

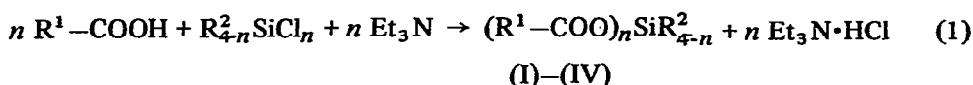
Preliminary communication

Umsetzungen von Halogensilanen mit *N*-geschützten Aminosäuren

H. BUCHWALD, Ch. SEIDEL, H. KUNZEK, P. LUDWIG, B. FRÖLICH und K. RÜHLMANN
Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin (DDR)

(Eingegangen den 27. Januar 1972)

Bei der Umsetzung *N*-geschützter Aminosäuren mit Organylhalogensilanen und Triäthylamin in aprotischen Lösungsmitteln (Toluol, Benzol, Äther) entstehen gemäss Gl. (1) die entsprechenden Acyloxysilane (I)–(IV)¹.



(I), $R^1 = \text{PhCONH-CH}_2$; $R^2 = \text{Me}$.

(Ia), $n = 1$; (Ib), $n = 2$; (Ic), $n = 3$.

(II), $R^1 = \text{PhtN-CH(Me)★}$; $R^2 = \text{Me}$.

(IIa), $n = 1$; (IIb), $n = 2$; (IIc), $n = 3$; (IId), $n = 4(?)$

(III), $R^1 = \text{ZNH-CH(Me)★}$; $R^2 = \text{Me}$

(IIIa), $n = 1$; (IIIb), $n = 2$; (IIIc), $n = 3$.

(IV), $R^1 = \text{ZNH-CH(Me)★}$; $R^2 = \text{Ph}$.

(IVa), $n = 1$; (IVb), $n = 2$.

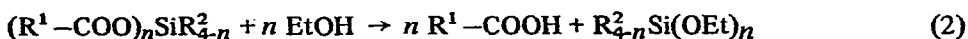
In mehrstündiger Reaktion wurden (I)–(III) bei Raumtemperatur und (IV) bei erhöhter Temperatur (z.B. in siedendem Äther) mit guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten.

Die Trimethylsilylester (Ia)², (IIa) und (IIIa)³ liessen sich durch Destillation reinigen: (Ia) Kp. 167–169°/2.5 mm, Schmp. 74° (67% Ausbeute), (IIa) Kp. 142°/0.3 mm, Schmp. 74–75° (Kap.) (76%) und (IIIa) Kp. 138°/0.27 mm (70%).

Im Gegensatz dazu konnten wir den Triphenylsilylester (IVa) sowie die Bis- und Tris-(acyloxy)silane (Ib), (Ic), (IIb), (IIc), (IIIb), (IIIc) und (IVb), die als hydrolyseempfindliche, zähe Öle anfallen, nicht unzersetzt destillieren. In diesen Fällen wurden Ausbeutebestimmung und Strukturbeweis einmal durch Auswaage des Triäthylaminhydrochlorids, das in allen Fällen quantitativ isoliert konnte, zum anderen durch die

★Z = Benzylloxycarbonyl, Pht = Phthalyl, Ala bzw. H-Ala-OH = Alanin.

Alkoholyse gemäss Gl. (2) erbracht. Einem weiteren Hinweis auf die Reinheit der erhaltenen Produkte erhielten wir durch Chlorbestimmungen, die kein oder nur verschwindend wenig Chlor in den Aminoacyloxysilanen anzeigten.

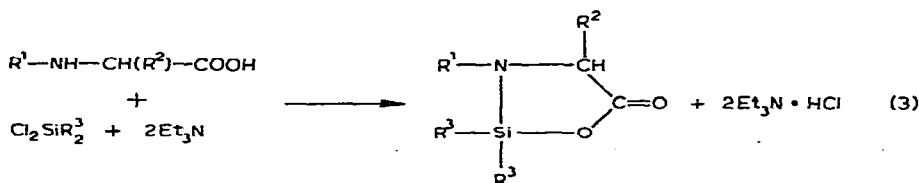


Bei der Alkoholyse von (I)–(III) entstanden die Aminosäuren in 60–92 %iger Ausbeute und die entsprechenden Äthoxymethyl- bzw. Äthoxyphenyl-silane, die gaschromatographisch nachgewiesen und durch graphische Auswertung der Gaschromatogramme mengenmässig bestimmt wurden.

Bei der Alkoholyse von (IVa) und (IVb) wurden auch bei erhöhten Temperaturen (z.B. 5 Stunden bei 60°) keine vollständigen Umsetzungen erreicht. Trotzdem sehen wir den qualitativen Nachweis von Z-Ala-OH und Äthoxyphenylsilanen nach der Äthanolyse als Strukturbeweis an, da die eingesetzten Acyloxysilane auch in diesen Fällen kein Chlor enthielten.

Die Bildung des Tetraacyloxysilans (II d) aus Pht-Ala-OH und Siliciumtetrachlorid konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die Äthanolyse des erhaltenen Reaktionsproduktes verlief erst in der Wärme, wobei 33% Pht-Ala-OH, jedoch nur minimale Mengen Tetraäthoxysilan entstanden. Es gelang uns nicht, das Tetraacyloxysilan des Z-Ala zu synthetisieren.

Als besonders interessant erwies sich die Umsetzung von Z-Ala-OH mit einem Überschuss Dimethyldichlorsilan und Triäthylamin, die zeigte, dass bei der Darstellung der Acyloxysilane des Z-Ala neben der bereits kürzlich beschriebenen⁴ Z-Abspaltung weitere Nebenreaktionen ablaufen können. So fanden wir, dass das zunächst entstehende, nicht isolierte Dimethylacyloxysilan bei erhöhter Temperatur (z.B. bei 180° unter Vakuum) in das 2-Dimethylsila-3-benzyloxy-carbonyl-4-methyl-oxazolidon-(5) (V) übergeht⁵.



(V)–(VII)

(V), $R^1 = \text{Z}$; $R^2 = R^3 = \text{Me}$.

(VI), $R^1 = \text{Z}$; $R^2 = \text{Me}$; $R^3 = \text{Ph}$.

(VII), $R^1 = \text{PhCO}$; $R^2 = \text{H}$; $R^3 = \text{Me}$.

Der Strukturbeweis von (V) konnte eindeutig geführt werden: 1. Das IR-Spektrum (Kap. Schicht) enthält die Carbonylvalenzschwingungen des γ -Lactonringes bei 1780 cm^{-1} und der Z-Gruppe bei 1730 cm^{-1} , dagegen treten keine N–H-Valenzschwingungen mehr auf. 2. Die Äthanolyse von (V) ergibt Z-Ala-OH und Dimethyl-

diäthoxysilan. 3. (V) reagiert mit Z-Ala-OH in Toluol bei 6-stündigem Kochen unter Rückflusskühlung zum Bis(acyloxy)silan (IIIb), das durch IR-Spektrenvergleich (typische IR-Banden (kap. Schicht): $\nu(\text{CO})$ 1725 cm^{-1} und $\nu(\text{NH})$ 3360 cm^{-1}) und durch die Äthanolyse zum Z-Ala-OH und Dimethyldiäthoxysilan charakterisiert wurde.

Die Silaoxazolidone (VI) und (VII) wurden ebenfalls gemäss Gl. (3) hergestellt. Der Strukturbeweis von (VI) erfolgte analog dem von (V), jedoch enthält das IR-Spektrum (kap. Schicht) von (VI) noch eine schwache N-H-Valenzschwingung bei 3335 cm^{-1} , die auf unvollständige Bildung hinweist. Der Konstitutionsbeweis von (VII) wurde ebenfalls IR-spektroskopisch geführt.

Wir nehmen an, dass auch bei der Reaktion von Z-Ala-OH mit einem Überschuss Methyltrichlorsilan und Triäthylamin Silaoxazolidonbildung eintritt. Obwohl das IR-Spektrum und die Äthanolyse des Reaktionsproduktes mit der Silaoxazolidonbildung vereinbar sind, konnte dieser Reaktionsverlauf nicht eindeutig bewiesen werden, da die Umsetzung des Silaoxazolidons mit Z-Ala-OH zu (IIIc) nicht im gewünschten Sinne durchgeführt werden konnte.

LITERATUR

- 1 vgl. dazu K. Rühlmann und G. Michael, *Z. Naturforsch.*, 156 (1960) 811.
- 2 K. Rühlmann, U. Kaufmann und D. Knopf, *J. Prakt. Chem.*, [4] 18 (1962) 131.
- 3 L. Birkofer und A. Ritter, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 424.
- 4 T.H. Chan und L.T.L. Wong, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 850.
- 5 vgl. dazu J.F. Klebe und H. Finkbeiner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4740; 90 (1968) 7255.