid unter N_2 -Entwicklung und Iso-cyanat-Bildung. Das Isocyanat reagierte sofort mit dem Silylamin zu einem Silylharnstoff weiter⁴⁾.

Auf diese Weise wurden Trimethylsilyl-*N*-phenyl-*N'*-butyl- und -*N'*-benzyl-harnstoff in guten Ausbeuten gewonnen. Die Misch-Schmelzpunkte mit den aus Phenylisocyanat und Trimethylsilyl-butyl- bzw. -benzyl-amin hergestellten Silylharnstoffen ergaben keine Depression. Die Hydrolyse der Silylharnstoffe führte zu *N*-Phenyl-*N'*-butyl- oder -*N'*-benzyl-harnstoff. Beide Harnstoffe konnten auch aus Phenylisocyanat und den entsprechenden freien Aminen synthetisiert werden. Die Misch-Schmelzpunkte zwischen Hydrolyse- und Syntheseprodukten zeigten keine Depression.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Silyl-butyl-amine: Äquimolare Mengen *Chlorsilan*, *Butylamin* und *Tri-äthylamin* in Äther wurden auf dem Wasserbad 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Danach wurde filtriert und das Filtrat destilliert.

Butylamino-dimethyl-phenyl-silan: Sdp.₁₁ 112°, n_D^{20} 1.4929.

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NSi}$ (207.3) Ber. C 69.47 H 10.21 N 6.76 Gef. C 69.83 H 10.36 N 6.82

Butylamino-methyl-diphenyl-silan: Sdp._{0.5} 135°, n_D^{20} 1.5469.

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NSi}$ (269.3) Ber. C 75.76 H 8.61 N 5.20 Gef. C 76.03 H 8.63 N 5.32

Darstellung der Silylazide: *Benzazid* wurde in der äquimolaren Menge *Silylamin* gelöst, etwas AlCl_3 zugegeben und das Gemisch eine kurze Zeit bei Raumtemperatur stehengelassen oder 1 Stde. im Wasserbad auf 60° erwärmt. Danach wurde bei Normal- oder geringem Unterdruck das *Silylazid* abdestilliert. Auch das zurückbleibende Benzamid wurde zur Bestimmung der Ausb. destilliert.

Azido-methyl-diphenyl-silan: 11.5 g (100 mMol) *Azido-trimethyl-silan* wurden mit 23.2 g (100 mMol) *Chlor-methyl-diphenyl-silan* und etwas AlCl_3 5 Stdn. gekocht. Dabei wurde das entstehende *Chlor-trimethyl-silan* über eine mit Methanoldampf geheizte Kolonne abgetrieben. Der Rückstand wurde destilliert. Ausb. an *Azidosilan* 21.2 g (90%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Si}$ (239.2) Ber. C 65.21 H 5.48 N 17.57 Gef. C 65.43 H 5.32 N 17.5

⁴⁾ Die Stellung des Silylrestes im Harnstoff wurde nicht untersucht, vgl. dazu J. F. KLEBE, J. B. BISH JR. und J. E. LYONS, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4400 [1964].

Tab. 2. Analysen der Silylazide

Verbindung	Summenformel	Mol.-Gew.	Ber.			Gef.		
			C	H	N	C	H	N *)
Azido-trimethyl-silan	$C_3H_9N_3Si$	115.2	—	—	36.48	—	—	36.2
Azido-dimethyl-phenyl-silan	$C_8H_{11}N_3Si$	177.2	54.18	6.26	23.71	54.08	6.65	23.4
Azido-butylamino-dimethyl-silan	$C_6H_{16}N_4Si$	172.3	—	—	24.39	—	—	24.1
Diazido-dimethyl-silan	$C_2H_6N_6Si$	142.2	—	—	59.11	—	—	60.0

*) Nach der Methode von L. BIRKOFER⁵⁾ bestimmt.

Azido-butylamino-dimethyl-silan durch Komproportionierung: 2.84 g (20 mMol) *Diazido-dimethyl-silan* wurden mit 4.04 g (20 mMol) *Bis-butylamino-dimethyl-silan* gemischt. Das sich erwärmende Gemisch wurde nach kurzem Stehenlassen destilliert. Die Ausbeute an *Azido-butylamino-dimethyl-silan* betrug 100%.

Acylierungen von *N*-Trimethylsilyl-alanin-trimethylsilylester

a) Mit *Benzazid*: 3.27 g (22 mMol) *Benzazid* und wenig $AlCl_3$ wurden in 5.17 g (22 mMol) des *Silylalanins* gelöst. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad fielen bei 40° farblose Nadeln aus. Nach Abdestillieren des Azido-trimethyl-silans i. Vak. (Sdp.₈₀ 25°, Ausb. 92%) blieb reiner *N-Benzoyl-alanin-trimethylsilylester* vom Schmp. 68—70° (Lit.⁶⁾: 69°) mit 92% Ausb. zurück. Die Hydrolyse ergab *N-Benzoyl-alanin* vom Schmp. 158—160°.

N-Benzoyl-alanin:

$C_{10}H_{11}NO_3$ (193.1) Ber. C 62.15 H 5.74 N 7.25 Gef. C 62.32 H 5.70 N 7.10

b) Mit *Hippursäureazid*: 4.08 g (20 mMol) *Hippursäureazid* und wenig $AlCl_3$ wurden in 4.66 g (20 mMol) des *Silylalanins* gelöst. Das Gemisch wurde zunächst im Wasserbad bis auf 60° erwärmt, nach Einsetzen der Reaktion jedoch gekühlt, das Azido-trimethyl-silan schließlich i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand war reiner *N-Benzoyl-glycyl-alanin-trimethylsilylester*, Ausb. 90%, Schmp. 120°.

$C_{15}H_{22}N_2O_4Si$ (322.3) Ber. C 55.85 H 6.88 N 8.69 Si 8.79
Gef. C 52.96 H 6.89 N 9.00 Si 9.85

Die Äthanolyse führte zu *N-Benzoyl-glycyl-alanin* vom Schmp. 198° (Lit.⁷⁾: 202°).

$C_{12}H_{14}N_2O_4$ (250.1) Ber. C 57.57 H 5.64 N 11.11 Gef. C 56.59 H 5.62 N 10.22

Trimethylsilyl-*N*-butyl-*N'*-phenyl-harnstoff

a) 1.47 g (10 mMol) *Benzazid* wurden in 1.45 g *Trimethylsilyl-butyl-amin* gelöst. Die Lösung wurde bis zum Einsetzen einer heftigen N_2 -Entwicklung erwärmt. Beim Abkühlen kristallisierte der entstandene *Trimethylsilyl-*N*-butyl-*N'*-phenyl-harnstoff* durch. Ausb. 2.2 g (85%), Schmp. 68° (Benzin 70—90°).

$C_{14}H_{24}N_2OSi$ (264.3) Ber. C 63.57 H 9.15 Gef. C 63.12 H 8.97

b) Beim Zusammengeben von 2.4 g (20 mMol) *Phenylisocyanat* mit 2.9 g (20 mMol) *Trimethylsilyl-butyl-amin* erwärmte sich die Mischung spontan und kristallisierte beim Abkühlen durch. Schmp. 67° (Benzin 70—90°). Misch-Schmp. mit dem nach a) gewonnenen Produkt 67°.

⁵⁾ L. BIRKOFER, A. RITTER und P. RICHTER, Chem. Ber. **96**, 2750 [1963].

⁶⁾ A. HENGLEIN und W. KNOCH, Makromolekulare Chem. **28**, 10 [1958].

⁷⁾ TH. CURTIUS, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 3226 [1902].

N-Butyl-N'-phenyl-harnstoff

a) Durch Hydrolyse des aus *Benzazid* und *Trimethylsilyl-butyl-amin* gewonnenen *Silyl-harnstoffs*.

b) Durch Hydrolyse des aus *Phenylisocyanat* und *Trimethylsilyl-butyl-amin* gewonnenen *Silylharnstoffs*.

c) Durch Umsetzung von *Phenylisocyanat* mit *Butylamin* in Äther. Schmp. 128° (70-proz. wäbr. Äthanol). Alle Produkte gaben untereinander keine Schmp.-Depression.

$C_{11}H_{16}N_2O$ (192.1) Ber. C 68.70 H 8.39 Gef. C 68.27 H 7.97

Trimethylsilyl-N-phenyl-N'-benzyl-harnstoff

a) 1.47 g (10 mMol) *Benzazid* wurden, wie oben beschrieben, mit 1.8 g (10 mMol) *Trimethylsilyl-benzyl-amin* umgesetzt. Ausb. 2.2 g (76%), Schmp. 91° (Benzin 70–90°).

$C_{17}H_{22}N_2OSi$ (298.3) Ber. C 68.39 H 7.44 N 9.39 Gef. C 68.36 H 7.85 N 9.28

b) 2.4 g (20 mMol) *Phenylisocyanat* und 3.6 g (20 mMol) *Trimethylsilyl-benzyl-amin* ergaben 5.35 g (89%) *Silylharnstoff* vom Schmp. 91° (Benzin 70–90°). Misch-Schmp. mit dem nach a) gewonnenen Produkt ohne Depression.

N-Phenyl-N'-benzyl-harnstoff

a) Durch Hydrolyse des aus *Benzazid* und *Trimethylsilyl-benzyl-amin* gewonnenen *Silyl-harnstoffs*.

b) Durch Hydrolyse des aus *Phenylisocyanat* und *Trimethylsilyl-benzyl-amin* gewonnenen *Silylharnstoffs*.

c) Durch Umsetzung von *Phenylisocyanat* mit *Benzylamin* in Äther. Schmp. 170° (Äthanol). Alle Produkte gaben untereinander keine Schmp.-Depression.

$C_{14}H_{14}N_2O$ (226.1) Ber. C 74.30 H 6.24 N 12.39 Gef. C 73.80 H 5.83 N 12.02

[568/64]