

Hans R. Kricheldorf*

Reaktionen mit Silylaziden, 2¹⁾

Azidolyse von Säureanhydriden

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

(Eingegangen am 31. Juli 1972)

Carbonsäureanhydride reagieren mit Silylaziden in der Wärme zu Carbonsäure-silylestern und Carbonsäureaziden, welche sich dabei unmittelbar in Isocyanate umlagern. Aus cyclischen Carbonsäureanhydriden entstehen analog Isocyanatocarbonsäure-silylester. Gemischte Carbonsäureanhydride mit Sulfonsäuren oder Kohlensäurederivaten sowie Kohlensäuremonoester-anhydride lassen sich unter Katalyse von Pyridin ebenfalls mit Silylaziden umsetzen, wobei verschiedenartige Reaktionsprodukte entstehen können.

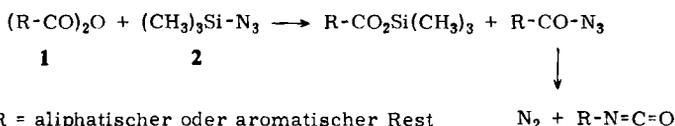
Reactions with Silyl Azides, 2¹⁾

Azidolysis of Anhydrides

Carboxylic acid anhydrides react with silyl azides on heating to form carboxylic acid silyl esters and isocyanates; cyclic carboxylic acid anhydrides yield in the same way isocyanatocarboxylic acid silyl esters. Mixed anhydrides with sulfonic acids or carbonic acid derivatives as well as carbonic acid anhydrides can also react with silyl azides by pyridin catalysis to form various reaction products.

Carbonsäurechloride lassen sich mit Silylaziden unter Abspaltung von Chlor-silanen über die intermediär entstehenden Carbonsäureazide in Isocyanate überführen¹⁾. Da sich zahlreiche basische wie auch nicht basische *N*-silylierte Stickstoffverbindungen mit Carbonsäureanhydriden unter Freisetzung von Carbonsäure-silylestern ebenfalls acylieren lassen^{2,3)}, sollte hier die Umsetzung von Silylaziden mit verschiedenen Säureanhydriden untersucht werden.

Carbonsäureanhydride (1) reagieren mit Trimethylsilylazid (2) je nach Reaktivität teils schon bei Raumtemperatur, teils beim Erhitzen zu Carbonsäure-trimethylsilylestern und Carbonsäureaziden, die sich dabei ohne Isolierung weiter zu Isocyanaten umlagern lassen:



¹⁾ 1. Mitteil.: H. R. Kricheldorf, *Synthesis* **1972** (10) 551.

²⁾ H. R. Kricheldorf und G. Greber, *Chem. Ber.* **104**, 3131, 3168 (1971).

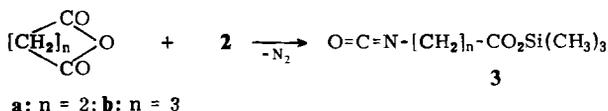
³⁾ L. Birkofer, A. Ritter und P. Neuhaus, *Liebigs Ann. Chem.* **659**, 190 (1962).

Zur präparativen Gewinnung der Isocyanate ist es vielfach nicht notwendig, reine Silylazide zu isolieren; vielmehr kann die Umsetzung der Chlorsilane mit Natriumazid sowie die anschließende Umsetzung der resultierenden Azidosilane mit den Anhydriden in einem Reaktionsgang in demselben Lösungsmittel erfolgen, wofür sich inerte, polare Lösungsmittel mit Siedepunkten oberhalb $+80^\circ$ eignen, insbesondere Pyridin und verwandte Amine. Die Beständigkeit des Isocyanats unter den Reaktionsbedingungen muß dabei allerdings berücksichtigt werden⁴⁾.

Gegenüber der Isocyanatsynthese mit Carbonsäurechloriden¹⁾ hat die Verwendung von Carbonsäureanhydriden den Nachteil, daß die im letzteren Falle entstehenden Carbonsäure-silylester die destillative Isolierung der Isocyanate erschweren können, vor allem bei großen Substituenten R (1). Da die Isocyanate stets niedriger siedend als die entsprechenden Silylester, läßt sich aber die Siedepunktsdifferenz der beiden Reaktionsprodukte durch Wahl größerer Silylreste (z. B. Triäthylsilyl-) steigern.

So empfiehlt es sich, für die Isolierung niedrigsiedender ($< +150^\circ$), aliphatischer Isocyanate Dichlordiphenylsilan (z. B. in Chinolin) als Ausgangsprodukt zu verwenden, da dann alle resultierenden siliciumorganischen Verbindungen Siedepunkte $> +250^\circ$ aufweisen. Da die Umsetzung der Anhydride 1 mit Silylaziden meist ohne nennenswerte Nebenreaktionen verläuft, lassen sich die resultierenden Isocyanate gegebenenfalls auch ohne Isolierung direkt weiter umsetzen, zumal die Carbonsäure-silylester aufgrund ihrer guten Löslichkeit die Abtrennung kristalliner Reaktionsprodukte nicht erschweren.

Bei der Umsetzung cyclischer Carbonsäureanhydride mit Silylaziden bleiben Isocyanat- und Silylgruppe in einem Molekül. So lieferte die Umsetzung von 2 mit Bernsteinsäureanhydrid und Glutarsäureanhydrid die Isocyanatocarbonsäure-trimethylsilylester 3a und b, die bislang nur aus β -Alanin bzw. γ -Aminobuttersäure auf einem wesentlich aufwendigeren Weg zugänglich waren⁵⁾.



Durch Umsetzung von n-Butoxychlor(dimethyl)silan mit Natriumazid und anschließend mit Glutarsäureanhydrid ließ sich auch der Silylester 4 gewinnen, ein Beispiel für einen Isocyanatocarbonsäure-silylester mit funktioneller Gruppe im Silylrest.

Die Verwendung bicyclischer Anhydride (z. B. 5a – c), die zum Teil durch Diels-Alder-Reaktion aus Maleinsäureanhydrid leicht zugänglich sind, führt ferner zu alicyclischen Isocyanaten (6), so daß auf diesem Weg verschiedene Arten der vielseitig verwendbaren Isocyanatocarbonsäure-silylester^{6–8)} leicht zugänglich sind.

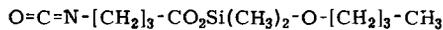
4) Pyridin katalysiert vor allem bei reaktionsfähigen, aromatischen Isocyanaten die Dimerisierung und Trimerisierung.

5) H. R. Kricheldorf, *Synthesis* **1970**, 649.

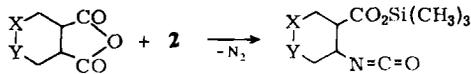
6) H. R. Kricheldorf, *Makromol. Chem.* **149**, 127 (1971).

7) H. R. Kricheldorf und E. Leppert, *Makromol. Chem.*, im Druck.

8) Über weitere Isocyanatocarbonsäuresilylester und ihre Umsetzungsprodukte wird gesondert berichtet.



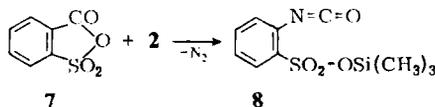
4



X-Y		
5a	CH ₂ -CH ₂	6a
b	CH=CH	b
c	CHBr-CHBr	c

Allerdings lassen sich manche cyclischen Anhydride, deren Anhydridgruppierung strukturell besonders stabilisiert ist, mit Silylaziden langsam oder nur sehr unvollständig umsetzen, wie Versuche mit Maleinsäure- und Phthalsäureanhydrid sowie mit 9,10-Äthanoanthracen-11,12-dicarbonsäureanhydrid zeigten.

Demgegenüber lassen sich verschiedenartige gemischte cyclische Anhydride mit Trimethylsilylazid umsetzen, wobei sich ein katalytischer Zusatz von Pyridin für einen ausreichend schnellen und vollständigen Ablauf der Reaktion empfiehlt. So reagiert das Sulfobenzoesäureanhydrid (7) mit 2 zum 2-Isocyanatobenzolsulfonsäure-trimethylsilylester (8), der wegen seines hohen Siedepunktes und aufgrund von Nebenprodukten allerdings nur in mäßigen Ausbeuten isolierbar ist:



Die Existenzfähigkeit des Isocyanats 8 ist hierbei von besonderem Interesse, weil sich der strukturanaloge 2-Isocyanatobenzoesäure-trimethylsilylester mit dem isomeren *N*-Trimethylsilylisatensäureanhydrid in einem Gleichgewicht befindet, aus dem bei Raumtemperatur das *N*-Trimethylsilylisatensäureanhydrid auskristallisiert^{2,9,10}.

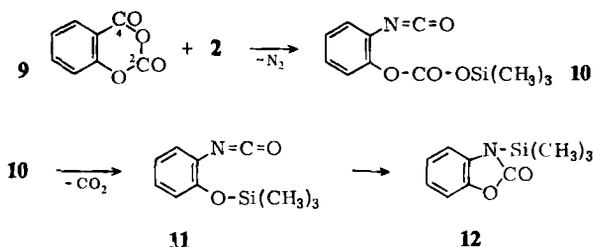
Das *O*-Carboxysalicylsäureanhydrid (9) reagiert mit 2 vorwiegend an der Carbonylgruppe 4, während *Davies*¹¹ bei der Umsetzung mit Anilin ausschließlich Reaktion an der Carbonylgruppe 2 beobachtete. Der primär entstehende Kohlensäure-trimethylsilylester 10 ist nicht stabil, sondern decarboxyliert schon unter den Reaktionsbedingungen zum 2-(Trimethylsiloxy)phenylisocyanat (11), das sich wiederum weitgehend in das stabilere Isomere 12 umlagert¹².

⁹⁾ Zugänglich durch Silylierung von Isatensäureanhydrid mit der äquimolaren Menge Chlortrimethylsilan/Triäthylamin (vgl. Lit.²).

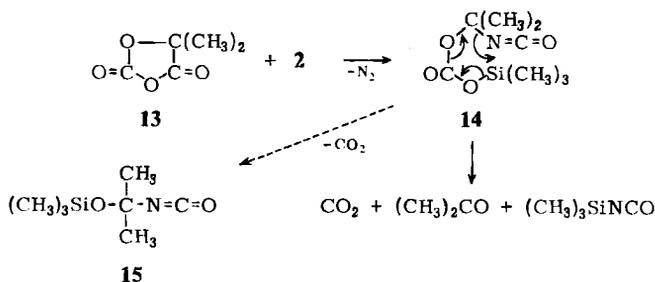
¹⁰⁾ *G. Greber* und *H. R. Kricheldorf*, *Angew. Chem.* **80**, 1029 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 942 (1968).

¹¹⁾ *W. Davies*, *J. chem. Soc. [London]* **1951**, 1357.

¹²⁾ 11 und 12 konnten auf unabhängigen Wegen hergestellt und isoliert werden. Das Gleichgewicht zwischen 11 und 12 stellt sich oberhalb 100° rasch ein, wobei 12 weit überwiegt, während 11 durch Temperatursteigerung begünstigt wird. Eine Veröffentlichung über Umlagerungsreaktionen *N*-silylierter, cyclischer Carbamidsäurederivate ist in Vorbereitung (vgl. l. c.²).



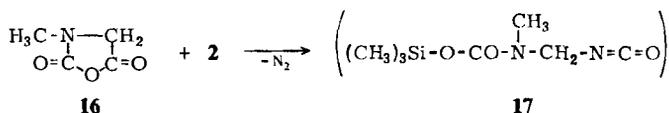
Das 5,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2,4-dion (**13**) reagiert mit **2** ausschließlich und vollständig an der Carbonylgruppe 4 und zeigt damit weitgehende Übereinstimmung mit dem Verhalten von **9**. Das primär entstehende Isocyanat **14** ist aber auch hier nicht stabil, sondern zerfällt unter den Reaktionsbedingungen quantitativ in Kohlendioxid, Aceton und Trimethylsilylisocyanat:



Für den Zerfall von **14** ist eine simultane Fragmentierung über einen sechsgliedrigen, cyclischen Übergangszustand wahrscheinlicher als der stufenweise Zerfall über ein α -(Trimethylsiloxy)isopropylisocyanat (**15**); denn es ist bekannt, daß sich auch nicht basische, *N*-silylierte Stickstoffverbindungen (z. B. auch **2**) unter geeigneter Katalyse an Aldehyde addieren lassen, wobei thermisch stabile α -Siloxyalkyl-Stickstoffderivate entstehen^{13, 14}.

Die glatte Umsetzung von **13** mit **2** zeigt, daß das Trimethylsilylisocyanat als Nucleophil nicht mit **2** konkurrieren kann. Dementsprechend gelang es auch bei gesonderten Versuchen nicht, **13** mit Trimethylsilylisocyanat oder Trimethylsilylthiocyanat umzusetzen. Auch das reaktivere Bernsteinsäureanhydrid reagiert selbst unter Pyridinkatalyse nur geringfügig mit Trimethylsilylthiocyanat. Diese Versuche beweisen daher, daß **2** das reaktionsfähigste Nucleophil unter diesen silylierten Pseudohalogenen darstellt.

3-Methyloxazolidin-2,5-dion (Sarkosin-NCA) (**16**) läßt sich in Gegenwart von Pyridin ohne nennenswerte Polymerisation mit **2** umsetzen. Das Isocyanat **17** konnte jedoch nicht isoliert werden, da es schon während der Reaktion, vor allem aber beim Konzentrieren der Reaktionslösung, poly-(cyclo-)merisiert.

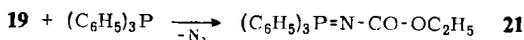
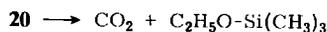
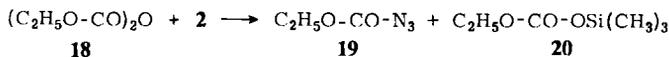


¹³) L. Birkofer und H. Dickopp, *Angew. Chem.* **76**, 648 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 514 (1964).

¹⁴) L. Birkofer, F. Mueller und W. Kaiser, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 2781.

Das reine Kohlensäureanhydrid **18** reagiert ebenfalls nur unter (Pyridin-)Katalyse mit **2**. Neben dem Äthoxycarbonylazid (**19**) entsteht ein Kohlensäure-trimethylsilylester (**20**), der auch hier instabil ist und zu CO₂ und Äthoxytrimethylsilan zerfällt.

Auf die destillative Isolierung des relativ niedrigsiedenden und explosionsfähigen Azids **19** wurde verzichtet, vielmehr wurde **19** durch direkte Umsetzung mit Triphenylphosphin in quantitativer Reaktion in das *N*-(Äthoxycarbonyl)phosphinimin **21** übergeführt. Überschüssiges **2** stört dabei nicht, da dieses Azid aufgrund der größeren Elektronendichte erst oberhalb von +100° von Triphenylphosphin (nucleophil) angegriffen wird¹⁵⁾, während **19** schon bei 0° schnell reagiert.



Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden auf einem elektrischen Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über P₄O₁₀, Calciumhydrid oder Natrium getrocknet und destilliert. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Md. 137 „Infracord“ aufgenommen, die ¹H-NMR-Spektren mit einem Varian HR-220 (TMS als interner Standard).

Niedrig siedende, aliphatische Isocyanate

146 g (0.6 mol) Dichlordiphenylsilan werden in 500 ml trockenem Chinolin mit 85 g (1.3 mol) Natriumazid 10 h bei ca. 120° gerührt. Zu der abgekühlten Lösung wird 1 mol eines Carbonsäureanhydrids gegeben (exotherme Reaktion) und das Gemisch bis zum deutlichen Einsetzen der Stickstoffentwicklung aufgeheizt (~70°). Die Reaktion wird durch Kühlung oder Erwärmung zügig und möglichst gleichmäßig zu Ende geführt (ca. 30 min), wobei die Temperatur nur zur Beendigung der Reaktion kurze Zeit 100° überschreiten sollte. Anschließend wird das Isocyanat über einen Claisen-Aufsatz abdestilliert und durch fraktionierende Destillation gereinigt; Ausb. 60–80%.

Da das Anhydrid zu ca. 95% in das Isocyanat umgewandelt wird, richtet sich die Ausb. an isoliertem Produkt vor allem nach der Durchführung der Destillation und dabei auch nach der Größe des Ansatzes. Nach dieser Vorschrift wurde aus Propionsäureanhydrid das Äthylisocyanat (Sdp. 58–60°, Lit.: 60°), aus Isobuttersäureanhydrid das Isopropylisocyanat (Sdp. 65–67°, Lit.: 67°) und aus Pivalinsäureanhydrid das *tert*-Butylisocyanat (Sdp. 84–86°, Lit.: 85.5°) hergestellt.

Phenylisocyanat und Derivate

A) 226 g (1 mol) Benzoesäureanhydrid werden mit 130 g (1.12 mol) Trimethylsilylazid¹⁾ und 5 ml Pyridin in ca. 700 ml trockenem Benzol bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung zum Sieden erhitzt. Die exotherme Reaktion muß anfangs durch gelegentliches Kühlen unter Kontrolle gehalten werden. Durch fraktionierende Destillation (bei 10–12 Torr, nach Entfernung des Benzols), lassen sich 92 g (76%) Phenylisocyanat gewinnen (Sdp. 163 bis 165°, Lit.: 166°/769 Torr).

¹⁵⁾ L. Birkofer und A. Ritter, Angew. Chem. **77**, 414 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 417 (1965).

B) 22.6 g (0.1 mol) Benzoesäureanhydrid und 14 g (0.12 mol) Trimethylsilylazid werden in 100 ml trockenem Dioxan bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung zum Sieden erhitzt. Anschließend werden 4.6 g (0.1 mol) Methylhydrazin oder 9.3 g (0.1 mol) Anilin zugegeben und das Reaktionsgemisch i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wird unter Eiskühlung mit ca. 200 ml Petroläther geschüttelt, wobei 15.7 g (95%) 2-Methyl-4-phenylsemicarbazid (Schmp. 90–92°, Lit.: 93–94°) oder 18.6 g (92%) *N,N'*-Diphenylharnstoff (Schmp. 236–239°, Lit.: 239–240°) auskristallisieren.

C) 0.1 mol Benzoesäureanhydrid werden mit 0.12 mol Trimethylsilylazid in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt; die Reaktionslösung wird anschließend auf die Hälfte eingeengt und unter Eiskühlung eine Lösung von 13.8 g (0.1 mol) Thiobenzoesäure in 200 ml Petroläther zugetropft. Nach mehrstündigem Aufbewahren bei 0° lassen sich 22.2 g (86%) Thiobenzoesäure-carbanilsäureanhydrosulfid (Schmp. 100–102°¹⁶⁾) abfiltrieren.

Isocyanatocarbonsäure-trimethylsilylester (allgemeine Vorschrift)

A) 60 g (0.9 mol) gepulvertes Natriumazid und 95 ml (0.8 mol) Chlortrimethylsilan werden in 500 ml trockenem Pyridin unter gutem Rühren 10 h zum Sieden erhitzt und die Lösung anschließend vom Natriumchlorid filtriert. Das Filtrat wird mit 0.6 mol eines cyclischen Anhydrids versetzt (meist exotherme Reaktion) und auf ca. 70–80° erhitzt, wobei unter kräftiger Stickstoffentwicklung der Curtius-Abbau eintritt. Die anfänglich oft heftige Reaktion muß durch gelegentliches Kühlen unter Kontrolle gehalten werden. Nach dem Abklingen der Reaktion wird die Lösung noch 5–10 min zum Sieden erhitzt und das Produkt anschließend destillativ isoliert; Ausb. 60–75%.

B) 92 g (0.8 mol) Trimethylsilylazid¹⁾ und 0.6 mol eines cyclischen Anhydrids werden in 500 ml trockenem Dioxan umgesetzt; Ausb. 75–85%.

cis-2-Isocyanatocyclohexan-1-carbonsäure-trimethylsilylester (**6a**): Sdp. 83–85°/0.4 Torr; n_D^{20} 1.4581.

$C_{11}H_{19}NO_3Si$ (241.4) Ber. C 54.74 H 7.93 N 5.80 Gef. C 54.96 H 8.00 N 6.12

IR (NaCl): 2990, 2295, 1725, 1250, 11210, 1180, 1025, 945, 845, 765, 730 cm^{-1} .

cis-2-Isocyanato-4-cyclohexen-1-carbonsäure-trimethylsilylester (**6b**): Sdp. 82–84°/0.4 Torr; n_D^{20} 1.4666.

$C_{11}H_{17}NO_3Si$ (239.4) Ber. C 55.20 H 7.16 N 5.85 Gef. C 55.31 H 7.16 N 6.04

IR (NaCl): 2990, 2295, 1720, 1398, 1250, 1200, 1000, 945, 845–855, 750, 725 cm^{-1} .

Das Isocyanat **6c** konnte zwar analog in Dioxan hergestellt werden und zeigte auch das zu erwartende IR-Spektrum, doch erfolgte bei der Vakuumdestillation (10⁻² Torr) ab +140° Zersetzung unter HBr-Entwicklung.

Der 3-Isocyanatopropionsäure- und der 4-Isocyanatobuttersäure-trimethylsilylester (**3a, b**) wurden ebenfalls gemäß der allgemeinen Vorschrift hergestellt.

4-Isocyanatobuttersäure-*n*-butoxy(dimethyl)silylester (**4**): 115 g (0.7 mol) *n*-Butoxychloro(dimethyl)silan werden mit 52 g (0.8 mol) Natriumazid 10 h in 400 ml trockenem Pyridin unter gutem Rühren zum Sieden erhitzt und die vom Natriumchlorid filtrierte Lösung anschließend mit 57 g (0.5 mol) Glutarsäureanhydrid umgesetzt. Die Destillation bei 0.1 bis 1 Torr liefert zuerst bei 30–60° einen Vorlauf, der überwiegend aus Azido-*n*-butoxy(dimethyl)silan besteht. Das Produkt destilliert bei 90–92°/0.1 Torr oder bei 102–104°/1 Torr; n_D^{20} 1.4341; Ausb. 55 g (42%).

$C_{11}H_{21}NO_4Si$ (259.4) Ber. C 50.93 H 8.16 N 5.40 Gef. C 51.35 H 8.14 N 5.15

¹⁶⁾ H. R. Kricheldorf und E. Leppert, Makromol. Chem., im Druck.

IR (NaCl): 2990, 2290, 1725, 1370, 1255, 1180, 1087, 893, 833, 803 cm^{-1} .

2-Isocyanatobenzolsulfonsäure-trimethylsilylester (8): 73.5 g (0.4 mol) Sulfobenzoesäureanhydrid, 57.5 g (0.5 mol) Trimethylsilylazid und 10 ml Pyridin werden in 400 ml trockenem Dioxan bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt und das Dioxan anschließend i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird i. Vak. langsam auf 150° erwärmt, bis alle flüchtigen Anteile und Zersetzungsprodukte abgezogen sind und ein Vakuum von 0.01 Torr erreicht ist. Dann wird die Temperatur auf 160–170° gesteigert, wobei das Produkt als gelbe, viskose und äußerst hydrolysenempfindliche Flüssigkeit langsam destilliert; Sdp. 130–134°; n_D^{20} 1.5178; Ausb. 41 g (38 %).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{Si}$ (271.9) Ber. C 44.26 H 4.83 N 5.16 Gef. C 44.40 H 4.91 N 5.32

IR (NaCl): 2295, 1980, 1580, 1380, 1340, 1250, 1185, 1150, 935, 840, 756 cm^{-1} .

NMR (CDCl_3): τ 9.60 (s); 2.76 (d), $J_o = 7.5$ Hz, $J_m = 1$ Hz; 2.68 (t), $J_o = 7.5$ Hz, $J_m = 1$ Hz; 2.44 (t), $J_o = 7.5$ Hz, $J_m = 1.6$ Hz; 2.11 (d), $J_o = 7.5$ Hz, $J_m = 1.6$ Hz.

Azidolyse von *O*-Carboxysalicylsäureanhydrid (9): 33 g (0.2 mol) **9** werden zusammen mit 28 g (0.24 mol) Trimethylsilylazid und 5 ml Pyridin in 200 ml trockenem Dioxan bis zur Beendigung der Gasentwicklung erwärmt, wobei sich in dem entweichenden Gas CO_2 nachweisen läßt (mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bzw. Benzylamin).

Das IR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt u. a. die Isocyanatbande von **11** bei 2280 cm^{-1} sowie (wesentlich intensiver) die Carbonylbande von **12** bei 1770 cm^{-1} ; dagegen fehlen N–H-Banden sowie die Carbonylbande von **9**. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt u. a. die Trimethylsilylsignale von **11** bei τ 9.68 (s) und von **12** bei 9.48 (s).

Der nach dem Einengen der Reaktionslösung verbleibende Rückstand wird in 300 ml Essigester aufgenommen und mit verd. Kaliumcarbonatlösung (5proz.) gewaschen; aus der Essigesterphase lassen sich 18 g (66 %) 2-Benzoxazolidon isolieren; Schmp. 135–137° (Lit. 136–138°), das IR-Spektrum stimmt mit dem eines Vergleichsproduktes überein.

Azidolyse von 5,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2,4-dion (13): 65 g (0.5 mol) **13** werden in 250 ml trockenem Dioxan mit 5 ml Pyridin und 70 g (0.6 mol) Trimethylsilylazid bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt, wobei sich in dem entweichenden Gas CO_2 nachweisen läßt. Das IR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt eine Isocyanatbande (2280 cm^{-1}) sowie die Carbonylbande von Aceton bei 1725 cm^{-1} . Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt das Singulett von Trimethylsilylisocyanat (und Trimethylsilylazid) bei τ 9.75 sowie das Singulett von Aceton bei 8.08. Fraktionierende Destillation über eine 20-cm-Füllkörperkolonne liefert bei 56–60° ca. 20 ml fast reines Aceton (IR und NMR). 1/5 des Ansatzes wird mit 9.3 g (0.1 mol) Anilin und nach 10 min mit 10 ml Methanol versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wird eingeeengt und unter Eiskühlung durch Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff *N*-Phenylharnstoff abgeschieden; nach Umkristallisieren aus THF/Petroläther Schmp. 143–145° (Lit.: 146°), Ausb. 11 g (81 %).

Azidolyse von 3-Methyloxazolidin-2,5-dion (16)

A) *Ohne Pyridin:* 46.5 g (0.4 mol) **16** werden mit 70 g (0.5 mol) Trimethylsilylazid in 400 ml trockenem Dioxan zum Sieden erhitzt. In den ersten 20 min erfolgt eine relativ rasche Entwicklung von Gas, das auch CO_2 enthält, gleichzeitig scheidet sich Polysarkosin (ca. 10–15 %) ab. Nach weiteren 30 min kommt die Gasentwicklung fast zum Erliegen. Das IR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Isocyanatbande (2280 cm^{-1}) sowie die Carbonylbande (1680 cm^{-1}) von **17**. Beim Einengen i. Vak. kristallisieren ca. 70 % unumgesetztes **16** wieder aus.

B) *Mit Pyridin:* 23.3 g (0.2 mol) **16**, 35 g (0.25 mol) Trimethylsilylazid und 5 ml Pyridin werden in 250 ml trockenem Dioxan bis zum Ende der Gasentwicklung erhitzt (ca. 2 h).

IR-Spektren der Reaktionslösung zeigen u.a. eine Isocyanatbande (2280 cm^{-1}) sowie zwei Carbonylbanden bei 1725 und 1680 cm^{-1} , welche im Gegensatz zur Isocyanatbande mit fortschreitender Reaktion stark zunehmen. Nach dem Einengen der Reaktionslösung (i. Vak.) verbleibt ein nicht destillierbarer und nicht kristallisierender Sirup, dessen IR-Spektrum eine breite, intensive Carbonylbande bei $1680\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ aufweist, dazu eine minimale Isocyanatbande, aber keine Carbonylbande von **16**. Mit Äthanol erfolgt bei 0° eine spontane Reaktion zu Äthoxytrimethylsilan und CO_2 , die für Carbamidsäure-trimethylsilylester typisch ist. Aus der basischen Lösung des Alkoholseproduktes in THF konnte nach Neutralisation mit HCl kein kristallines Hydrochlorid gewonnen werden.

Azidolyse von Kohlensäureäthylester-anhydrid (18): 16.2 g (0.1 mol) **18** werden in 100 ml trockenem Benzol mit 14 g (0.12 mol) Trimethylsilylazid und 5 ml Pyridin erwärmt, wobei ab 40° CO_2 -Entwicklung einsetzt. Die Lösung wird bis zur Beendigung der Gasentwicklung gekocht. Anschließend zeigt das IR-Spektrum bei 2180 und 2130 cm^{-1} die Azidbanden sowie bei 1755 und 1727 cm^{-1} die Carbonylbanden von Äthoxycarbonylazid¹⁷⁾. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt u.a. bei τ 9.92 (s); 8.85 (t) und 6.45 (q) die Signale von Äthoxytrimethylsilan. Die gesamte Reaktionslösung wird unter Eiskühlung zur Lösung von 26.4 g (0.11 mol) Triphenylphosphin in 150 ml Benzol getropft, wobei eine spontane und kräftige N_2 -Entwicklung einsetzt. Das gegen Ende der Reaktion auskristallisierende *N*-(Äthoxycarbonyl)-triphenylphosphinimin wird durch Konzentrieren der Lösung und Zugabe von 200 ml Petroläther vollständig abgeschieden; Ausb. 32.4 g (93%); Schmp. $135\text{--}137^\circ$ (Lit.: 136° ¹⁸⁾.

¹⁷⁾ W. Lwowski und Th. W. Mattingly jr., J. Amer. chem. Soc. **87**, 1947 (1965).

¹⁸⁾ V. I. Shevchenko, A. S. Shtepanek und V. A. Kirsanov, Zh. Obsch. Khim **32**, 2595 (1962), C. A. **58**, 9126c (und 13985f) (1963).