

Klaus Rühlmann, Heide Simon und Manfred Becker

Über die Si-N-Bindung, XXIII¹⁾

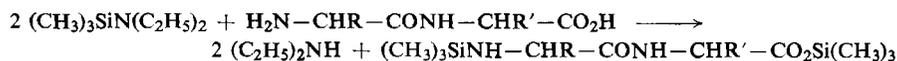
Silylierung von Dipeptiden

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

(Eingegangen am 12. August 1965)

Die physikalischen Daten einiger *N*-Trimethylsilyl-dipeptid-trimethylsilylester werden angegeben.

Die Silylierung von Dipeptiden mit Hexamethyldisilazan wurde vor einiger Zeit von *Birkofer* und Mitarbb. beschrieben²⁾. Die Silyldipeptide aus α -Aminosäuren konnten jedoch nur in Lösung gewonnen werden. Beim Versuch der Destillation zersetzten sie sich unter Bildung von Diketopiperazinen. Da diese Ergebnisse früheren eigenen Beobachtungen³⁾ nicht entsprachen, haben wir das Problem abermals bearbeitet. Es gelang uns, mit Trimethylsilyl-diäthylamin eine Reihe von Dipeptiden zu silylieren und ohne Anzeichen von Zersetzung zu destillieren. Lediglich beim Versuch der Silylierung von Glycylglycin trat die von *Birkofer* beschriebene Diketopiperazinbildung ein⁴⁾. In den in CCl₄ aufgenommenen IR-Spektren fehlen bei allen Silyldipeptiden die für NH₂-Gruppen charakteristischen Doppelbanden. Die erhaltenen Dipeptid-Derivate sind demnach *N*-Trimethylsilyl-dipeptid-trimethylsilylester.



Die bei den Umsetzungen erzielten Ausbeuten und die physikalischen Daten der Silyldipeptide sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. *N*-Trimethylsilyl-dipeptid-trimethylsilylester

Bis-trimethylsilyl-Derivat von	Ausb. in %	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	Schmp. °C
Glycylalanin	80.5	126—130/0.1	*)	—
Glycylvalin	83	127—128/0.04	1.4512	30—31.5
Glycylleucin	80	137/0.35	1.4522	—
Glycylisoleucin	75	147/0.1	1.4518	—
Glycylphenylalanin	13.3	155/0.09	—	96—97
Alanylalanin	80	130/2.0	1.4410	—
Alanylvalin	70	123/0.1	—	80—84
Alanylisoleucin	45	134/0.8	—	68—72
Alanylleucin	72	100/8·10 ⁻⁴	1.4472	63
Alanylphenylalanin	88	149—150/0.07	1.4873	—

*) Die Brechungsahl war der hohen Viskosität wegen nicht bestimmbar.

1) XXII. Mittel.: *J. Hils, V. Hagen, H. Ludwig und K. Rühlmann*, Chem. Ber. **99**, 776 (1966), vorstehend.

2) *L. Birkofer, A. Ritter und P. Neuhausen*, Liebigs Ann. Chem. **659**, 190 (1962).

3) *G. Honigmann*, Dipl.-Arbeit, Univ. Halle 1961.

4) *K. Rühlmann und B. Rupprich*, Liebigs Ann. Chem. **686**, 226 (1965).

Die Silyldipeptide sind hydrolyseempfindliche farblose Flüssigkeiten oder Festkörper. Beim Versuch der gaschromatographischen Trennung von Gemischen silylierter Dipeptide (Säulenfüllung: 10% Silikonöl Nünchritz OE 4018/50000 auf Sterchamol Temp. 220° und 180°, Trägergas 3 l H₂/Stde.) trat Zersetzung auf. Durch Alkoholyse und Hydrolyse ließen sich die Silyldipeptide quantitativ wieder in die freien Dipeptide überführen.

Herrn Dr. Rotzsche im Institut für Silikon- und Fluorkarbonchemie Radebeul danken wir herzlich für die Anfertigung eines Teils der Si-Bestimmungen.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der N-Trimethylsilyl-dipeptid-trimethylsilylester: Die Reaktionen wurden in trockenem, sauerstofffreiem Argon durchgeführt.

Die Silylierungsapparatur bestand aus einem Kolben, der mit einem Magnetrührer und einer mit Methanoldampf geheizten Kolonne versehen war. An die Kolonne schloß sich ein absteigender Kühler zur Kondensation des Diäthylamins an. Die *Dipeptide* wurden in überschüss. *N-Trimethylsilyl-diäthylamin* (Molverhältnis Dipeptid:Silyldiäthylamin = 1:2.6) suspendiert und das Gemisch unter Rühren mit einem Paraffinbad so lange auf etwa 120° erwärmt, bis die Entwicklung von *Diäthylamin* beendet war. Die entstandenen klaren Lösungen wurden destilliert.

Tab. 2. Analysenwerte der Silyldipeptide

Bis-trimethylsilyl-Derivat von	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	Si
Glycylalanin	C ₁₁ H ₂₆ N ₂ O ₃ Si ₂ (290.4)	Ber. 45.46 Gef. 45.70	9.03 8.84	9.65 10.19	19.34 —
Glycylvalin	C ₁₃ H ₃₀ N ₂ O ₃ Si ₂ (318.4)	Ber. 48.99 Gef. 49.11	9.50 9.60	8.80 8.66	17.64 —
Glycylleucin	C ₁₄ H ₃₂ N ₂ O ₃ Si ₂ (332.4)	Ber. 50.54 Gef. 51.07	9.70 8.95	8.42 8.11	16.90 —
Glycylisoleucin	C ₁₄ H ₃₂ N ₂ O ₃ Si ₂ (332.4)	Ber. 50.54 Gef. 50.23	9.70 9.76	8.42 8.34	16.90 16.50
Glycylphenylalanin	C ₁₇ H ₃₀ N ₂ O ₃ Si ₂ (366.4)	Ber. 55.67 Gef. 55.56	8.25 8.21	7.64 7.66	15.33 14.80
Alanylalanin	C ₁₂ H ₂₈ N ₂ O ₃ Si ₂ (304.4)	Ber. 47.31 Gef. 47.18	9.27 9.42	9.20 10.50	18.45 18.45
Alanylvalin	C ₁₄ H ₃₂ N ₂ O ₃ Si ₂ (332.4)	Ber. 50.54 Gef. 49.39	9.70 9.62	8.42 8.03	16.90 —
Alanylleucin	C ₁₅ H ₃₄ N ₂ O ₃ Si ₂ (346.5)	Ber. 51.96 Gef. 52.75	9.89 9.72	8.09 8.21	16.20 16.50
Alanylisoleucin	C ₁₅ H ₃₄ N ₂ O ₃ Si ₂ (346.5)	Ber. 51.96 Gef. 52.37	9.89 9.74	8.09 8.08	16.20 —
Alanylphenylalanin	C ₁₈ H ₃₂ N ₂ O ₃ Si ₂ (380.4)	Ber. 56.78 Gef. 56.63	8.48 8.63	7.36 7.38	14.76 —

[395/65]