

**Element-organische Verbindungen; 9. Mitteilung¹.
Synthese von Carbonsäure-bromiden und Carbonsäure-
iodiden mit Hilfe von Halogentrimethylsilanen**

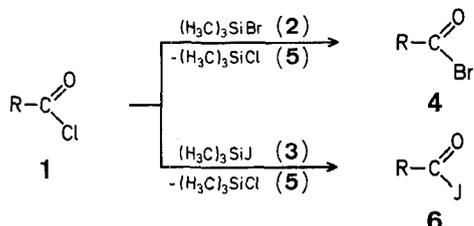
Arthur H. SCHMIDT*, Manuel RUSS, Detlef GROSSE²

Abteilung für Organische Chemie und Biochemie, Fachhochschule Fresenius, Kapellenstraße 11-15, D-6200 Wiesbaden, Bundesrepublik Deutschland

Carbonsäure-bromide und Carbonsäure-iodide weisen im Vergleich zu Carbonsäure-chloriden eine bedeutend höhere Reaktivität auf³ und finden wegen dieser Eigenschaft für manche Umsetzungen bevorzugte Anwendung⁴. Zur Herstellung von Carbonsäure-bromiden werden gewöhnlich die folgenden Wege^{3,5} beschritten: (a) Einwirkung anorganischer Säurebromide auf die Carbonsäuren; (b) Umsetzung der Carbonsäuren mit Oxalylbromid; (c) Einleiten eines Überschusses von gasförmigem Bromwasserstoff in die Carbonsäure-chloride. Im Einzelfall sind stoffliche Eigenarten zu berücksichtigen. So ist Oxalylbromid nicht nach (a), wohl aber nach (c) zugänglich.

Carbonsäure-iodide lassen sich nicht durch die Einwirkung anorganischer Säure-iodide, wie z. B. Phosphor(III)-iodid auf Carbonsäuren herstellen⁵. Sie werden zumeist (d) durch Umsetzung der Carbonsäure-chloride mit Alkali- oder Erdalkali-iodiden erhalten oder aber, analog Methode (c), durch Einwirkung von wasserfreiem Iodwasserstoff auf die Carbonsäure-chloride (e)^{3,5}. Die Ausbeuten an Carbonsäure-iodiden überschreiten bei Methode (d) selten 50-60% und sind häufig nicht reproduzierbar⁶. Methode (e) macht Carbonsäure-iodide zwar in besserer Ausbeute zugänglich, erfordert jedoch einen hohen experimentellen Aufwand⁷.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Anwendung von Bromotrimethylsilan (2) und Iodotrimethylsilan (3) in der organischen Synthese⁸ fanden wir, daß Carbonsäure-chloride (1) mit 2 und 3 in zum Teil exothermer Reaktion zu den entsprechenden Carbonsäure-bromiden 4 bzw. zu den Carbonsäure-iodiden 6 reagieren. Dabei wird Chlorotrimethylsilan (5) freigesetzt.



Die Anwendungsbreite der neuen Methode konnte an aliphatischen und aromatischen Carbonsäure-chloriden sowie an Dicarbonsäure-dichloriden demonstriert werden. Dabei wurden erhebliche Reaktivitätsunterschiede offenbar. Unmittelbar nach Vereinigung aliphatischer Carbonsäure-chloride mit der äquivalenten Menge 2 bzw. 3 bei Raumtemperatur kann mit der Abdistillation von Chlorotrimethylsilan (5) begonnen werden, wobei sodann das entsprechende Carbonsäure-bromid 4 bzw. Carbonsäure-iodid 6 zurückbleibt. Zur Umhalogenierung aromatischer Carbonsäure-chloride erwies es sich als zweckmäßig, die Halotrimethylsilane im Überschuß zu verwenden. Im Fall der Synthese von Aroyl-iodiden war ferner ein Nachreagieren bei erhöhter Temperatur (1 h, 50 °C) erforderlich. Besonders hervorzuheben ist demgegenüber die glatte Überführung von Oxalyl-chlorid in Oxalyl-bromid (4i).

In Anlehnung an Untersuchungen über die Umsetzung von Aldehyden und Ketonen mit Halotrimethylsilanen^{8,9,10} und die Einwirkung von Iodotrimethylsilan (3) auf Benzaldehyd¹¹ schlagen wir einen Reaktionsablauf vor, bei welchem langsame, reversible Addition des Halotrimethylsilans an die Carbonyl-Gruppe von 1 stattfindet, gefolgt von schneller Abspaltung von Chlorotrimethylsilan (5).

Vorteile des hier aufgezeigten Verfahrens zur Herstellung von Carbonsäure-bromiden (4) und Carbonsäure-iodiden (6) gegenüber den eingangs erwähnten Verfahren sind:

- einfache Durchführungsform;
- kurze Reaktionszeiten;
- äußerst milde Reaktionsbedingungen.

Das gute Ausbeuten liefernde Verfahren läßt sich darüber hinaus zur einfachen *in-situ*-Erzeugung von Carbonsäure-bromiden und -iodiden heranziehen sowie zur Überführung von Carbonsäure-fluoriden in die höheren Carbonsäure-halide¹².

Aliphatische Monocarbonsäure-bromide (4) und Monocarbonsäure-iodide (6); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das Carbonsäure-chlorid (1; 0,05 mol, bei niederen Carbonsäure-chloriden 0,08 mol) wird in einem 100-ml-Dreihalskolben vorgelegt, der mit einem Tropftrichter (mit Druckausgleich), einem Innenthermometer und einem Gas-Einleitungsrohr ausgestattet ist. Unter magnetischem Rühren wird das Reaktionsgefäß ~ 5 min mit Stickstoff gespült. Dann läßt man im Verlauf von ~ 5 min Bromotrimethylsilan (2; 8,42 g, 7,1 ml, 0,055 mol) bzw. Iodotrimethylsilan (3; 11,10 g, 7,8 ml, 0,055 mol) zutropfen. Bei Umsetzungen mit Iodotrimethylsilan (3) ist in manchen Fällen eine merkliche Erwärmung zu registrieren. Sodann transferiert man die Reaktionsmischung unter Stickstoff in einen kleinen Destillierkolben (oder es wird direkt aus dem Reaktionskolben herausdestilliert) und steigert innerhalb ~ 20 min die Badtemperatur auf ~ 100 °C. Bei 56–59 °C geht zunächst Chlorotrimethylsilan (5) über. Die zurückbleibenden Carbonsäure-bromide 4 bzw. Carbonsäure-iodide 6 werden sodann im Vakuum überdestilliert. Die Carbonsäure-bromide werden als wasserklare Flüssigkeiten erhalten. Die Carbonsäure-iodide sind hingegen durch freies

Iod stark verfärbt. Durch Zugabe einer kleinen Spatelspitze Kupfer-Pulver, kräftiges Schütteln, Abziehen vom Kupfer und nochmalige Destillation erhält man die Carbonsäure-iodide als klare, schwach gelbliche Flüssigkeiten.

In einer Variante der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurde Bromotrimethylsilan (2) bzw. Iodotrimethylsilan (3) vorgelegt, und man ließ das Acyl-chlorid (1) zutropfen, bei sonst gleicher Arbeitsweise. Die Ergebnisse zeigten keine wesentlichen Abweichungen.

Octanoyl-bromid (4e):

In einem 50-ml-Kolben läßt man nach Spülen mit Stickstoff unter Rühren zu Octanoyl-chlorid (1e; 8,13 g, 0,05 mol) innerhalb 8 min Bromotrimethylsilan (2; 9,2 g, 0,06 mol) tropfen. Wärmeentwicklung wird nicht beobachtet. Man destilliert das Gemisch bei Normaldruck über eine 8-cm-Vigreux-Kolonne. Im Siedebereich 58–60 °C geht Chlorotrimethylsilan (5) über. Man läßt das zurückbleibende Gemisch unter Stickstoff abkühlen und destilliert es dann im Wasserstrahl-Vakuum, wobei das Produkt 4e als wasserklare Flüssigkeit übergeht; Ausbeute: 9,6 g (93%); Kp: 81–83 °C/7 torr.

Tabelle. Carbonsäure-bromide (4) und Carbonsäure-iodide (6) aus Carbonsäure-chloriden (1) und Bromo- (2) bzw. Iodotrimethylsilan (3)

Produkt	Ausbeute [%]	Kp/torr [°C]	
		gefunden	berichtet
4b $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{Br}$	74 ^a	100–102°/760	103–106°/760 ¹³
4c $n\text{-C}_3\text{H}_7-\text{C}(=\text{O})-\text{Br}$	89 ^a	123°/760	128°/760 ¹³
4e $n\text{-C}_7\text{H}_{15}-\text{C}(=\text{O})-\text{Br}$	93 ^a	81–83°/7	— ¹⁴
4f	79 ^b	107–108°/31	218–219°/760 ¹³
4i	85	98–103°/760	100–106°/760 ¹⁵
4j	78 ^b	101–103°/11	105–106°/13 ¹⁶
6a $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{I}$	46 ^{c,d}	106°/760	104–105°/760 ¹⁷
6b $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{I}$	93 ^c	52–53°/50	127–128°/760 ¹³
6c $n\text{-C}_3\text{H}_7-\text{C}(=\text{O})-\text{I}$	92 ^c	41–42°/11	146–148°/760 ¹⁷
6d $n\text{-C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{I}$	93 ^c	61–63°/15	168°/760 ¹⁷
6e $n\text{-C}_7\text{H}_{15}-\text{C}(=\text{O})-\text{I}$	86	135–136°/40	^e
6f	83 ^f	133–135°/24	128°/20 ¹³
6g	61	105–106°/3	156°/27 ⁶
6h	78 ^g	118–119°/3	165°/30 ⁶

^a Die Br-Analysen zeigten eine maximale Abweichung von 0,50% von den berechneten Werten.

^b Reinheit (gas-chromatographisch) nach zweimaliger Destillation 94%.

^c Im I.R.-Spektrum ist die für das entsprechende Acyl-chlorid (1) charakteristische Bande im Bereich 560 cm^{-1} (C—Cl) gänzlich verschwunden. Auftreten einer neuen, intensiven Bande im Bereich $\nu = 530 \text{ cm}^{-1}$ (C—I).

^d Die niedrige Ausbeute ist auf Verluste bei der Destillation zurückzuführen.

^e $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{JO}$ ber. C 37,82 H 5,94 J 49,94 (254,1) gef. 37,99 6,24 49,30

^f Reinheit: ~ 94%. Die J-Analyse zeigt eine Abweichung von 0,6%.

^g Erstarrt in der Vorlage zu weißen, weichen Kristallen⁶.

Pentanoyl-iodid (6d):

In einen 100-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter (mit Druckausgleich), Thermometer, Rührer und Gas-Einleitungsrohr gibt man Pentanoylchlorid (**1d**; 7.5 g, 0.062 mol), spült mit Stickstoff und läßt dann unter Rühren Iodotrimethylsilan (**3**; 13.6 g, 0.068 mol) so zutropfen, daß die Innentemperatur 35 °C nicht übersteigt (5 min). Man rührt noch 10 min weiter und destilliert das Gemisch dann im Wasserstrahl-Vakuum, wobei man **6d** als iod-farbene Flüssigkeit erhält; Ausbeute: 12.3 g (93%); Kp: 61–63 °C/15 torr. Zur Reinigung gibt man zum Destillat eine kleine Spatelspitze Kupfer-Pulver, schüttelt kräftig durch, saugt vom Kupfer ab und destilliert das Filtrat nochmals im Wasserstrahl-Vakuum; Ausbeute: 11.3 g (85%); wasserklare Flüssigkeit, Kp: unverändert.

Benzoyl-iodid (6f):

In einem 50-ml-Kolben läßt man zu Benzoylchlorid (**1f**; 10.5 g, 0.075 mol) innerhalb ~5 min Iodotrimethylsilan (**3**; 20.0 g, 0.10 mol) tropfen. Anschließend wird der Kolben mit einer 8-cm-Vigreux-Kolonnen mit Claisen-Brücke versehen und der Reaktionsansatz 1 h bei 50 °C gehalten. Sodann wird die Badtemperatur langsam gesteigert. Bei 58–61 °C destilliert Chlorotrimethylsilan (**5**) ab. Man läßt abkühlen, entfernt die Vigreux-Kolonnen und destilliert die zurückbleibende Flüssigkeit im Vakuum. Bei 133–135 °C/24 torr geht eine braunrote Flüssigkeit über. Sie wird mit einer Spatelspitze Kupfer-Pulver versetzt, bis zur Entfärbung durchgeschüttelt und unter Stickstoff durch Glaswolle abgesaugt und nochmals bei vermindertem Druck destilliert; Ausbeute: 14.5 g (83%); Kp: 133–135 °C/24 torr. Das farblose Produkt **6f** färbt sich schon nach wenigen Stunden wieder tiefrot.

Oxalyl-bromid (4i):

Oxalylchlorid (**1i**; 6.0 g, 4.2 ml, 0.047 mol) wird in einem 100-ml-Dreihalskolben vorgelegt und der Kolben gründlich mit Stickstoff gespült. Dann läßt man unter magnetischem Rühren Bromotrimethylsilan (**2**; 16.0 g, 13.5 ml, 0.105 mol) im Verlauf von 3 min zutropfen. Hierbei ist eine deutliche Erwärmung des Reaktionsgemisches zu verzeichnen. Man läßt 90 min nachreagieren und destilliert das Gemisch dann unter Normaldruck. Bei einer Badtemperatur von 110–140 °C geht das Produkt **4i** als gelbliche Flüssigkeit über; Ausbeute: 8.8 g (85%); Kp: 98–102 °C.

Eingang: 11. April 1980
(geänderte Fassung: 14. Juli 1980)

* Korrespondenz-Adresse.

- ¹ 8. Mitteilung; A. H. Schmidt, M. Russ, *Synthesis* **1981**, 67.
- ² D. Große, *Diplomarbeit*, Fachhochschule Fresenius, Wiesbaden.
- ³ H. Henecka, in: Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Auflage, E. Müller, Ed., Band VIII, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1952, S. 475.
- ⁴ Reaktion von Acyl-halogeniden mit Aldehyden:
R. Adams, E. H. Volweiler, *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1732 (1918).
H. E. French, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 651 (1921).
Bildung von 1-Acyloxyalkyl-isocyaniden: G. Höfle, *Angew. Chem.* **86**, 679 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 676 (1974).
Addition von Aroyl-halogeniden an Phenylcyclobutendion: W. Ried, A. H. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1443.
- ⁵ V. Migrdichian, *Organic Synthesis*, Vol. 1, Reinhold Publishing Corp., New York, 1957, S. 361.
- ⁶ J. Blum, H. Rosenman, E. D. Bergmann, *J. Org. Chem.* **33**, 1928 (1968).
- ⁷ H. Staudinger, E. Anthes, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **46**, 1417 (1913).
- ⁸ A. H. Schmidt, M. Russ, *Chem.-Ztg.* **103**, 285 (1979), und dort zitierte Literatur.
- ⁹ M. Russ, *Ingenieurarbeit*, Fachhochschule Fresenius, Wiesbaden, 1976.
- ¹⁰ A. Sartorius, *Ingenieurarbeit*, Fachhochschule Fresenius, Wiesbaden, 1977.
- ¹¹ M. E. Jung, A. B. Mossman, M. A. Lyster, *J. Org. Chem.* **43**, 3698 (1978).
- ¹² A. H. Schmidt, M. Russ, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹³ *CRC-Handbook of Chemistry and Physics*, 59th Ed., R. C. Weast Ed., CRC Press, Inc., West Palm Beach, Florida, 1978–1979.

- ¹⁴ J. Tsuji, K. Ohno, T. Kajimoto, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4565.
K. Ohne, J. Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 99 (1968).
- ¹⁵ H. Staudinger, E. Anthes, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **46**, 1431 (1913).
- ¹⁶ E. D. Hughes, H. B. Watson, *J. Chem. Soc.* **1930**, 1733.
- ¹⁷ A. Cahours, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **104**, 111 (1857).