

Reaktionen mit Silylaziden, 5¹⁾

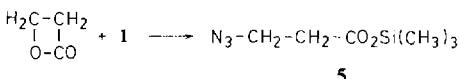
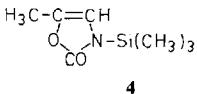
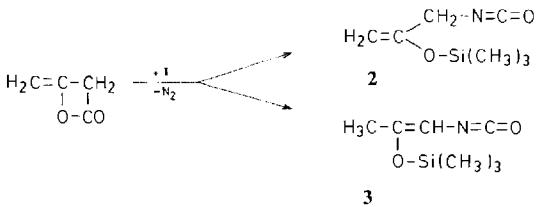
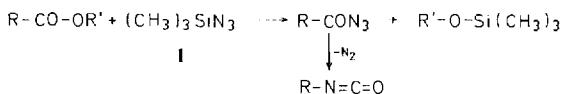
Notiz über die Acylierung und Alkylierung von Trimethylsilylazid

Hans R. Kricheldorf

Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg/i. Br.,
D-7800 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

Eingegangen am 6. August 1973

Silylazide reagieren nicht nur mit Carbonsäurechloriden und -anhydriden, sondern auch mit den weniger elektrophilen Chlorameisensäureestern²⁾ und Kohlensäure-anhydriden³⁾. Wir fanden nun, daß auch stark aktivierte Carbonsäureester wie der Phenylessigsäure-pentachlorphenylester oder auch der Benzoesäure-2,4-dinitrophenylester unter Katalyse von Pyridin mit Trimethylsilylazid (**I**) reagieren. Die Ausbeute der resultierenden Isocyanate, die in Form der symmetrischen Harnstoffe bestimmt wurde, betrug jedoch bei keinem dieser Versuche mehr als 50%.



Als sehr reaktiv erwies sich das Diketen, dessen Umsetzung mit Trimethylsilylazid die isomeren Isocyanate **2** und **3** lieferte. Diese konnten destillativ nicht getrennt werden, lassen sich jedoch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eindeutig identifizieren, weil die chemische Verschiebung

¹⁾ 4. Mitteil.: *H. R. Kricheldorf und W. Regel*, Chem. Ber. **106**, 3753 (1973), vorstehend.

²⁾ H. R. Kricheldorf, *Synthesis* **1972**, 695.

³⁾ H. R. Kricheldorf, Chem. Ber. **105**, 3958 (1972).

der Signale und ihr Intensitätsverhältnis sehr unterschiedlich sind. Charakteristisch für **2** ist die relativ geringe chemische Verschiebung der olefinischen Protonen, wie sie sich auch bei anderen Vinyläthern findet. Bei **2** hat auch das Trimethylsilyl-Singulett die geringere chemische Verschiebung, weil bei **3** die Trimethylsiloxygruppe in Konjugation mit der elektronenziehenden Isocyanatgruppe steht. Ob im Falle von **3** das *cis*- oder *trans*-Isomere vorliegt, läßt sich anhand der Spektren nicht entscheiden, doch ist im Falle von *cis*-**3** vollständige Cyclisierung zum isomeren Oxazolinon **4** zu erwarten³⁻⁹⁾. Eine Verbindung mit der für **4** zu erwartenden Carbonylbande bei 5.7μ (1750 cm^{-1}) (vgl. Lit.⁷⁾) wurde auch im höher siedenden Teil des Reaktionsgemisches beobachtet, konnte aber nicht isoliert werden¹⁰⁾.

Auch β -Propiolacton reagiert unter Pyridinkatalyse glatt mit Trimethylsilylazid, wobei unter Alkylierung des Azidrestes des Azidopropionsäureesters **5** entsteht. Demgegenüber konnten weder γ -Butyrolacton noch 1,3-Propansulphon in siedendem Pyridin oder in siedendem Toluol in Gegenwart von Bortrifluorid mit **1** zur Reaktion gebracht werden. Tritylchlorid gibt mit **1** schon in siedendem Dioxan Tritylazid, während 1,6-Dibromhexan, Benzylbromid, Bromessigsäure-äthylester, *p*-Nitrobenzylchlorid oder Pikrylchlorid unter diesen Bedingungen nicht reagieren. Bei 125°C in Dimethylformamid reagieren zwar auch diese Alkylhalogenide, doch erfolgt entweder schon Zersetzung der gebildeten Azide, oder die Umwandlung ist auch nach 6 Stunden noch nicht quantitativ. Für die Synthese von Alkylaziden ist daher die Verwendung von Metallaziden im allgemeinen günstiger als die Verwendung von **1**.

Experimenteller Teil

Die Lösungsmittel wurden durch Kochen und Destillieren über Calciumhydrid, Natrium oder Diphosphorpentoxid getrocknet und gereinigt. Die Schmelzpunkte wurden auf einem elektrischen Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer „Md 137 infracord“ und die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit einem Varian „HR-220“ aufgenommen.

Azidolyse von Carbonsäureestern: 0.1 mol eines aktivierten Carbonsäureesters werden mit 0.12 mol Trimethylsilylazid (**1**)¹⁾ und 1 ml Pyridin in 150 ml absol. Dioxan zum Sieden erhitzt, bis die Gasentwicklung fast zum Stillstand kommt (ca. 30–60 min). Im IR-Spektrum des Reaktionsgemisches läßt sich die typische Isocyanatbande bei 2270 cm^{-1} nachweisen. 0.1 mol eines primären Amins, das denselben Rest trägt wie das Isocyanat, wird zugegeben, das Gemisch wird i.Vak. eingeengt, der Rückstand mit kaltem Essigester verrührt und der auskristallisierte Harnstoff isoliert; Ausb. 40–50%.

- ⁴⁾ Nach den vorliegenden Kenntnissen über Isocyanatocarbonsäure-silylestern, Isocyanato-alkoxsilanen und Isocyanatophenoxy silanen⁵⁻⁹⁾ ist die Cyclisierungstendenz um so größer, je kleiner der Abstand (und Diederwinkel) zwischen Isocyanat- und Siloxygruppe ist. Dieser Abstand ist bei *cis*-**3** aufgrund der kürzeren C–C-Doppelbindung geringer als bei den *o*-Isocyanatophenoxy silanen, so daß **4** auch oberhalb 100°C keine Ringöffnung erleiden sollte.
- ⁵⁾ G. Greber und H. R. Kricheldorf, Angew. Chem. **80**, 1029 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 942 (1968).
- ⁶⁾ H. R. Kricheldorf und G. Greber, Chem. Ber. **104**, 3131 (1971).
- ⁷⁾ H. R. Kricheldorf, Liebigs Ann. Chem. **765**, 772 (1973).
- ⁸⁾ S. S. Washburne, W. R. Peterson jr. und D. A. Berman, J. Org. Chem. **37**, 1738 (1972).
- ⁹⁾ H. R. Kricheldorf, Über Synthese und Polymerisation von β -Aminosäure-N-carbonsäure-anhydriden, Makromol. Chem., im Druck.
- ¹⁰⁾ Es wurde das im Handel befindliche, technische Diketen (Reinheit 85–97%) eingesetzt, das erhebliche Mengen Nebenprodukte liefert.

Auf diese Weise konnten der Phenylessigsäure-pentachlorphenylester¹¹⁾ und der Benzoesäure-2,4-dinitrophenylester¹²⁾ umgesetzt werden, während der Benzoesäure-pentachlorphenylester¹³⁾, der Phenylessigsäure-4-nitrophenylester¹⁴⁾ und der Phenylessigsäure-*N*-hydroxysuccinimidester nicht reaktiv genug waren. Diese Ester ließen sich zwar in siedendem γ -Picolin mit **1** umsetzen, doch konnten dabei keine monomeren Isocyanate nachgewiesen werden.

Der bislang noch nicht beschriebene Phenylessigsäure-*N*-hydroxysuccinimidester wurde aus Phenylessigsäure und *N*-Hydroxysuccinimid mittels Dicyclohexylcarbodiimid auf die übliche Weise hergestellt; Ausb. 78 %, Schmp. 116–118°C.

$C_{12}H_{11}NO_4$ (233.2) Ber. C 61.80 H 4.75 N 6.00 Gef. C 61.68 H 5.00 N 5.87

Azidolyse von Diketen: 2 mol technisches Diketen werden mit 2.4 mol Trimethylsilylazid¹⁾ und 50 ml Pyridin in 1.2 Liter absol. Dioxan bis zum Einsetzen einer kräftigen Gasentwicklung erwärmt und die exotherme Reaktion durch gelegentliches Kühlen (oder Heizen) möglichst gleichmäßig in Gang gehalten, bis die Gasentwicklung nachläßt (ca. 60 min). Danach wird noch 10 min zum Sieden erhitzt und der größte Teil des Lösungsmittels i. Vak. abgezogen. Das Produktgemisch wird über eine 10 cm-Vigreux-Kolonne destilliert und Fraktionen bei 60–66°C/12 Torr sowie bei 95–105°C/1 Torr isoliert. Es verbleibt noch ein beträchtlicher sirupöser Rückstand. Der hochsiedende Anteil zeigt im IR-Spektrum eine intensive Carbonylbande bei 1740–1750 cm^{-1} . Der niedrigsiedende Anteil wird über eine 20 cm-Füllkörperkolonne fraktioniert. Dabei werden vier Fraktionen aufgefangen, von welchen die 2. bis 4. Fraktion ein sauberes Gemisch der Isocyanate **2** und **3** darstellt; Ausb. 45–50 % (bez. auf Diketen); Sdp. 56–58°C/12 Torr, n_D^{20} 1.4430.

IR (NaCl) cm^{-1} : 2950 (w), 2275 (s), 1635 (w), 1370 (w), 1325 (m), 1250 (s), 1220 (s), 1075 (s), 1000 (m), 910 (w), 870 (m), 840 (s) 750 (w). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): **2**: τ = 9.82 (s), 6.32 (s, verbreitert), 5.82 (d, $J_{\text{gem}} = 2.0$ Hz), 5.70 (m, gem. Koppl. + Allyl-Koppl.); 9:2:2. — **3**: τ = 9.75 (s), 8.18 (d), 4.48 (q, $J = 1.0$ Hz); 9:3:1.

$C_7H_{13}NO_2Si$ (171.3) Ber. C 49.09 H 7.65 N 8.18 Gef. C 49.14 H 7.66 N 8.32

Die Isomeren **2** und **3** sind in den einzelnen Fraktionen in etwas unterschiedlichem Verhältnis enthalten, im Durchschnitt ca. 1:1. Nach vierwöchigem Lagern bei 20°C sowie nach 8 h bei 120°C zeigten die Spektren keine Veränderung.

3-Azidopropionsäure-trimethylsilylester (5): 1 mol β -Propiolacton und 1.2 mol Trimethylsilylazid werden mit 10 ml Pyridin in 500 ml absol. Dioxan zum Sieden erhitzt, bis das IR-Spektrum des Reaktionsgemisches nicht mehr die typische Carbonylbande des Lactons (1820 cm^{-1}) aufweist (ca. 60 min). Danach wird die Reaktionslösung i. Vak. eingeeengt und das Produkt durch Destillation isoliert; Ausb. 75 %, Sdp. 46–48°C/0.1 Torr, n_D^{20} 1.4384.

IR (NaCl, cm^{-1}): 2940, 2100, 1720, 1350, 1245, 1220–1175, 950, 875, 850–840, 760, 725. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 9.70 (s), 7.42 (t) und 6.47 (t, $J = 6.5$ Hz); 9:2:2.

$C_6H_{13}N_3O_2Si$ (211.3) Ber. C 45.46 H 6.20 N 19.88 Gef. C 45.34 H 6.33 N 20.10

Wird die Synthese von **5** mit einem größeren Pyridinanteil oder in höhersiedenden Lösungsmitteln durchgeführt, so entstehen dunkle Zersetzungsprodukte, und die Ausbeute an **5** nimmt stark ab.

¹¹⁾ N. N. Suvorov, G. N. Peshin, Zh. D. Ovchinnikova, S. N. Milovanova und A. L. Mikerina, Zhur. Obshch. Khim. **27**, 1945 (1957) [C. A. **52**, 5329 b (1958)].

¹²⁾ L. R. Parks, G. S. Hammond und M. F. Hawthorne, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2903 (1955).

¹³⁾ Room & Haas (Erf. A. L. Houk), US-Pat. 2430017 (4. 11. 1947) [C. A. **42**, 1064 (1948)].

¹⁴⁾ A. Furka und T. Szell, Acta Univ. Szegediensis, Acta Phys. et Chem. **6**, 122 (1960) [C. A. **55**, 14 376 (1961)].

Tritylazid: 0.1 mol Tritylchlorid und 0.12 mol Trimethylsilylazid werden in 100 ml absol. Dioxan 4 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird die Reaktionslösung zuerst i. Wasserstrahlvak., danach i. Ölpumpenvak. vollständig eingeengt (50–60°C), worauf das verbleibende Produkt bei Raumtemp. rasch kristallisiert; Ausb. 100%, Schmp. 60–62°C (Lit.¹⁵⁾ 64°C).

$C_{19}H_{15}N_3$ (285.4) Ber. N 14.72 Gef. N 14.45

¹⁵⁾ *H. Wieland*, Ber. Deut. Chem. Ges. **42**, 3020 (1909).

[304/73]