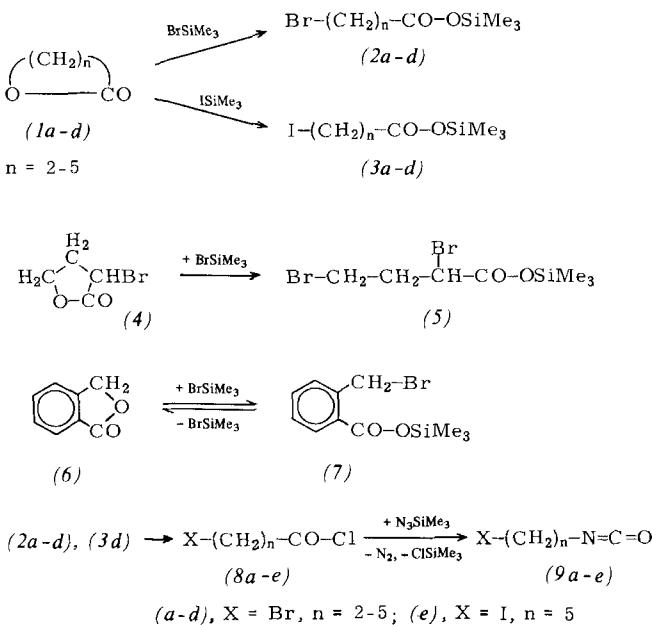


Ringöffnung von Lactonen und cyclischen Carbonaten mit Brom- oder Iodtrimethylsilan

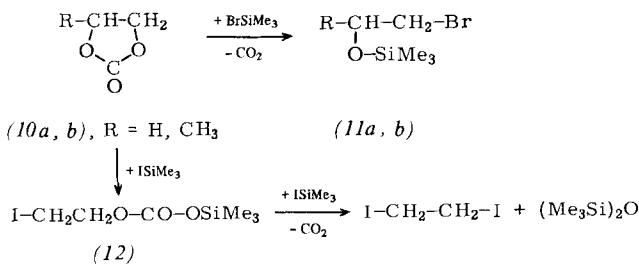
Von Hans R. Kricheldorf^{1,*1}

Es ist bekannt, daß Iodtrimethylsilan acyclische, aliphatische Ester spaltet^[1,2], während Bromtrimethylsilan nicht reagiert. Wir fanden nun, daß die Lactone (1a-d) und (4) mit Bromtrimethylsilan unter vollständiger Ringöffnung reagieren, während im Falle von (6) nur ein Gleichgewicht mit ca. 30% (7) erreicht wird. Auch Iodtrimethylsilan spaltet die Lactone (1a-d). Die ω -Brom- oder ω -Iodcarbonsäuresilyl-ester (2a-d), (3a-d) und (5) sind nützliche Alkylierungsmittel, die breiten Zugang zu ω -Hydroxy-, ω -Mercapto- und ω -Aminosäurederivaten bieten. Ferner lassen sich die Ester vom Typ (2), (3) und (5) mit Thionylchlorid direkt in ω -Halogenkarbonsäurechloride, z. B. (8a-e), umwandeln. Von den zahlreichen möglichen Reaktionen dieser Säurechloride sei hier die Umsetzung mit Trimethylsilylazid hervorgehoben, die zu den anders kaum zugänglichen ω -Halogenalkylisocyanaten (9a-e) führt. Tabelle 1 enthält physikalische Daten einiger dieser Verbindungen. Die Säurechloride (8a-e) und die Isocyanate (9a-e) sind nicht nur für die präparative organische Chemie, sondern auch für die Synthese und Modifizierung von Polymeren von Interesse.



Auch cyclische Carbonate lassen sich mit Bromtrimethylsilan öffnen, doch decarboxylieren die intermedien Silylcarbonate sofort. Bei (10b) ist die Ringöffnung zu (11b) über 95% regioselektiv. Da cyclische Carbonate aus 1,2- und 1,3-Diolen leicht erhalten werden können, sind auf diesem Wege aus ihnen 1,2- bzw. 1,3-disubstituierte Verbindungen mit zwei unterschiedlich reaktiven Funktionen zugänglich. Iodtrimethylsilan reagiert mit cyclischen und acyclischen Carbonaten zu Alkyliodiden. Setzt man Ethylenkarbonat (10a) mit der doppelt molaren Menge Iodtrimethylsilan in der Kälte um, so wird das primär gebildete Carbonat (12) vom überschüssigen ISiMe₃ angegriffen, ehe es decarboxyliert; als Hauptprodukt entsteht 1,2-Diodethan. Dieser Reaktionsverlauf sowie die stark exotherme Reaktion mit Lactonen zeigen, daß Iodtrimethylsilan erheblich reaktiver als Bromtrimethylsilan ist.

[*] Dr. H. R. Kricheldorf
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
Stefan-Meier-Straße 31, D-7800 Freiburg



Sultone setzen sich weder mit Brom- noch mit Iodtrimethylsilan um, obwohl sie bessere Alkylierungsmittel als Lactone oder Carbonate sind. Da die Sulfonylsauerstoffatome aber schlechtere Nucleophile als Carbonylsauerstoffatome sind, glauben wir, daß die Ringöffnung von Lactonen und Carbonaten über einen cyclischen Übergangszustand (13) führt, bei dem der Carbonylsauerstoff vom Silicium über die freien d-Orbitale komplexiert wird.

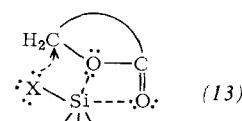


Tabelle 1. Ausbeute und physikalische Daten von ω -Halogenkarbonsäurederivaten, ω -Bromalkylisocyanaten und ω -Bromalkoxysilanen.

Verb.	Ausb. [%]	n_{D}^{20}	Kp [°C/mbar]
(2a)	79	1.4453	75-76/12
(2b)	86	1.4489	87-89/11
			45-47/0,1
(2c)	90	1.4522	54-56/0,03
(2d)	96	1.4541	75-77/0,07
(8a)	92	1.4939	49-51/12
(8b)	95	1.4896	70-71/12
(8c)	87	1.4913	43-45/0,2
(8d)	98	1.4877	60-62/0,3
(9a)	82	1.4838	44-46/12
(9b)	87	1.4840	65-66/12
(9c)	81	1.4842	84-86/12
(9d)	91	1.4861	56-58/0,1
(3a)	81	1.4799	39-41/0,2
(5)	84	1.4816	68-70/0,07
(11a)	84	1.4362	34-36/12
(11b)	79	1.4431	35-37/12

Arbeitsvorschrift

Synthese von 6-Bromhexansäuretrimethylsilylester (2d): 1 mol ϵ -Caprolacton und 1,2 mol Bromtrimethylsilan^[3] werden ca. 10 h auf 100°C und ca. 30 h auf 120°C erwärmt (oder nach Zugabe von 20 ml CCl₄ 30 h unter Rückfluß erhitzt). Danach wird (2d) durch Destillation isoliert. – Bei α -Brom- γ -butyrolacton (4) muß die Reaktionszeit verlängert werden; bei β -Propiolacton (1a) genügen ca. 8 h.

Synthese von 6-Bromhexansäurechlorid (8d): 1 mol (2d) und 1,1 mol destilliertes Thionylchlorid werden in 250 ml wasserfreiem Chloroform bis zum Ende der SO₂-Entwicklung gekocht (ca. 4 h); (8d) wird durch Destillation isoliert. – (8d) und Trimethylsilylazid werden in Chloroform oder Benzol umgesetzt^[4].

Eingegangen am 30. Mai 1979 [Z. 282]

[1] T.-L. Ho, G. Olah, Angew. Chem. 88, 847 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 774 (1976); vgl. auch G. A. Olah, S. C. Narang, B. G. B. Gupta, R. Malhotra, ibid. 91, 648 (1979) bzw. 18, 612 (1979).

[2] M. E. Jung, M. Lyster, J. Am. Chem. Soc. 99, 968 (1977).

[3] P. A. McCuskey, E. L. Reilly, J. Am. Chem. Soc. 75, 1503 (1953).

[4] H. R. Kricheldorf, Synthesis 1972, 551.