

Synthese von Thiocarbonsäure-trimethylsilylethern

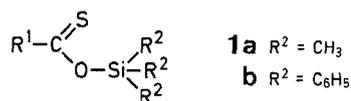
Hans R. KRICHENDORF und Elmar LEPPERT

Institut für makromolekulare Chemie der Universität,
D-78 Freiburg i. Br.

Die bislang bekannten Thiocarbonsäuresilylester (**1**) beschränken sich auf die Trimethylsilyl- (**a**) und Triphenylsilyl-Derivate (**b**) der Thioessigsäure sowie der Thiobenzoesäure, welche von verschiedenen Arbeitsgruppen hergestellt wurden^{1,2,3}. Drei Synthesewege kamen dabei zur Anwendung:

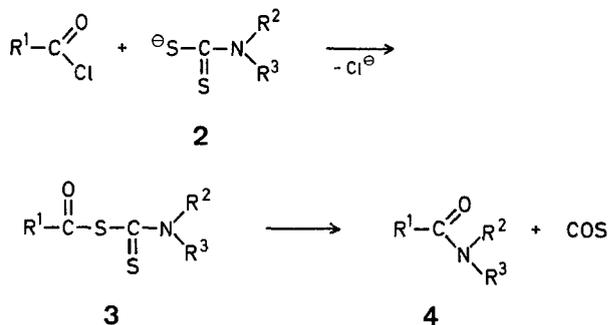
- Silylierung der Thiocarbonsäuren mit Chlorsilanen in Gegenwart eines HCl-Acceptors
- Umsetzung der Diacyldisulfide mit Triphenylsilazan oder Hexamethyldisilazan
- Umsetzung der Carbonsäurechloride mit Triphenylsilylmercaptan oder seinen Alkalisalzen

Hierbei erfordern die ersten beiden Methoden schon Thiocarbonsäuren als Ausgangsmaterialien, und die dritte Methode ist für die Synthese von Trialkylsilylethern ungünstig, da die entsprechenden Trialkylsilylmercaptane schwer zugänglich und auch wenig beständig sind.



Wir suchten nach einer einfachen Methode, die ausgehend von Carbonsäure-Derivaten ohne Isolierung der Thiocarbonsäuren direkt zu Thiocarbonsäure-trimethylsilylethern (**1a**) führt und insbesondere auch auf Dicarbonsäuren anwendbar ist. Ausgangspunkt unserer Methode ist die schon mehrfach untersuchte^{4,5,6} Reaktion von Carbonsäurechloriden mit Dithiocarbamidaten (**2**). Bei dieser Reaktion werden zunächst die gemischten Anhydrosulfide (**3**) gebildet, die

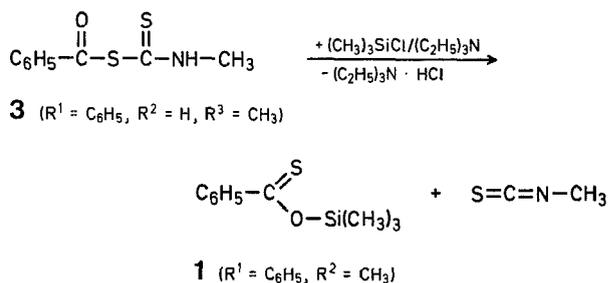
jedoch meist unbeständig sind und sich unter Abspaltung von Kohlenoxidsulfid in die entsprechenden Carbonsäureamide umwandeln; diese Zerfallsreaktion wird durch basisches Medium noch beschleunigt.



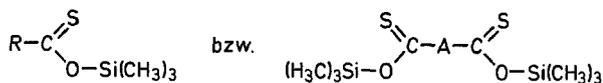
R¹ = Alkyl, Aryl

R², R³ = H, Alkyl

Am Beispiel des relativ beständigen, in reiner Form isolierbaren N-Methyl-benzoyldithiocarbamidats⁴ (**3**, R¹ = C₆H₅, R² = H, R³ = CH₃) fanden wir, daß die Silylierung mit Trimethylchlorsilan/Triäthylamin bei Raumtemperatur unter Vorlage des Chlorsilans ohne Abspaltung von Kohlenoxidsulfid in schneller und annähernd quantitativer Reaktion zur Bildung von Thiobenzoesäure-trimethylsilylester und Methyl-isothiocyanat führt:



Tab. 1. Aus primären Aminen, Schwefelkohlenstoff, Carbonsäurechloriden und Trimethylchlorsilan im Eintopf-Verfahren hergestellte Thiocarbonsäure-trimethylsilylester (**1a**); Ausbeute: 50–90%.



R bzw. A	Kp/torr	n _D ²⁰	Analysen
C ₆ H ₅	70–72°/0.15 (Lit. ³ , 98–99°/1)	1.5565	
<i>t</i> -C ₄ H ₉	48–50°/12	1.4440	C ₈ H ₁₈ OSSi ber. C 50.46 H 9.53 (190.388) gef. 50.15 9.44
C ₆ H ₅ —CH=CH—	108–110°/0.001	1.6100	C ₁₂ H ₁₆ OSSi ber. C 60.97 H 6.82 (236.416) gef. 61.31 6.69
	150°/0.01 (F: 68°)		C ₁₄ H ₂₂ O ₂ S ₂ Si ₂ ber. C 49.07 H 6.47 (342.642) gef. 48.78 6.49
—(CH ₂) ₄ —	110–112°/0.1	1.4874	C ₁₂ H ₂₆ O ₂ S ₂ Si ₂ ber. C 44.67 H 8.12 (322.652) gef. 44.87 7.84
—(CH ₂) ₆ —	116–118°/0.001	1.4695	C ₁₄ H ₃₀ O ₂ S ₂ Si ₂ ber. C 47.95 H 8.62 (350.696) gef. 48.20 8.52
—(CH ₂) ₈ —	128–130°/0.01	1.4740	C ₁₆ H ₃₄ O ₂ S ₂ Si ₂ ber. C 50.73 H 9.04 (378.760) gef. 51.00 8.85
SCN—(CH ₂) ₅ —	112–114°/0.001	1.5180	C ₁₀ H ₁₉ NOS ₂ Si ber. C 45.93 H 7.32 (261.492) gef. 46.09 7.35

Um diesen Reaktionsweg auch für andere Carbonsäurechloride nutzen zu können, muß die Umsetzung zu den Anhydrosulfiden (**3**) und deren Silylierung im Eintopfverfahren (ohne Isolierung von **3**) und bei Temperaturen unter 0° erfolgen. Für einen glatten Ablauf der Reaktionsfolge ist es dabei wesentlich, daß ein inertes, trockenes Lösungsmittel und ein vollständig lösliches Dithiocarbamidat verwendet wird, doch sollte das entstehende Triäthylaminhydrochlorid möglichst wenig löslich sein. Am geeignetsten erwiesen sich dementsprechend Lösungen von Triäthylammonium-N-propyl(oder butyl)-dithiocarbamidat in Tetrahydrofuran. Das entstehende Propyl- oder Butyl-isothiocyanat läßt sich (sofern es die destillative Isolierung des Thiocarbonsäure-silylesters erschwert) durch Zugabe eines niedrig siedendenamins (Ammoniak, Propylamin, Butylamin) als Thioharnstoff fällen. Das überschüssige Amin kann im Vakuum mit dem Lösungsmittel abdestilliert werden, ohne daß die Thiocarbonsäure-silylester eine Aminolyse erleiden.

Nach dieser Methode lassen sich auch die Säurechloride von Dicarbonsäuren umsetzen, doch wurden bei der Fumarsäure keine reinen Produkte erhalten, da Nebenreaktionen durch die C=C-Doppelbindung erfolgten. Aus dem 6-Isothiocyano-hexanoylchlorid⁷ konnte der entsprechende Thiocarbonsäure-silylester ebenfalls gewonnen werden, doch lieferten 3-Isothiocyano-propansäurechlorid und 4-Isothiocyano-butansäurechlorid⁷ nur Gemische von Zeretzungsprodukten.

Im übrigen können wir anhand der isolierten Produkte die Aussage anderer Autoren^{1,2,3} bestätigen, daß die Thiocarbonsäure-silylester eine Si—O-Bindung besitzen, da wir in keinem Fall eine Carbonyl-Bande im I.R.-Spektrum beobachten konnten.

Es ist bekannt², daß sich die Thiocarbonsäuren aus ihren Silylestern durch stöchiometrische Mengen Wasser oder Alkohol schnell und schonend freisetzen lassen, so daß auf diesem Weg über die Silylester auch die Thiocarbonsäuren selbst leicht zugänglich sind.

Thiocarbonsäure-O-trimethylsilylester; allgemeine Herstellungsverfahren:

Eine Mischung von Propylamin oder Butylamin (1 mol), Triäthylamin (101 g, 1 mol), Schwefelkohlenstoff (80 g, >1 mol) und absolutem Tetrahydrofuran (1000 ml) wird 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das betreffende Carbonsäurechlorid (1 mol, im Fall eines Dicarbonsäure-dichlorids 0.5 mol) unter Kühlung so zugegeben, daß die Innentemperatur nicht über 0° steigt. Das Gemisch wird noch 20 Min. bei 0° gerührt. Dann läßt man Trimethylchlorsilan (108 g, 1 mol) und eine Lösung von Triäthylamin (101 g, 1 mol) in absolutem Tetrahydrofuran (1000 ml) ebenfalls so zutropfen, daß die Innentemperatur nicht über 0° steigt. Nach 1 Stunde wird die Lösung unter Feuchtigkeitsausschluß vom Triäthylaminhydrochlorid abfiltriert und das Produkt aus dem Filtrat durch fraktionierende Destillation isoliert; Ausbeute: 50–90%.

Eingang: 3. Juni 1971

¹ H. GILMANN, G. D. LICHTENWALTER, *J. Org. Chem.* **25**, 1064 (1969).

² G. A. GORNOWICZ, J. W. RYAN, *J. Org. Chem.* **31**, 3439 (1966).

³ B. MERTEL, N. DUFFAUT, *C. R. Acad. Sci. [C]* **263**, 74 (1966).

⁴ J. VON BRAUN, *Chem. Ber.* **36**, 3520 (1903).

⁵ K. BODENDORF, *J. prakt. Chem. [2]* **126**, 233 (1930).

⁶ E. HOFFMEISTER, D. S. TARBELL, *Tetrahedron* **21**, 2857, 2865 (1965).

⁷ H. R. KRICHENDORF, *Liebigs Ann. Chem.* **748** (1971), im Druck.