

LEONHARD BIRKOFER, ALFRED RITTER und JÜRGEN SCHRAMM

Sauerstoffhaltige Ringsysteme aus siliciumorganischen Verbindungen¹⁾

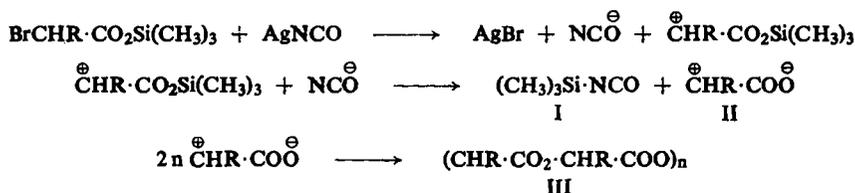
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 27. Juli 1961)

Bromfettsäure-trimethylsilylester ergaben bei Umsetzung mit Silbercyanat keine Isocyanfettsäure-silylester. Aus β - bzw. γ -Bromfettsäure-estern konnten β - bzw. γ -Lactone erhalten werden. 1-Chlor-4-trimethylsiloxy-butan erlitt unter den gleichen Bedingungen Ringschluß zu Tetrahydrofuran. Chlormethyl-dimethyl-silyl-acetat wurde mit Silbercyanat intramolekular zu Acetoxymethyl-dimethyl-silyl-isocyanat umgeestert. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Peptidsynthesen mit silylierten Aminosäuren lag es nahe, auch α -Isocyanfettsäure-trialkylsilylester in unsere Untersuchungen einzubeziehen. Zur Gewinnung solcher Verbindungen haben wir eine Reihe von α -Bromfettsäuren mit Trimethylchlorsilan in die Trimethylsilylester übergeführt und diese in Toluol mit Silbercyanat umgesetzt. Hierbei sollte ein Austausch des Broms gegen den Isocyanatrest erfolgen. Es trat zwar eine quantitative Abscheidung von Silberbromid ein, aber es wurden in keinem Fall die erwarteten α -Isocyanfettsäure-trimethylsilylester erhalten. Neben einem harzigen Reaktionsprodukt konnte jedoch Trimethylsilyl-isocyanat (I) isoliert werden, was einen Hinweis auf den Reaktionsverlauf gab.

Im Gegensatz zu Alkylesterbindungen sind, wie die extrem leichte Hydrolysierbarkeit zeigt, Trialkylsilylesterbindungen polarisiert. Deshalb erfolgt der nucleophile Angriff des Cyanat-Ions nicht an dem durch Bromabspaltung entstehenden Carbenium-C-Atom, sondern an der Trimethylsilylgruppe des Esters unter Bildung von Trimethylsilyl-isocyanat (I). Das dabei auftretende zwitterionenartige Rumpfmolekül (II) stabilisiert sich dann sofort unter Polymerisation zu einem Polyester (III).



Die Esterstruktur des gebildeten harzartigen Produktes ließ sich mittels IR-Spektrums erhärten.

LACTONE AUS HALOGENCARBONSÄURE-TRIMETHYLSILYLESTERN

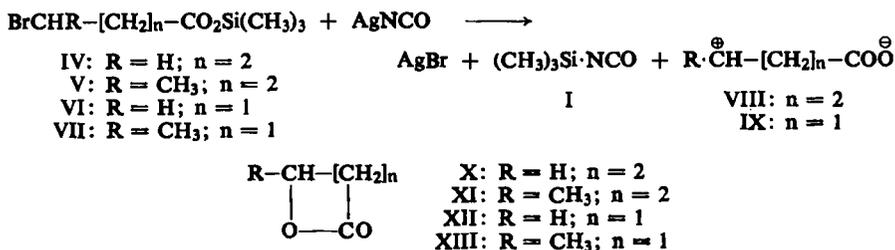
a) γ -Lactone: Wenn das soeben diskutierte Reaktionsschema zutrifft, war damit zu rechnen, daß aus γ -Bromfettsäure-trimethylsilylestern und Silbercyanat „Zwitter-

¹⁾ XI. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; X. Mitteil.: L. BIRKOFER, W. GILGENBERG und A. RITTER, *Angew. Chem.* 73, 143 [1961].

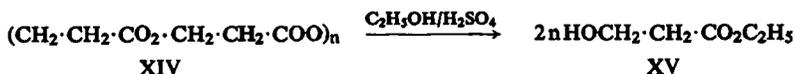
Ionen“ (VIII) entstehen, die sich voraussichtlich unter γ -Lactonbildung stabilisieren. Es gelang in der Tat, aus γ -Brombuttersäure-trimethylsilylester (IV) und Silbercyanat in Toluol γ -Butyrolacton (X) in 87-proz. Ausbeute zu erhalten. Wegen der Unlöslichkeit des Silbercyanats in organischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Benzol haben wir, um in homogener Phase arbeiten zu können, versucht, anstelle des Cyanats das z. B. in Benzol oder Nitromethan lösliche Silberperchlorat zu verwenden.

Es erwies sich, daß die Reaktion mit Perchlorat im selben Sinne verläuft, d. h. daß das Perchlorat-Ion ebenfalls an der Trimethylsilylgruppe nucleophil unter Bildung von Trimethylsilyl-perchlorat angreift. Aus γ -Brombuttersäure- (IV) bzw. γ -Bromn-valeriansäure-trimethylsilylester (V) entstanden γ -Butyrolacton (X) und γ -Valerolacton (XI).

b) β -Lactone: Wir untersuchten außerdem, ob aus β -Bromfettsäure-silylestern und Silbercyanat β -Lactone gebildet werden. Erwartungsgemäß erhielten wir durch Silbercyanat-Einwirkung auf β -Brompropionsäure- (VI) bzw. β -Brombuttersäure-trimethylsilylester (VII) β -Propiolacton (XII) in 50-proz. Ausbeute bzw. β -Butyrolacton (XIII) in 56-proz. Ausbeute.

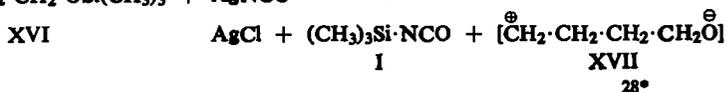


Bei der β -Propiolactongewinnung entstanden noch 7% eines Polymerisationsproduktes, dessen IR-Spektrum auf Esterstruktur deutet. Offenbar erfolgt bei dem „Zwitter-Ion“ $^{\oplus}\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}^{\ominus}$ die Stabilisierung nicht nur durch Lactonisierung, sondern in geringem Maße auch durch Bildung eines polymeren Esters (XIV). Durch Behandeln mit äthanolischer Schwefelsäure ließ sich dieses polymere Produkt (XIV) in Hydracrylsäure-äthylester (XV) überführen.



BILDUNG EINES CYCLISCHEN ÄTHERS

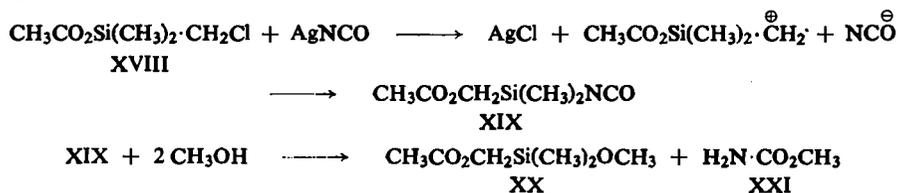
Da die polaren Silylesterbindungen durch Silbercyanat so leicht gespalten werden, lag es nahe, auch ω -Halogenalkoxysilane in ihrem Verhalten gegen Cyanat im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit ihrer Si—O-Bindung zu untersuchen. Wir konnten feststellen, daß beim 1-Chlor-4-trimethylsiloxy-butan (XVI) die Si—O-Bindung durch



Silbercyanat gespalten wird, wobei unter Bildung von Silberchlorid und Trimethylsilylisocyanat (I) das intermediär auftretende „Zwitter-Ion“ (XVII) in *Tetrahydrofuran* übergeht.

INTRAMOLEKULARE UMBESTERUNG EINES CARBONSÄURE-CHLORALKYLSIYLESTERS

Bei Einwirkung von Silbercyanat auf einen Chloralkylsilylester, das Chlormethyl-dimethylsilyl-acetat (XVIII), findet neben Silberchloridabscheidung durch nucleophilen Angriff des Cyanat-Ions gleichzeitig Spaltung der Silylesterbindung statt. Der Acetatrest wandert an das Carbenium-C-Atom unter Bildung eines Alkylesters, wobei das Acetoxymethyl-dimethylsilyl-isocyanat (XIX) in guter Ausbeute erhalten werden konnte. Dieses wurde mit Methanol in Methoxy-dimethylsilyl-methylacetat (XX) und Carbamidsäure-methylester (XXI) gespalten, womit die Stellung des Isocyanatrestes am Si erwiesen ist²⁾.



Für die Unterstützung dieser Untersuchungen danken wir dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Fonds der Chemie, sowie Herrn Prof. Dr. W. NOLL, Anorganische Abteilung der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die Überlassung von Ausgangsmaterialien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Silylesterbindung müssen alle nachstehend beschriebenen Operationen unter vollständigem Feuchtigkeitsausschluß und mit absolut trockenen Reagenzien und Lösungsmitteln durchgeführt werden.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Bromfettsäure-trimethylsilylestern: 0.22 Mol der jeweiligen *Bromfettsäure* in 100 ccm Benzol werden in einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben mit 0.23 Mol *Trimethylchlorsilan* versetzt. Hierauf läßt man eine Lösung von 0.23 Mol Triäthylamin in 50 ccm Benzol zutropfen, wobei Triäthylamin-hydrochlorid ausfällt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2–3 Stdn. unter Rühren auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Absaugen des Hydrochlorids und Abziehen des Benzols wird der Silylester über eine gut wirksame Kolonne destilliert (Einzelheiten s. Tabelle).

γ-Butyrolacton (X)

a) *mit Silbercyanat:* Eine Suspension von 33 g (0.22 Mol) Silbercyanat in 200 ccm Toluol wird unter Rühren im Ölbad (130–140°) erhitzt und mit 48 g (0.2 Mol) *γ-Brombuttersäure-trimethylsilylester* (IV) tropfenweise versetzt. Nach weiterem 1 stdg. Erhitzen unter Rühren und anschließendem Abtrennen des Silberbromids wird das Filtrat zunächst bei 760 Torr destilliert, wobei *Trimethylsilyl-isocyanat* (I) und Toluol übergehen. Die Redestillation dieser Fraktion liefert 17.3 g I (74% d. Th.) vom Sdp.₇₆₀ 90–91°³⁾.

²⁾ Nach J. GOUBEAU und D. PAULIN, Chem. Ber. 93, 1111 [1960], werden Trialkylsilylisocyanate mit Methanol fast quantitativ in Trialkylmethoxysilan und Carbamidsäure-methylester gespalten.

³⁾ Das Präparat ist nach Sdp. und IR-Spektrum identisch mit einem nach G. S. FORBES und H. H. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. 70, 1222 [1948], dargestellten Produkt.

Eigenschaften der Bromfettsäure-trimethylsilylester

Trimethylsilylester von	Sdp./Torr	n_D^{20}	Ausbeute (% d. Th.)	Bruttoformel u. Mol.-Gew.	Elementaranalyse	
					C	H
α -Brom-essigsäure	62.5°/16	—	65	C ₅ H ₁₁ BrO ₂ Si (211.2)	Ber. 28.45 Gef. 28.68	5.25 5.43
α -Brom-propionsäure	63°/12	1.4375	77	C ₆ H ₁₃ BrO ₂ Si (225.2)	Ber. 32.00 Gef. 32.13 31.95	5.82 5.81 5.87
α -Brom-buttersäure	73.5°/11	1.4400	60	C ₇ H ₁₅ BrO ₂ Si (239.2)	Ber. 35.15 Gef. 35.40 35.23	6.32 6.43 6.43
α -Brom-isobuttersäure	60°/11	1.4349	80	C ₇ H ₁₅ BrO ₂ Si (239.2)	Ber. 35.15 Gef. 35.44 35.31	6.32 6.26 6.33
γ -Brom-buttersäure	92.5°/11	1.4488	75	C ₇ H ₁₅ BrO ₂ Si (239.2) (IV)	Ber. 35.15 Gef. 35.13 35.16	6.32 6.21 6.31
γ -Brom-n-valeriansäure	97–98°/11	—	62	C ₈ H ₁₇ BrO ₂ Si (253.2) (V)	—	—
β -Brom-propionsäure	85.7°/13	—	66	C ₆ H ₁₃ BrO ₂ Si (225.2) (VI)	Ber. 32.00 Gef. 32.35	5.82 5.95
β -Brom-buttersäure	80.5°/10	1.4432	56	C ₇ H ₁₅ BrO ₂ Si (239.2) (VII)	Ber. 35.15 Gef. 35.47	6.32 6.50

Der Rückstand der 1. Destillation ergibt nach der Fraktionierung i. Vak. 15 g γ -Butyrolacton (X) (87% d. Th.) vom Sdp.₁₃ 85–87°, n_D^{20} 1.4363⁴⁾.

C₄H₆O₂ (86.1) Ber. C 55.80 H 7.02 Gef. C 55.71 H 6.88

b) mit Silberperchlorat: Zu einer Lösung von 2.8 g (0.014 Mol) Silberperchlorat in 30 ccm Benzol werden 3.3 g (0.014 Mol) IV in 10 ccm Benzol gegeben. Nach 2stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird das fast augenblicklich ausgefallene Silberbromid abgesaugt. Zur Zersetzung des entstehenden Trimethylsilyl-perchlorats⁵⁾ muß die benzolische Reaktionslösung dreimal mit Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt werden. Nach Abziehen des Benzols liefert die fraktionierte Destillation bei Sdp.₁₂ 85° γ -Butyrolacton⁴⁾.

γ -Valerolacton (XI): 12.5 g (0.05 Mol) γ -Brom-n-valeriansäure-trimethylsilylester (V) in 20 ccm Nitromethan werden unter Eiskühlung mit 10.5 g (0.05 Mol) Silberperchlorat in 60 ccm Nitromethan versetzt. Nach Absaugen des sofort ausfallenden Silberbromids wird wie bei der Darstellung des γ -Butyrolactons unter b) aufgearbeitet. Die fraktionierte Destillation ergibt 3.1 g XI (60% d. Th.) vom Sdp.₁₁ 85°⁶⁾.

β -Propiolacton (XII): Eine Suspension von 50 g (0.33 Mol) Silbercyanat in 30 ccm Toluol wird unter Rühren im Ölbad (130–140°) erhitzt und mit 68 g (0.3 Mol) β -Brompropionsäure-

⁴⁾ Ein von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, uns freundlicherweise zur Verfügung gestelltes Präparat hat Sdp.₁₃ 85.5° und n_D^{20} 1.4362 und ist mit unserem im IR-Spektrum identisch.

⁵⁾ Die Zersetzung des Perchlorats ist unerlässlich, da sich bei dessen Entfernung durch Destillation einmal eine schwere Explosion ereignete.

Wir haben aus einem Ansatz das Trimethylsilyl-perchlorat isoliert. Es war nach Sdp. 33–36°/12 Torr und IR-Spektrum mit einem nach U. WANNAGAT, F. BRANDMAIR, W. LIEHR und H. NIEDERPRÜM, Z. anorg. allg. Chem. 302, 185 [1959], erhaltenen identisch.

⁶⁾ F. W. SEMMLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 2851 [1906], gibt Sdp.₁₀ 85° an. Unser Präparat war im IR-Spektrum mit einem Produkt der Firma Th. Schuchardt, München, identisch.

trimethylsilylester (VI) tropfenweise versetzt. Es wird wie bei der Darstellung von Butyrolacton unter a) aufgearbeitet.

Bei der Fraktionierung werden 11 g XII (50% d. Th.) vom Sdp.₁₄ 56° und n_D^{20} 1.4227 erhalten⁷⁾.

Der Destillationsrückstand besteht aus etwa 7 g harzigem Produkt. Dieses liefert nach 30stdg. Kochen mit 20 ccm Äthanol, das 0.5 ccm konz. Schwefelsäure enthält, nach üblicher Aufarbeitung und Destillation 5 g *Hydracrylsäure-äthylester* (XV) vom Sdp.₁₂ 84–87°, n_D^{20} 1.4225⁸⁾.

β -Butyrolacton (XIII): 38.2 g (0.16 Mol) β -Brombuttersäure-trimethylsilylester (VII) und 25 g (0.17 Mol) *Silbercyanat* werden, wie bei β -Propiolacton beschrieben, umgesetzt, wobei 7.8 g XIII (56% d. Th.) vom Sdp.₁₂ 54–56°⁹⁾ entstehen.



Die β -Lactonstruktur wurde durch IR-Spektrum bewiesen.

Tetrahydrofuran: In einem mit Gaseinleitungsrohr und absteigendem Kühler versehenen Kolben wird eine Mischung von 140 g (0.78 Mol) *1-Chlor-4-trimethylsiloxy-butan* (XVI)¹⁰⁾ und 84 g (0.56 Mol) *Silbercyanat* im Stickstoffstrom unter Rühren im Ölbad (140–160°) 4 Stdn. erhitzt. Die entstehenden Reaktionsprodukte destillieren während der Reaktion laufend ab. Aus dem Destillat können 30.2 g *Tetrahydrofuran*¹¹⁾ (75% d. Th.) vom Sdp.₇₆₀ 67° und 38 g *Trimethylsilyl-isocyanat*³⁾ (I) (63% d. Th.) vom Sdp.₇₆₀ 90° nach Fraktionierung über eine Drehbandkolonne isoliert werden.

Acetoxymethyl-dimethylsilyl-isocyanat (XIX): Man erhitzt eine Suspension von 30 g (0.18 Mol) *Chlormethyl-dimethylsilyl-acetat* (XVIII)¹²⁾ und 30 g (0.2 Mol) *Silbercyanat* im Ölbad (170–180°) 2 Stdn. unter Rühren. Nach Absaugen der Silberückstände ergibt die Fraktionierung 16 g XIX (51% d. Th.) vom Sdp.₁₂ 51°, n_D^{20} 1.4272.



Methanolyse von XIX: Nach 2stdg. Kochen von 30 g (0.17 Mol) XIX in 25 ccm Methanol wird das Methanol i. Vak. abgezogen und der Rückstand fraktioniert:

1. Frakt.: 19 g *Methoxy-dimethylsilyl-methylacetat* (XX) (68% d. Th.) vom Sdp.₁₁ 52.5°, n_D^{20} 1.4103.



2. Frakt.: Das zwischen 57–72°/11 Torr übergehende Destillat ergibt nach Umkristallisieren aus Benzol 7.5 g *Carbaminsäure-methylester* (XXI) (60% d. Th.) vom Schmp. 53–54°. Der Misch-Schmp. mit einem reinen Präparat war nicht erniedrigt.

⁷⁾ Unser Präparat war im Sdp. und IR-Spektrum mit einem Produkt der Firma Th. Schuchardt, München, identisch.

⁸⁾ Unser Präparat ist mit einem nach T. L. GRESHAM, J. E. JANSEN, F. W. SHAVER, J. T. GREGORY und W. L. BEEARS, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 1004 [1948], dargestellten im IR-Spektrum, Brechungsindex (n_D^{20} 1.4222) und Sdp. identisch.

⁹⁾ H. SALKOWSKI, *J. prakt. Chem.* [2] **106**, 253 [1923], gibt Sdp.₉ 56–59° an.

¹⁰⁾ Dargestellt nach J. L. SPEIER, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1003 [1952].

¹¹⁾ Das so gewonnene Präparat ist mit einem Produkt der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik im Sdp. und IR-Spektrum identisch.

¹²⁾ Dargestellt nach K. A. ADRIANOV und M. A. GOLUBENKO, *Doklady Akad. Nauk USSR* **104**, 725 [1955], ref. in *C. A.* **50**, 11234a [1956].