

Ein neues Verfahren zur Überführung von Alkyl-silyl-ethern in Alkylbromide unter schonenden Bedingungen

R. BARTSCH, O. STELZER

Fachbereich 9 - Anorganische Chemie, Universität - Gesamthochschule Wuppertal, Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

R. SCHMUTZLER*

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

Viele der zur Überführung von Alkoholen in Alkylhalogenide üblichen Methoden erfordern drastische Reaktionsbedingungen¹. Dabei werden häufig Gerüstumlagerungen, Addition und Elimination sowie säurekatalysierte Kondensationsprozesse als Nebenreaktionen beobachtet².

Wir konnten nun zeigen, daß die Trimethylsilyl-ether (**3**) von Alkoholen mit Tributylfluorophosphonium-bromid (**1**) bereits unter milden Bedingungen reagieren, wobei neben Fluorotrimethylsilan und Tributylphosphan-oxid (**2**) die gewünschten Alkylbromide (**4**) in praktisch quantitativer Ausbeute gebildet werden.

Tabelle 1. ^a P-N.M.R.-Daten einiger Oxyphosphonium-salze

Phosphonium-salz	Solvens und Standard	δ_p [ppm]
$[(n-C_4H_9)_3P-O-C_6H_{11}-c]^{+} Br^{-}$ (5g)	CH ₂ Cl ₂ /85% H ₃ PO _{4ext}	+ 94.7 ^a
<i>cis</i> -1,3,5-Tri [tricyclohexylphosphoniooxy]-cyclohexan Tribromid (5h)	CH ₂ Cl ₂ /85% H ₃ PO _{4ext}	+ 99.5 ^a
$[(n-C_4H_9)_3P-OC_6H_5]^{+} Br^{-}$ (5i)	CH ₂ Cl ₂ /85% H ₃ PO _{4ext}	+ 105.1 ^a
$[(H_3C)_3P-O-CH_3]^{+} [SbCl_6]^{-}$	CH ₃ CN/85% H ₃ PO _{4ext}	+ 95.8 ^b
$[(C_2H_5)_3P-O-CH_3]^{+} [SbCl_6]^{-}$	CH ₃ CN/85% H ₃ PO _{4ext}	+ 108.4 ^b
$[(C_2H_5)_3P-O-C_2H_5]^{+} [SbCl_6]^{-}$	CH ₃ CN/85% H ₃ PO _{4ext}	+ 104.0 ^b

^a Lösungsmittel Dichloromethan.^b Lösungsmittel Acetonitril.Tabelle 2. Herstellung von Bromoalkanen (**4**) aus Alkyl-trimethylsilyl-ethern (**3**)

4	3 g (mmol)	1 g (mmol)	Solvens (ml)	Reaktions- bedingungen [°C], Zeit	Aus- beute [%]	Kp./torr [°C]	
						gefunden	Lit.-Daten ¹⁹
a	3.58 (24.5)	7.38 (24.5)	CH ₂ Cl ₂ (20)	20°, 3 d	84	100°/760	101°/760
b	4.40 (24.4)	7.35 (24.4)	Benzol (50)	20°, 24 h	81	70°/10	115°/15
c	3.92 (20.2)	6.09 (20.2)	THF (50)	20°, 3 d	79	85°/10	92°/12
d	3.15 (24.2)	7.38 (24.5)	CH ₂ Cl ₂ (50)	20°, 24 h	61	70°/760	70°/760
e	2.78 (12.6)	7.59 (25.2)	Benzol (50)	20°, 24 h	76	58°/10	56.7°/10
f	3.36 (10.7)	9.65 (32.1)	Benzol (50)	90°, 16 h	80	100°/10	98.47°/10

Tabelle 3. Herstellung von Oxyphosphonium-salzen (**5**) aus Trimethylsilyl-ethern (**3**)

5	3 g (mmol)	1 g (mmol)	Ausbeute [%]	Eigenschaften	Summenformel ¹¹
g	3.98 (23.2)	6.97 (23.2)	90	farbl. Feststoff ^b	C ₁₈ H ₃₈ BrOP (381.4)
h	2.33 (6.7)	6.04 (20.0)	84	farbl. Feststoff ^b	C ₄₂ H ₉₀ Br ₃ O ₃ P ₃ (975.8)
i	2.96 (18.3)	5.51 (18.3)	95	Öl	C ₁₈ H ₃₂ BrOP (375.3)

^a Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ±0.39; H, ±0.25; P, ±0.07.^b Schmelzpunkt nicht bestimmt.

entsprechenden Bromide (**4**) überzuführen, indem man in einer ersten Stufe die Trimethylsilyl-ether (**3**) herstellt und diese in einer zweiten Stufe mit Fluorotributylphosphonium-bromid (**1**) umsetzt. Aus Hydroxycyclohexanen und Phenol erhält man bei araloger Reaktionsfolge die sonst nur als Zwischenstufen auftretenden Oxyphosphonium-salze (**5**).

Die Verbindungen **1**¹⁰, **3a**¹¹, **3b**¹², **3c**¹², **3d**¹³, **3g**¹⁵, **3h**¹⁶ und **3i**¹⁴ wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Die ¹⁹F-N.M.R.- und ³¹P-N.M.R.-Spektren wurden an Geräten der Firma Jeol (JNM-60 HL) aufgenommen. Eine Verschiebung gegen den jeweiligen Standard zu tieferem Feld wird mit positivem, eine Verschiebung zu höherem Feld mit negativem Vorzeichen angegeben.

Alkylbromid (**4**) aus Alkyl-trimethylsilyl-ethern (**3**); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Der Trimethylsilyl-ether **3** wird mit Fluorotributylphosphonium-bromid (**1**) unter Feuchtigkeitsausschluss und kräftigem Rühren unter den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen umgesetzt. Anschließend werden alle flüchtigen Anteile des Gemisches im Vakuum (0.1 torr) abgesaugt und unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff kondensiert [der verbleibende Rückstand wurde ³¹P-N.M.R.-spektroskopisch als Tributylphosphonium-¹⁷ identifiziert]. Die Kondensate werden fraktionierend destilliert. Als niedrigst siedende Fraktion wird in allen Fällen Fluorotrimethylsilyl-¹⁸ erhalten, das durch sein ¹⁹F-N.M.R.-Spektrum charakterisiert werden kann.

Die Identifizierung der nach Tabelle 2 erhaltenen Bromoalkane **4** erfolgte durch Vergleich ihrer physikalischen Daten (Siedepunkte, I.R.- und N.M.R.-Spektren) mit denen entsprechender Referenzsubstanzen.

Oxyphosphonium-salze **5g**, **h**, **i**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Die Silyl-ether **3g**, **h**, **i** werden mit Fluorotributylphosphonium-bromid (**1**) unter Feuchtigkeitsausschluss und kräftigem Rühren unter den in Tabelle 3 angegebenen Bedingungen umgesetzt. Anschließend werden die flüchtigen Anteile bei 20°C/0.1 torr abgesaugt, der Rückstand mit Pentan (3 × 20 ml) extrahiert und bei 20°C/0.1 torr getrocknet. Die Salze **5g** und **5h** bleiben als farblose Feststoffe zurück, **5i** als schwach gelb gefärbtes, zähes Öl.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Bereitstellung eines JEOL C60 HL-NMR-Gerätes, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. H. Harnisch, Hoechst AG, Herrn Prof. Dr. H. Hoffmann und Herrn Dr. R. Schliebs, Bayer AG, sowie Herrn Dr. H. Jenkner, Chemische Fabrik Kalk danken wir für die kostenlose Überlassung wertvoller Chemikalien. Die Ciba-Geigy unterstützte diese Arbeit durch großzügige Chemikalien-spenden.

Eingang: 25. Juni 1981
(geänderte Fassung: 12. Oktober 1981)

- * Korrespondenz-Adresse.
- ¹ A. Roedig, in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Auflage, Herausgeber: E. Müller, Band 5/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1960, p. 387.
C. Ferri, *Reaktionen der organischen Synthese*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, p. 188.
 - ² *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1967, p. 210.
 - ³ K. Issleib, W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **288**, 201 (1956).
 - ⁴ W. Steinkopf, K. Buchheim, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **54**, 1024 (1921).
 - ⁵ L. Horner, H. Oediger, H. Hoffmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **626**, 27 (1959).
 - ⁶ G. A. Wiley, R. L. Hershowitz, B. M. Rein, B. C. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 964 (1964).
 - ⁷ H. Hoffmann, L. Horner, H. G. Wippel, D. Michael, *Chem. Ber.* **95**, 523 (1962).
 - ⁸ P. Beck, in: *Organic Phosphorus Compounds*, Herausgeber: G. M. Kosolapoff, L. Maier, Bd. 2, Wiley-Interscience, New York · Sydney · Toronto, 1973, p. 451.
 - ⁹ M. Murray, R. Schmutzler, E. Gründemann, H. Teichmann, *J. Chem. Soc. [B]* **1971**, 1714.
 - ¹⁰ R. Bartsch, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch. [b]* **36**, 1349 (1981).
 - ¹¹ B. R. Currell, W. Gerrard, *Chem. Ind. (London)* **1958**, 1289.
 - ¹² W. Gerrard, K. D. Kilburn, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1536.
 - ¹³ R. J. Fessenden, M. D. Coon, *J. Org. Chem.* **29**, 1607 (1964).
 - ¹⁴ B. M. Rushton, *J. Org. Chem.* **30**, 3988 (1965).
 - ¹⁵ R. J. Ferrier, M. F. Singleton, *Tetrahedron* **18**, 1143 (1962).
 - ¹⁶ W. Krüger, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, 1978.
 - ¹⁷ F. Ramirez, O. P. Madan, C. P. Smith, *Tetrahedron* **22**, 567 (1966).
 - ¹⁸ R. Schmutzler, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4551.
 - ¹⁹ *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Co. Press, Cleveland, Ohio, U.S.A., 1974.