

REAKTION VON ALDEHYDEN MIT TRIMETHYLSILYLAZID¹⁾

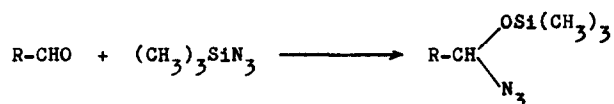
L. Birkofer, F. Müller und W. Kaiser

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf

(Received 20 April 1967)

Bei der Reaktion von Aldehyden mit Stickstoffwasserstoffsäure nach K. F. Schmidt^{2,3)} entstehen aus den nicht isolierbaren Primärprodukten unter Stickstoffabspaltung und Umlagerung neben N-Alkyl-formamiden bevorzugt Nitrile.

Wie wir fanden, liefert die Umsetzung äquimolarer Mengen Trimethylsilylazid⁴⁾ und Aldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid als Katalysator unter Wärmeentwicklung in guten Ausbeuten α -Trimethylsiloxy-alkyl-azide.



Die Verbindungen stellen farblose, wenig hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten dar, die sich im Vakuum (16 Torr) ohne Zersetzung destillieren lassen. Ihre Struktur wurde durch Analyse, IR- und NMR-Spektren bewiesen.

Die Tatsache, daß die Silylazid-Addition an Carbonyl-Verbindungen durch die Lewis-Säure ZnCl_2 katalysiert wird, läßt folgenden Reaktionsweg erwarten:

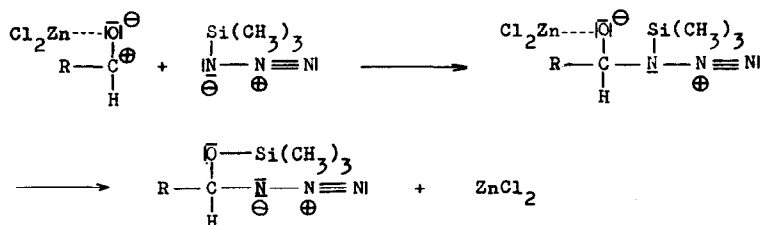
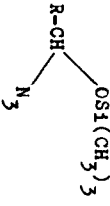
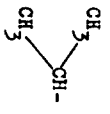
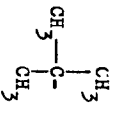
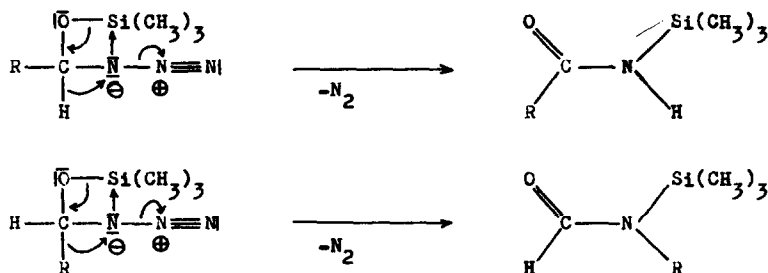


TABELLE 1

	Ausbeute (% d. Th.)	Sdp. (°C/16 Torr)	n_D^{20}	Bruttoformel (Mol.Gew.)	(oben ber./ darunter gef.)		
					C	H	N
R = CH ₃ (CH ₂) ₂ - (1)	73	65	1,4228	C ₇ H ₁₇ N ₃ O ₃ SI (187,1)	44,92	9,08	22,44
CH ₃ (CH ₂) ₃ - (2)	71	84	1,4264	C ₈ H ₁₉ N ₃ O ₃ SI (201,2)	47,76	9,44	20,88
CH ₃ (CH ₂) ₄ - (3)	73	97	1,4293	C ₉ H ₂₁ N ₃ O ₃ SI (215,2)	50,23	9,76	19,52
 (4)	77	59,5	1,4217	C ₇ H ₁₇ N ₃ O ₃ SI (187,1)	—	—	22,44
 (5)	78	66,5	1,4254	C ₈ H ₁₉ N ₃ O ₃ SI (201,2)	—	—	20,88

Unterwirft man die Verbindungen (1 - 5) der Thermolyse bei 250 - 300°C, so werden sie unter Stickstoff-Abspaltung umgelagert. α -Trimethylsiloxy-n-hexyl-azid (3) bildet unter den Thermolysebedingungen ein Gemisch, das zu ca. 10% aus N-Trimethylsilyl-capronamid und zu ca. 80% aus N-Trimethylsilyl-N-n-nyl-formamid besteht. Analog verhalten sich die Verbindungen 1 und 2. Im Gegensatz hierzu führt die Thermolyse von α -Trimethylsiloxy-isobutyl-azid (4) und -neopentyl-azid (5) quantitativ zu N-Trimethylsilyl-isobutyramid bzw. -pivalinsäureamid.



Die Struktur der Umlagerungsprodukte wurde durch Infrarot- und Kernresonanz-Spektren sichergestellt. Die Entsilylierung der Verbindungen führt zu den entsprechenden Carbonsäureamiden, die durch Vergleich mit authentischen Substanzen identifiziert wurden.

Trimethylsilylazid reagiert mit Epoxiden zu β -Trimethylsiloxy-alkyl-aziden. Ketone können ebenfalls, wenn auch schwieriger, mit Trimethylsilylazid zur Reaktion gebracht werden.

LITERATURHINWEISE

33. Mitteilung über siliciumorganische Verbindungen.
32. Mitteilung: L. Birkofer u. E. Krämer, Chem. Ber., im Druck.
- K. F. Schmidt, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 704 (1924).
- K. F. Schmidt, Angew. Chem. 36, 511 (1923).
- L. Birkofer, A. Ritter u. P. Richter, Chem. Ber. 96, 2750 (1963).