

SPALTUNGSREAKTIONEN DES TRIMETHYLSILYL-CYANIDS DURCH EPOXYDE
CARBONSAURECHLORIDE, CHLORKOHLensäUREESTER UND SULFENYLCHLORIDE

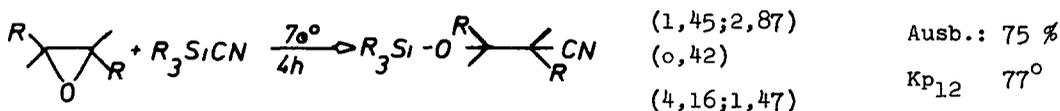
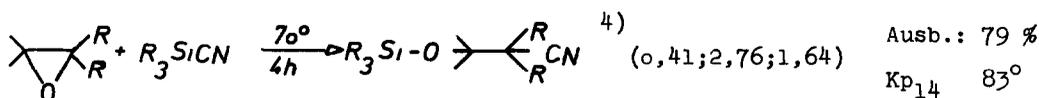
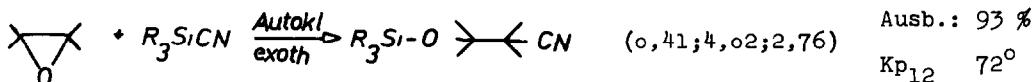
Werner Lidy und Wolfgang Sundermeyer

Institut für Anorganische Chemie Universität Heidelberg

(Received in Germany 28 February 1973; received in UK for publication 13 March 1973)

Wie wir ¹⁾ und, unabhängig von uns, D.A. Evans, L.K. Truesdale und G.L. Carroll ²⁾ schon berichteten, reagiert Trimethylsilylcyanid mit Aldehyden und selbst den unreaktivsten Ketonen zu den O-Trimethylsilyl-Cyanhydrinen. Im folgenden möchten wir weitere Spaltungsreaktionen beschreiben.

Aus Epoxyden und Trimethylsilylcyanid entstehen unter der katalytischen Wirkung von $AlCl_3$ die 3-Trimethylsilyloxy-Nitrile ³⁾ (R = CH_3 , δ ppm in der Reihenfolge des Formelbildes, TMS ext.) :



Aus Carbonsäurechloriden erhält man mit 2 Mol R_3SiCN die α -Dicyano-Trimethylsilyloxy Verbindungen, deren erster Vertreter von uns aus CF_3COCl ¹⁾ dargestellt wurde:

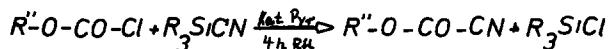


$R' = CH_3$ (2.12; 0.55) $Kp_{14} \quad 65^\circ$ $\text{Ausb.: } 65\%$

$R' = C_6H_5$ (7.6 ; 0.38) $Kp_{0.1} \quad 60^\circ$ $\text{Ausb.: } 85\%$

Die entsprechende Reaktion mit HCN ⁵⁾ führt zu den Acylcyaniden und deren Dimeren. Da die Dimerisierung durch die schnelle Abfangreaktion der Acylcyanide durch Trimethylsilylcyanid unterbunden wird, sind die Dicyanoverbindungen somit für präparative Zwecke stabilisiert.

Chlorkohlensäureester und Silylcyanid ergeben die Cyanameisensäureester:

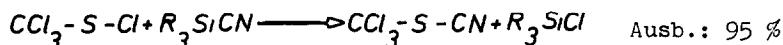


R'' = CH₃ Ausb.: 70 %

R'' = C₂H₅ Ausb.: 70 %

Die Literaturmethoden sind entweder umständlicher ⁶⁾ oder führen zu geringeren Ausbeuten ⁷⁾.

Thiocyansäureester lassen sich mit Trimethylsilylcyanid aus den Sulfenylchloriden leicht herstellen. Aus Trichlormethylsulfenylchlorid entsteht exotherm in hohen Ausbeuten Trichlormethylthiocyanat ⁸⁾:



Literaturverzeichnis:

- 1) W. Lidy und W. Sundermeyer Chem. Ber. 106, 587 (1973)
- 2) Chem. Comm. 2, 55 (1973)
- 3) NMR in δ ppm; R = CH₃. Alle neuen Verbindungen wurden zusätzlich durch IR-Spektren, MS-Spektren und ihre Analyse charakterisiert.
- 4) Das zweite mögliche Anlagerungsprodukt hat ein anderes NMR-Spektrum: C. Krüge J. Org. Met. Chem. 9, 131 (1967)
- 5) L. Claisen, Ber 31, 1023 (1898)
- 6) L. A. Carpino J. Org. Chem. 29, 2820 (1964)
- 7) CA 28, 3417
- 8) H. Brintzinger, M. Langheck Ber. 86, 560 (1953)