

Über die Si—N-Bindung. XX¹⁾

Darstellung von N-Trialkylsilyl-aminosäure-alkylestern. II²⁾

Von K. RÜHLMANN, K. LIEBSCH³⁾ und CH. MICHAEL

Inhaltsübersicht

Es werden die physikalischen Daten einiger N-Trialkylsilyl-aminosäure-alkylester mitgeteilt.

In unsere gas-chromatographischen Untersuchungen mit Trialkylsilyl-derivaten von Aminosäuren⁴⁾ sollten auch N-Trialkylsilyl-aminosäure-alkylester⁵⁾ einbezogen werden. Deshalb wurden die Trimethylsilylderivate der Äthyl- oder Methylester aller uns zugänglichen Aminosäuren hergestellt.

Als bequemste Methode zur Gewinnung der Silylaminosäureester⁶⁾ bot sich die Umsetzung der Aminosäureesterhydrochloride mit Silylaminen²⁾ an. Die Reaktionen ergaben in allen Fällen Ausbeuten um und über 90%. Bei Solvolyseversuchen wurde jedoch gefunden, daß im Reaktionsprodukt stets geringe Mengen Silylaminosäuren⁷⁾ enthalten waren, d. h. daß die Umsetzungen der Aminosäuren zu den Esterhydrochloriden nicht quantitativ verlaufen waren. Da weder die Veresterung mit Alkohol und HCl noch die Reaktion mit Alkohol und Thionylchlorid eine 100proz. Umsetzung gewährleisten konnte, wurden schließlich die nach HILLMANN⁸⁾ in Freiheit gesetzten Ester zunächst destilliert und erst dann mit Trimethylsilylaminen silyliert.

¹⁾ XIX. Mitteilung: K. RÜHLMANN, J. HILS u. H.-J. GRAUBAUM, J. prakt. Chem. **32**, 37 (1966).

²⁾ I. Mitteilung: K. RÜHLMANN u. U. KAUFMANN, Liebigs Ann. Chem. **656**, 22 (1962).

³⁾ Auszug aus der Diplomarbeit K. LIEBSCH, Berlin 1964.

⁴⁾ K. RÜHLMANN u. G. MICHAEL, Bull. Soc. Chim. biol. **47**, 1467 (1965).

⁵⁾ L. BIRKOFER u. A. RITTER, Angew. Chem. **68**, 461 (1956); L. BIRKOFER u. A. RITTER, Liebigs Ann. Chem. **612**, 22 (1958).

⁶⁾ Aminosäurederivate, in denen alle Carboxylgruppen verestert und alle weiteren funktionellen Gruppen mit Trimethylsilylresten verknüpft sind.

⁷⁾ Aminosäurederivate, in denen alle funktionellen Gruppen mit einem Trimethylsilylrest verknüpft sind.

⁸⁾ G. HILLMANN, Z. Naturforsch. **1**, 682 (1946).

Tabelle 1
Physikalische Daten von Silylaminosäurealkylestern

Ver- bin- dung	Ester	Silylderivat	Ausbeute %	Kp. Torr/°C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
1	Glycinäthylester ⁵⁾	$\geq \text{Si}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	78	15/70	1,4213	0,913
2	DL-Alaninäthylester	$\geq \text{Si}-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	96,5	18/71	1,4183	0,891
3	β -Alaninäthylester ⁵⁾	$\text{NH}-\underset{\text{Si}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	47	16/87	1,4253	0,906
4	DL- α -Amino-buttersäure- äthylester	$\geq \text{Si}-\text{NH}-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	87	14/77	1,4221	0,890
5	α -Amino-isobuttersäure- äthylester	$\geq \text{Si}-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	74	15/74-75	1,4249	0,895
6	DL-Valinäthylester	$\geq \text{Si}-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	90	17/88	1,4243	0,886
7	DL-Norvalinäthylester ⁵⁾	$\geq \text{Si}-\text{NH}-\underset{\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	96	0,25/55-56	1,4250	0,885
8	DL-Leucinäthylester ⁵⁾	$\geq \text{Si}-\text{NH}-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	76	19/102-104	1,4259	0,880
9	DL-Isolucinäthylester	$\geq \text{Si}-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	95	15/100	1,4292	0,887

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Ver- bin- dung	Ester	Silylderivat	Ausbeute %	Kp. Torr/°C	n_D^{20}	d_4^{20}
10	DL-Norleucinäthylester	$\begin{array}{c} \geq \text{Si} - \text{NH} - \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	78	15/102	1,4277	0,888
11	DL-Phenylalaninäthylester	$\begin{array}{c} \geq \text{Si} - \text{NH} - \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	82	0,1/92	1,4829	0,970
12	L-Prolinäthylester	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \quad \diagup \\ \text{N} \\ \\ \text{Si} \end{array}$	80	13/92 - 93	1,4439	0,940
13	DL-Asparaginsäurediäthylester	$\begin{array}{c} \geq \text{Si} - \text{NH} - \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	80,5	0,3/88 - 89	1,4350	0,986
14	L-Glutaminsäurediäthylester	$\begin{array}{c} \geq \text{Si} - \text{NH} - \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_2)_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	88	0,5/102 - 103	1,4382	0,985
15	DL-Serinäthylester	$\begin{array}{c} \geq \text{Si} - \text{NH} - \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{Si} \end{array}$	84	13/114	1,4251	0,913
16	L-Tyrosinäthylester	$\begin{array}{c} \geq \text{Si} - \text{NH} - \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{Si} \end{array}$	65	9 · 10 ⁻³ /125	1,4763	0,968
17	DL-Methioninmethylester	$\begin{array}{c} \geq \text{Si} - \text{NH} - \text{CH} - \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_3 \end{array}$	92	0,1/88	1,4674	1,004
18	DL-Lysinmethylester	$\begin{array}{c} \geq \text{Si} - \text{NH} - \text{CH} - \text{COOCH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_4 - \text{NHSi} \end{array}$	28,4	4 · 10 ⁻² /91 - 95	1,4624	0,936

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Ver- bin- dung	Ester	Silylderivat	Ausbeute %	Kp. Torr/°C	n_D^{20}	d_4^{20}
19	DL-Histidinmethylester		80	10 ⁻² /115—118	1,4736	0,996
20	DL-Tryptophanmethylester		84	8 · 10 ⁻² /158—159	1,5283	1,034

Auf diese Weise konnten die reinen Silylaminosäureester erhalten werden. Tab. 1 enthält die Strukturformeln und die physikalischen Daten der von uns gewonnenen Silylaminosäureäthyl- und -methylester.

Alle von uns untersuchten Silylaminosäureester sind farblose Flüssigkeiten, die sich leicht solvolytisch unter Bildung von Aminosäureestern spalten lassen.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Aminosäureester⁹⁾

Die aus Aminosäure, Alkohol und HCl gewonnenen Aminosäureesterhydrochloride wurden in Chloroform gelöst und die Lösungen auf -20°C gekühlt. Dann wurde in langsamem Strom NH_3 eingeleitet, die Mischung über Nacht stehen gelassen, NH_4Cl abfiltriert und das Filtrat destilliert.

Darstellung der Silylaminosäureester

a) 0,1 Mol Aminosäureesterhydrochlorid wurde in 150 ml Äther suspendiert. Unter Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbad wurde dann die berechnete Menge Trimethylsilyl-n-butylamin oder Trimethylsilyl-diäthylamin zugesetzt, noch 1—2 Stunden weitergerührt, filtriert und das Filtrat destilliert.

b) Der Aminosäureester wurde in etwas mehr als der berechneten Menge Trimethylsilyl-diäthylamin gelöst und die Mischung so lange auf etwa 120°C erwärmt, bis die berechnete Menge Diäthylamin über eine mit Methandampf geheizte Kolonne abdestilliert war. Der Rückstand wurde destilliert.

⁹⁾ Vgl. Tab. 1.

Tabelle 2
 Analysenwerte der Silylaminosäureester

Ver- bin- dung	Summen- formel	Mol- Gew.	Ber.			Gef.		
			C	H	N	C	H	N
3	$C_8H_{19}NO_2Si$	189,31	50,75	10,12	7,39	50,19	9,84	7,45
4	$C_9H_{21}NO_2Si$	203,32	53,16	10,41	6,88	53,18	10,31	6,73
5	$C_9H_{21}NO_2Si$	203,32	53,16	10,41	6,88	53,95	10,52	6,87
8	$C_{11}H_{25}NO_2Si$	231,37	57,07	10,89	6,05	57,27	11,54	6,06
9	$C_{11}H_{25}NO_2Si$	231,37	57,07	10,89	6,05	56,68	10,88	5,74
10	$C_{11}H_{25}NO_2Si$	231,37	57,07	10,89	6,05	57,38	10,48	6,17
11	$C_{14}H_{23}NO_2Si$	265,39	63,35	8,73	5,28	63,22	8,39	5,24
12	$C_{10}H_{21}NO_2Si$	215,33	55,74	9,83	6,51	56,45	9,74	5,98
13	$C_{11}H_{23}NO_4Si$	261,34	50,54	8,86	5,35	50,78	8,81	5,22
14	$C_{12}H_{25}NO_4Si$	275,37	52,33	9,15	5,08	52,61	9,18	5,12
15	$C_{11}H_{27}NO_3Si_2$	277,45	47,58	9,81	5,05	47,80	9,10	4,90
16	$C_{17}H_{31}NO_3Si_2$	353,53	57,72	8,84	3,96	58,01	8,66	4,30
17	$C_9H_{21}NO_2SSi$	235,39	45,90	8,99	5,95	45,32	8,98	6,00
18	$C_{13}H_{32}N_2O_2Si_2$	304,53	51,25	10,60	9,20	50,90	10,60	9,22
19	$C_{13}H_{27}N_3O_2Si_2$	313,46	49,78	8,68	13,41	49,70	8,58	13,01
20	$C_{18}H_{30}N_2O_2Si_2$	362,53	59,59	8,34	7,73	59,25	8,07	7,94

Berlin, II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. April 1965.