

Stereochemie siliciumorganischer Verbindungen

VON PROF. DR. L. H. SOMMER

DEPARTMENT OF CHEMISTRY, THE PENNSYLVANIA STATE UNIVERSITY,
UNIVERSITY PARK, PENNSYLVANIA, USA

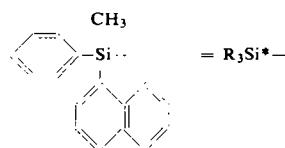
Optisch aktive siliciumorganische Verbindungen mit funktionellen Gruppen am asymmetrischen Silicium wurden dargestellt. Ihre Untersuchung ergab, daß viele Reaktionen siliciumorganischer Verbindungen stereospezifisch verlaufen. In dieser Arbeit wird die Konfigurationszuordnung für sechs Schlüsselverbindungen, welche die α -Naphthyl-phenyl-methyl-silyl-Gruppe enthalten, mit Hilfe chemischer und physikalischer Methoden beschrieben. Ferner werden die Stereochemie einer Reihe von stereospezifischen Reaktionen am Silicium dargelegt und die grundlegenden Beziehungen zwischen der Stereochemie siliciumorganischer Verbindungen und den Reaktionsmechanismen monofunktioneller Verbindungen vom Typ R_3SiY diskutiert.

Stereochemie der Substitution am asymmetrischen Silicium-Atom

1. Einleitung

Während man über die Stereochemie der Substitution am asymmetrischen Kohlenstoff eingehende Kenntnisse besitzt, war über die Stereochemie der Substitution am asymmetrischen Silicium bis vor kurzem nichts bekannt. Vor 1958 wußte man nicht einmal, ob Substitutionsreaktionen am Silicium-Atom überhaupt stereospezifisch verlaufen. Dem Altmeister der siliciumorganischen Chemie, F. S. Kipping, war bei drei siliciumorganischen Verbindungen eine Antipodentrennung gelungen; nur zwei dieser Substanzen enthielten (relativ reaktionsfähig) funktionelle Gruppen am Silicium. Die Herstellung der optisch aktiven Verbindungen war jedoch so langwierig, die Ausbeuten waren so gering und die optische Drehung so klein, daß stereochemische Untersuchungen mit diesen Substanzen nicht möglich waren; sie hatten außerdem den Nachteil, daß sie Sulfonsäure-Gruppen an Kohlenstoff gebunden enthielten [1, 2].

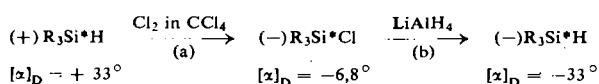
Im Oktober 1958 gelang uns nach zwei Jahren des Mißerfolgs die Synthese optisch aktiver Organosilicium-Verbindungen, welche reaktionsfähige Gruppen am Silicium besaßen. Diese Verbindungen enthielten die α -Naphthyl-phenyl-methyl-silyl-Gruppe (die durch R_3Si^* gekennzeichnet werden soll). Im Dezember 1958 fanden wir beim Studium solcher Verbindungen das erste Beispiel für einen Walden-Cyclus in der Silicium-Chemie [3].



[1] F. S. Kipping u. Mitarb., J. chem. Soc. (London) 1907, 209; 1908, 2090; 1910, 755.

[2] Die Darstellung einer optisch aktiven siliciumorganischen Verbindung ohne reaktionsfähige funktionelle Gruppen, nämlich des p-Carboxyphenyl-methyl-äthyl-phenyl-silans, wurde von C. Eaborn u. C. Pitti, Chem. and Ind. 1958, 830, berichtet.

[3] L. H. Sommer u. C. L. Frye, J. Amer. chem. Soc. 81, 1013 (1959).



Aus dieser Reaktionsfolge ergibt sich sofort, daß die Reaktionen (a) und (b) in hohem Maße stereospezifisch sind und daß eine dieser beiden Reaktionen unter praktisch volliger Konfigurationserhaltung, die andere unter praktisch volliger Konfigurationsumkehr verlaufen muß.

Dreiundsechzig Jahre nach der Entdeckung des ersten Walden-Cyclus in der Kohlenstoff-Chemie [4] war damit ein solcher Cyclus für das Silicium aufgefunden. Wir standen nunmehr vor dem Problem, herauszufinden, welche Reaktion unter Konfigurationsumkehr und welche unter Konfigurationserhaltung verläuft.

In der organischen Chemie blieb das Problem des ersten Walden-Cyclus rund vierzig Jahre lang ungelöst [5]. Im Falle der siliciumorganischen Stereochemie wurde der Prozeß durch die Verwendung moderner chemischer und physikalischer Methoden wesentlich beschleunigt.

Wir wenden uns nun einer Diskussion der stereospezifischen Reaktionen von $\text{R}_3\text{Si}^*\text{Cl}$ mit einer Reihe nucleophiler Reagentien zu.

2. Nachweis einer bevorzugten Stereochemie für Reaktionen von $\text{R}_3\text{Si}^*\text{Cl}$

Reaktionen von $\text{R}_3\text{Si}^*\text{Cl}$ mit verschiedenen nucleophilen Reagentien sind in Tabelle 1 zusammengestellt [6].

In Analogie zu den klassischen Methoden der chemischen Konfigurationszuordnung bei verwandten Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen wurde gezeigt, daß die relativen Konfigurationen von $(-)\text{R}_3\text{Si}^*\text{OH}$,

[4] P. Walden, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 1287, 2766 (1895).

[5] Vgl. C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca (New York) 1953, S. 373.

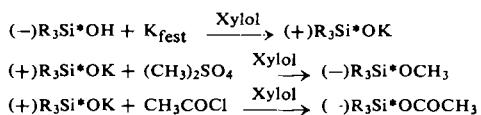
[6] Literaturverweise für die in Tabelle 1 zusammengestellten Reaktionen finden sich mit zwei Ausnahmen an späteren Stellen dieser Arbeit. Die Reaktionsgleichungen (6) und (7) sind das Ergebnis unveröffentlichter Arbeiten von L. H. Sommer, G. A. Parker u. P. G. Rodewald.

Reaktion	Reagens	Lösungsmittel	Produkt ¹⁾
(1)	LiAlH ₄	Äther	(-)R ₃ Si*H
(2)	H ₂ O	Äther	(-)R ₃ Si*OH
(3) ²⁾	CH ₃ OH	Äther	(-)R ₃ Si*OCH ₃
(4) ³⁾	KOHfest	Xylol	(-)R ₃ Si*OH
(5)	NaB(OCH ₃) ₄	Äther	(-)R ₃ Si*OCH ₃
(6)	CH ₃ COONa(fest)	Benzol	(-)R ₃ Si*OCO-CH ₃
(7)	Hg(OCO-CH ₃) ₂ (fest)	Benzol	(-)R ₃ Si*OCO-CH ₃
(8)	NaBH ₄	Diglyme ⁴⁾	(-)R ₃ Si*H
(9) ⁵⁾	(+)R ₃ Si*OK	Xylol	(-)R ₃ Si*-O-Si*R ₃
(10)	(-)R ₃ Si*OK	Xylol	(meso)R ₃ Si*O-Si*R ₃

¹⁾ Die Reaktionen (1) bis (5), (9) und (10) sind zu mindestens 90 % stereospezifisch; die Reaktionen (6) bis (8) geben Produkte, deren optische Reinheit eine Stereospezifität von nur etwa 75 % anzeigt, doch ist dieser Wert aus den folgenden Gründen zu niedrig: Bei Reaktion (6) und (7) werden die Produkte durch die Reagentien racemisiert; bei Reaktion (8) racemisiert das gebildete Chlorid-Ion die Ausgangsverbindung mit einer Geschwindigkeit, welche mit der Reduktion konkurriert.
²⁾ Cyclohexylamin oder tertiäre Amine als Aczeptoren für gebildeten Chlorwasserstoff. ³⁾ Das Primärprodukt (+)R₃Si*OK gibt bei der Hydrolyse (-)R₃Si*OH. ⁴⁾ Diäthylenglykol-dimethyläther. ⁵⁾ (+)R₃Si*OK und (--)R₃Si*OH besitzen die gleiche Konfiguration (siehe unten).

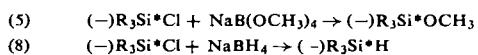
Tabelle 1. Reaktionen von (--)R₃Si*Cl

(+)R₃Si*OK, (--)R₃Si*OCH₃ und (--)R₃Si*OCOCH₃ die gleichen sind. Dazu wurden die folgenden Reaktionen verwendet, bei welchen das zentrale asymmetrische Silicium-Atom nicht selbst beteiligt ist:



Aus (--)R₃Si*OH und metallischem Kalium entsteht (+)R₃Si*OK, dessen Reaktionen mit Dimethylsulfat und mit Acetylchlorid aller Wahrscheinlichkeit nach ohne Beteiligung der Silicium-Sauerstoff-Bindung ablaufen. (Dieser Schluß wird unabhängig durch Messung der optischen Rotationsdispersion bestätigt, vergleiche unten.)

Die chemische Konfigurationszuordnung beweist, daß die Reaktionen (2), (3), (4), (5), (6), (7), (9) und (10) die gleiche Stereochemie aufweisen. Weiter zeigt eine nähere Prüfung der Reaktionen (5) und (8):



daß (--)R₃Si*OCH₃ und (--)R₃Si*H offenbar die gleiche Konfiguration besitzen (sofern man annimmt, daß keine besonderen sterischen Komplikationen auftreten), denn bei beiden Reaktionen sind tetrasubstituierte Bor-Anionen die Quelle des angreifenden nucleophilen Anions.

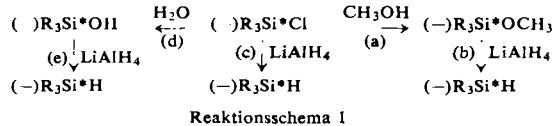
Die chemischen Ergebnisse sprechen also sehr dafür, daß sämtliche Reaktionen (1) bis (10) eine gemeinsame Stereochemie aufweisen.

3. Stereochemie der Substitution an R₃Si*Cl: Konfigurationserhaltung oder -umkehr?

a) Eine stereochemische Sackgasse

Die chemischen Ergebnisse sprechen zwar für eine gemeinsame Stereochemie der Reaktionen in Tabelle 1, sie sagen aber noch nichts darüber aus, welcher Art diese

Stereochemie ist. Zur Verdeutlichung der Situation wollen wir die Reaktionsfolgen im Reaktionsschema 1 betrachten.

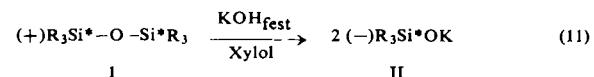


Eine nähere Prüfung des Reaktionsschemas ergibt, daß die darin wiedergegebenen stereochemischen Beziehungen mit einer gemeinsamen Stereochemie für die Reaktionen (a), (c) und (d) sowie mit Konfigurationserhaltung für die Reaktionen (b) und (e) zu vereinbaren sind. Sie sagen jedoch noch nichts darüber aus, ob R₃Si*Cl in den Reaktionen (a), (c) und (d) einheitlich unter Erhaltung oder unter Umkehr der Konfiguration reagiert. Beide Möglichkeiten lassen sich mit dem Reaktionsschema 1 vereinbaren.

b) Reaktionen der Silicium-Sauerstoff-Bindung unter Konfigurationserhaltung und -umkehr [7]

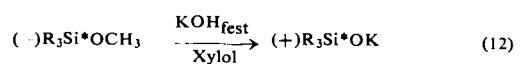
Die Stereochemie gewisser Reaktionen der Silicium-Sauerstoff-Bindung ließ sich durch Anwendung der von *H. Phillips* und *J. Kenyon* [8] in die organische Chemie eingeführten Technik direkt bestimmen. Wir werden diese Ergebnisse später dazu benutzen, um das Problem der Stereochemie der Reaktionen von R₃Si*Cl anzugehen.

Reaktion (11) ist stereochemisch ein recht bemerkenswerter Fall. Die Bildung von optisch reinem Kaliumsilanolat (II), welches in Xylol-Lösung in Gegenwart

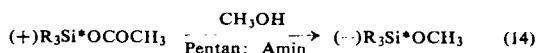
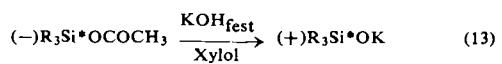


von pulverisiertem Kaliumhydroxyd auch über längere Zeiträume hinweg optisch rein bleibt, beweist einen stereochemischen Verlauf, bei dem die Konfiguration erhalten bleibt. Das optisch aktive Disiloxan I wurde aus II und (+)R₃Si*Cl gewonnen, II wurde aus (+)R₃Si*OH und Kaliumhydroxyd erhalten.

Aus der Konfigurationszuordnung für (--)R₃Si*OCH₃ und (+)R₃Si*OK folgt für Reaktion (12) gleichfalls ein Verlauf unter Konfigurationserhaltung.



Für die Reaktionen (13) und (14) ergibt sich aus der stereochemischen Konfigurationszuordnung für



[7] *L. H. Sommer* u. *C. L. Frye*, J. Amer. chem. Soc. 82, 3796 (1960).

[8] *H. Phillips*, J. chem. Soc. (London) 123, 64 (1923); *J. Kenyon*, *H. Phillips* u. *H. G. Turley*, ebenda 127, 399 (1925) und anschließende Arbeiten.

$(+)$ R_3Si^*OK und $(-)$ $R_3Si^*OCOCH_3$ dagegen Konfigurationsumkehr.

Der stereochemische Wechsel von einer Konfigurationserhaltung bei relativ schwer abspaltbaren Gruppen (z.B. $-OCH_3$ und $-OSi^*R_3$) zu einer Konfigurationsumkehr bei relativ leicht abspaltbaren Gruppen (z.B. $-OCOCH_3$) macht es wahrscheinlich (beweist aber noch nicht), daß eine sehr leicht abspaltbare Gruppe wie $-Cl$ unter Konfigurationsumkehr reagiert. Die chemischen Ergebnisse sprechen also dafür, daß die gemeinsame Stereochemie der zehn Reaktionen in Tabelle 1 die Konfigurationsumkehr ist, aber sie können diese Annahme naturgemäß nicht streng beweisen.

Um diese Frage zu lösen, wenden wir uns nunmehr der Anwendung physikalischer Methoden zur Konfigurationszuordnung zu.

c) Anwendung der röntgenographischen Variante der Fredga-Methode

Die *Fredga*-Methode wird zur Konfigurationszuordnung optisch aktiver Verbindungen mit ähnlicher Struktur häufig angewendet. Sie beruht auf dem unterschiedlichen Verhalten der Mischphasen zwischen einer optisch aktiven Verbindung und den beiden Antipoden einer ähnlich gebauten Substanz [9]. Diese Technik schien für einen Konfigurationsvergleich der Verbindungen R_3Si^*H , R_3Si^*F und R_3Si^*Cl hervorragend geeignet. Das Fluorsilan ist durch Behandlung von $R_3Si^*OCH_3$ mit Bortrifluorid-Ätherat zugänglich.

Die *Fredga*-Methode in ihrer Anwendungsform nach *K. Mislow* hat in den letzten Jahren zu zahlreichen fruchtbaren Ergebnissen geführt. Der in dieser Arbeit beobachtete Fall ist *Mislow* „Fall 2“ [10], in welchem die optischen Isomeren zweier isomorpher Substanzen feste Lösungen ergeben, wenn sie die gleiche Konfiguration besitzen, und ein Eutektikum, wenn sie entgegengesetzte Konfiguration aufweisen. Röntgenographisch wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

1. Feste Lösungen werden gebildet von $(-)$ R_3Si^*F und $(-)$ R_3Si^*H , von $(-)$ R_3Si^*F und $(+)$ R_3Si^*Cl und von $(-)$ R_3Si^*H und $(+)$ R_3Si^*Cl .

2. Eutektische Gemische werden gebildet von $(+)$ R_3Si^*F und $(+)$ R_3Si^*H , von $(+)$ R_3Si^*F und $(+)$ R_3Si^*Cl und von $(+)$ R_3Si^*H und $(+)$ R_3Si^*Cl .

Die reinen optisch aktiven Verbindungen R_3Si^*H , R_3Si^*F und R_3Si^*Cl kristallisieren im orthorhombischen System, Raumgruppe $P_{2}2_{1}2_{1}$. Man beobachtet völlige Isomorphie. Die drei unter 1. genannten Mischungen kristallisieren gleichfalls orthorhombisch und sind mit den reinen Verbindungen isomorph. Eine Verdoppelung der Elementarzelle oder eine Änderung der

[9] Vgl. *A. Fredga*, in: *The Svedberg, Almqvist & Wiksell*, Uppsala 1944, S. 261; *Tetrahedron* 8, 126 (1960). *J. Timmermans*, *J. Chim. Physique* 49, 162 (1952). Schlüsse auf Grund der Unterschiede im Phasenverhalten haben sich ausnahmslos als richtig erwiesen.

[10] *K. Mislow* u. *M. Heffler*, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 3668 (1952). Bezüglich einer neueren Anwendung des „Fallen 2“ zur Festlegung der sterischen Beziehungen zwischen den reinen optischen Isomeren der 3-Thiol-octandisäure und der 3-Methyl-octandisäure vgl. *K. Mislow* u. *W. C. Meluch*, ebenda 78, 5920 (1956). Weitere Beispiele vgl. *J. Timmermans*, loc. cit. [9].

Symmetrie wird nicht beobachtet. In Tabelle 2 sind die kristallographischen Konstanten für die reinen Verbindungen und die Mischkristalle zusammengestellt [11].

	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	Raumgruppe
$(-)$ R_3Si^*H	8,80	20,19	8,00	$P_{2}2_{1}2_{1}$
$(-)$ R_3Si^*F	8,80	19,85	8,00	$P_{2}2_{1}2_{1}$
$(-)$ R_3Si^*Cl	8,84	19,68	8,10	$P_{2}2_{1}2_{1}$
$(-)$ $R_3Si^*H + (-)$ R_3Si^*F 1)	9,00	20,22	8,15	$P_{2}2_{1}2_{1}$
$(-)$ $R_3Si^*H + (+)$ R_3Si^*Cl 1)	8,85	20,20	8,20	$P_{2}2_{1}2_{1}$
$(-)$ $R_3Si^*F + (+)$ R_3Si^*Cl 1)	8,82	19,80	8,40	$P_{2}2_{1}2_{1}$

1) Die Daten gelten für äquimolare Mischungen.

Tabelle 2. Kristallographische Konstanten der reinen Substanzen und von Mischkristallen

Ein Vergleich der Beugungsintensitäten bei den Mischkristallen und den reinen Verbindungen führt zu dem Schluß, daß die Moleküle der reinen Komponenten in den unter 1. genannten Mischkristallen statistisch verteilt sind. Als Beispiel sind einige der als Kriterium verwendeten zweidimensionalen Reflexe in Tabelle 3 zusammengestellt.

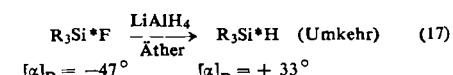
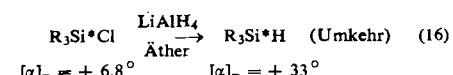
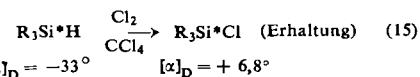
$(-)$ $R_3Si^*H + (-)$ R_3Si^*F		Mischkristall	$(-)$ R_3Si^*F
Reflex			
080	stark	mittel	schwach
600	stark	mittel	schwach
120	sehr schwach	mittel	stark
330	mittel	schwach	fehlt

$(-)$ $R_3Si^*H + (+)$ R_3Si^*Cl		Mischkristall	$(+)$ R_3Si^*Cl
Reflex			
0,10,2	sehr stark	mittel	sehr schwach
0,11,2	sehr schwach	schwach	mittel

$(-)$ $R_3Si^*F + (+)$ R_3Si^*Cl		Mischkristall	$(+)$ R_3Si^*Cl
Reflex			
080	schwach	mittel	stark
0,10,0	stark	mittel	sehr schwach

Tabelle 3. Auswahl von Reflexen, die zum Nachweis der Art der Molekülverteilung in den Mischkristallen verwendet wurden.

Die röntgenographische Untersuchung beweist also eindeutig, daß $(-)$ R_3Si^*H , $(+)$ R_3Si^*Cl und $(-)$ R_3Si^*F die gleiche Konfiguration besitzen und daß die folgenden Reaktionen den in Klammern angegebenen stereochemischen Verlauf nehmen:



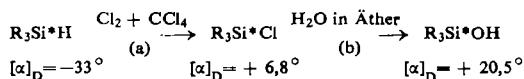
$$[\alpha]_D = +33^\circ \quad [\alpha]_D = +6,8^\circ$$

Mit der Formulierung der Reaktionen (15) und (16) ist die Stereochemie des ersten *Walden*-Cyclus für Reaktionen am Silicium-Atom endgültig aufgeklärt.

[11] Eine vorläufige Mitteilung der Röntgenbeugungsdaten vgl. *L. H. Sommer* u. Mitarb., *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2210 (1961). Die in Tabelle 2 und 3 wiedergegebenen Röntgenbeugungsmessungen wurden freundlicherweise von *Y. Okaya* u. *R. Pepinsky*, Department of Physics, The Pennsylvania State University, University Park, Pa. (USA), ausgeführt.

d) Optische Rotationsdispersion

Wie die nachstehende Reaktionsfolge zeigt, fehlt vorläufig noch die stereochemische Beziehung zwischen R_3Si^*H und R_3Si^*OH sowie zwischen R_3Si^*OH und R_3Si^*Cl . Es würde genügen, wenn man eine dieser Beziehungen kennt; in diesem Falle wäre nicht nur die Stereochemie der Reaktion (b) festgelegt, sondern (wegen der chemischen Zuordnung der relativen Konfigurationen zahlreicher R_3Si^*O -Verbindungen) auch der stereochemische Verlauf vieler anderer Substitutionsreaktionen am asymmetrischen Silicium-Atom.



Die *Fredga*-Methode wie im Falle von R_3Si^*H und R_3Si^*Cl konnte hier nicht angewandt werden, denn R_3Si^*OH ist bei Zimmertemperatur flüssig. Wir haben das Problem daher mit Hilfe der optischen Rotationsdispersion aufgeklärt.

Mittels eines kürzlich entwickelten Gerätes [12] wurden die optischen Rotationsdispersionskurven von $(-R_3Si^*F$, $(-)R_3Si^*H$, $(-)R_3Si^*OH$, $(-)R_3Si^*OCH_3$, $(-)R_3Si^*OCOCH_3$ und $(+)R_3Si^*Cl$ aufgenommen. Sie sind in Abb. 1 wiedergegeben. Aus einem Vergleich dieser Kurven und aus anderen Ergebnissen lässt sich folgendes schließen:

1. $(-)R_3Si^*F$ und $(-)R_3Si^*H$ besitzen die gleiche Konfiguration. Dies war auch bereits aus den röntgenographischen Ergebnissen nach der *Fredga*-Methode geschlossen worden.

2. $(-)R_3Si^*OH$ und $(-)R_3Si^*OCH_3$ besitzen die gleiche Konfiguration. Auch dies ist bereits bekannt, da $(-)R_3Si^*OCH_3$ aus $(-)R_3Si^*OH$ und Dimethylsulfat über das Kalium-Salz des Silanols dargestellt werden kann, wobei das Asymmetriezentrum an der Reaktion nicht beteiligt ist.

3. Da die vier Verbindungen, welche den stärksten Cotton-Effekt geben, aus zwei Verbindungspaaren bestehen, deren Komponenten (wie auf anderen Wegen gezeigt) die gleiche Konfiguration besitzen, schließen wir, daß $(-)R_3Si^*H$, $(-)R_3Si^*OH$, $(-)R_3Si^*OCH_3$ und $(-)R_3Si^*F$ gleich konfiguriert sind.

4. $(-)R_3Si^*OCOCH_3$ und $(-)R_3Si^*OH$ besitzen die gleiche Konfiguration. Dies ist ebenfalls bereits aus der chemischen Konfigurationszuordnung bekannt (siehe oben).

5. $(-)R_3Si^*H$ und $(+)R_3Si^*Cl$ besitzen die gleiche Konfiguration. Auch dies ist bereits durch die röntgenographischen Untersuchungen nach der *Fredga*-Methode bekannt.

Die Cotton-Effekte in Abb. 1 besitzen durchweg negatives Vorzeichen. Der Extremalwert liegt in der Nähe des ersten UV-Maximums dieser Verbindungen bei $317 \text{ m}\mu$. Für diese Absorptionsbande ist $\epsilon = 310$.

[12] S. Kirschner, A. J. Sonnessa, D. C. Bhatnagar u. D. May, Abstracts of the 138th Meeting of the American Chemical Society, September 1960, S. 14-N.

An maßstabgetreuen Molekülmodellen lässt sich zeigen, daß das Naphthalin-Wasserstoffatom in peri-Stellung zum Silicium-Atom eine deutliche sterische Hinderung in seiner Umgebung hervorruft. Ein Maximum an intramolekularer Bewegungsfreiheit wird erreicht, wenn der peri-Wasserstoff von denjenigen zwei der restlichen drei Gruppen flankiert wird, die den geringsten Platzbedarf haben. Fünf der sechs Verbindungen, deren optische Rotationsdispersion gemessen wurde,

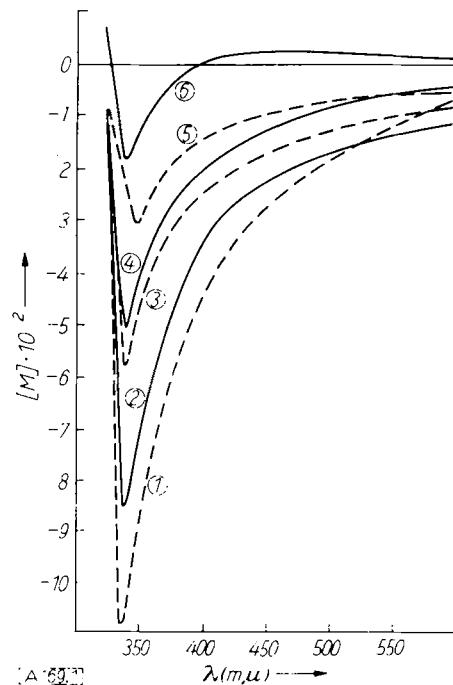


Abb. 1. Optische Rotationsdispersion einiger optisch aktiver silicium-organischer Verbindungen. Kurve 1: $(-)R_3Si^*OH$; 2: $(-)R_3Si^*F$; 3: R_3Si^*H ; 4: $R_3Si^*OCH_3$; 5: $R_3Si^*OCOCH_3$; 6: R_3Si^*Cl

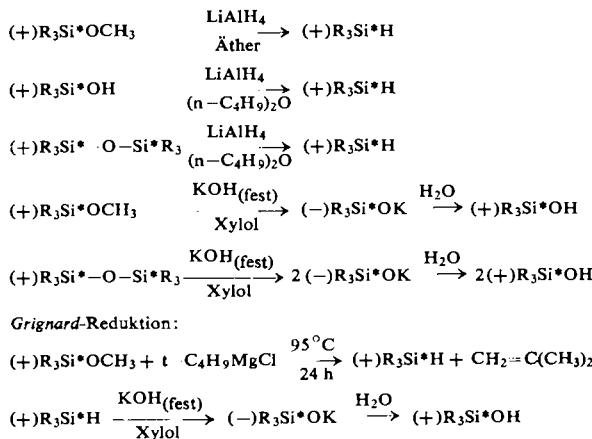
haben eine funktionelle Gruppe, deren Platzbedarf (im Hinblick auf die sterische Hinderung durch den peri-Wasserstoff) deutlich kleiner ist als der der Methyl-Gruppe. Folglich sollten alle diese Verbindungen ungefähr die gleiche Konformationsverteilung aufweisen. Die sechste Verbindung, $(+)R_3Si^*Cl$, besitzt eine funktionelle Gruppe, die nur wenig kleiner ist als Methyl; die Tatsache, daß auch diese Verbindung die „richtige“ Konfiguration im Vergleich zu $(-)R_3Si^*H$ aufweist, spricht gleichfalls für die Gültigkeit der Konfigurationszuordnung auf Grund der sechs Rotationsdispersionskurven [13].

Die Kurven der Abb. 1 ergeben also die Zuordnung der gleichen Konfiguration für $(-)R_3Si^*F$, $(-)R_3Si^*H$, $(-)R_3Si^*OH$, $(-)R_3Si^*OCH_3$, $(-)R_3Si^*OCOCH_3$ und $(+)R_3Si^*Cl$. Zugleich ist damit gezeigt, daß die Hydrolyse von R_3Si^*Cl nach Gl. (2) unter Konfigurationsumkehr verläuft, und schließlich ist der Zugang zur Stereochemie zahlreicher Reaktionen optisch aktiver α -Naphthyl-phenyl-methyl-silyl-Verbindungen gefunden. Insbesondere ergibt sich, daß die zehn in Tabelle 1 zusammengestellten Reaktionen des R_3Si^*Cl unter Konfigurationsumkehr verlaufen. Dieser Schluß wird durch sämtliche verfügbaren Ergebnisse gestützt [14].

[13] Wie C. Djerassi (Optical Rotatory Dispersion, McGraw-Hill Book Co., New York 1960, S. 102–108) gezeigt hat, muß man bei der Konfigurationszuordnung auf Grund der Rotationsdispersionskurve mit der Möglichkeit einer „Konformations“-Isomerisierung infolge freier Drehbarkeit rechnen. Diese Unsicherheit der Interpretation sollte jedoch bei fünf der untersuchten Verbindungen mit Sicherheit nicht auftreten und spielt tatsächlich selbst im Falle von R_3Si^*Cl keine Rolle.

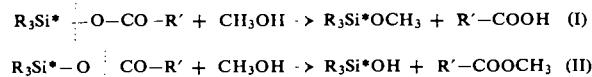
4. Nucleophile Substitutionen an R_3Si^*OR' und R_3Si^*H

Die folgenden Reaktionsgleichungen charakterisieren eine Reihe von Umsetzungen, die weitgehend stereospezifisch sind und unter Konfigurationserhaltung verlaufen [7, 14].

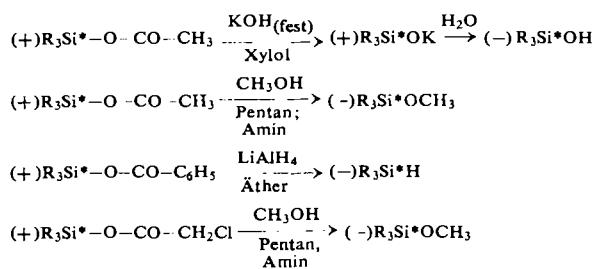


5. Nucleophile Substitutionen an R_3Si^*OCOR'

Für die nucleophile Substitution an Acyloxy-silanen sind zwei Mechanismen denkbar, wie nachstehend am Beispiel der Reaktion mit Methanol ausgeführt:



Der bevorzugte Reaktionsverlauf hängt im Einzelfall von den relativen Reaktivitäten des Silicium-Atoms und des Carbonyl-Kohlenstoffatoms als Zentren für einen nucleophilen Angriff ab. Reaktionen vom Typ II müssen unter Konfigurationserhaltung am Silicium-Atom ablaufen, da das Asymmetriezentrum an der Reaktion nicht beteiligt ist. Bei den folgenden Reaktionen führt ein nucleophiler Angriff am Silicium-Atom (Spaltung nach Typ I) zu weitgehender Konfigurationsumkehr [7, 14]:

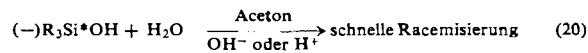
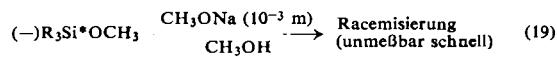
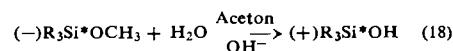


6. Racemisierung und Konfigurationsumkehr bei Reaktionen von $R_3Si^*OCH_3$ und R_3Si^*OH

Die drei folgenden Reaktionsgleichungen zeigen, daß bei der nucleophilen Substitution an Silicium-Sauerstoff-Bindungen nicht durchweg Konfigurationserhaltung eintritt [7, 14].

[14] L. H. Sommer, C. L. Frye, M. C. Musolf, G. A. Parker, P. G. Rodewald, K. W. Michael, Y. Okaya u. R. Pepinsky, J. Amer. chem. Soc. 83, 2210 (1961); L. H. Sommer u. C. L. Frye, ebenda 82, 4118 (1960).

Bei Reaktion (18) konkurriert die Bildung des rechtsdrehenden Silanols mit einer schnellen Racemisierung; die Inversion gibt sich lediglich durch eine rasche Änderung der Drehrichtung zu erkennen, wenn man die



Reaktion in einem Polarimeter ausführt. Das optisch aktive Silanol wird in wäßrigem Aceton bereits durch kleine Base- oder Säurekonzentrationen schnell racemisiert (Gleichung 20).

Zusammenhänge zwischen Stereochemie und Mechanismus bei siliciumorganischen Verbindungen

1. Überblick über Substitutionsmechanismen bei Silicium-Verbindungen

Es zeigt sich immer mehr, daß nucleophile Substitutionen am Silicium nach sehr verschiedenen Mechanismen ablaufen können. Das eine Extrem ist ein Reaktionsverlauf über Siliconium-Ionen, für den kürzlich kinetische Beweise gefunden wurden [15]. Das andere Extrem bilden Reaktionen, die unter intermediärer Überschreitung des Elektronenoktets am Silicium verlaufen. Bei ihnen tritt fünfbindiges (Si(5)-Mechanismen) oder sechsbindiges (Si(6)-Mechanismen) Silicium auf. Auch für derartige Reaktionszwischenstufen haben sich neuerdings kinetische Hinweise ergeben [16]. Diese Umstände lassen es als wahrscheinlich erscheinen, daß S_N2 -Mechanismen, die eine Mittelstellung zwischen Siliconium- und Si(5) bzw. 6)-Mechanismen einnehmen, einen dritten Grenzfall der für Silicium möglichen Mechanismen darstellen. Somit können bei den Reaktionen des Siliciums vermutlich drei Grenzmechanismen auftreten (wogegen bei nucleophilen Substitutionen am gesättigten Kohlenstoff-Atom nur S_N1 - und S_N2 -Mechanismen als wichtige Grenzmechanismen in Betracht kommen). Mit dieser mechanistischen Vielfalt muß man rechnen, wenn man die oben diskutierten stereochemischen Ergebnisse theoretisch auswerten will.

2. Versuch einer Beziehung zwischen Stereochemie und Reaktionsmechanismus

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit sollen die Beziehungen zwischen Stereochemie und Mechanismus bei Reaktionen monofunktioneller R_3Si^*Y -Verbindungen diskutiert werden. Obwohl die Kompliziertheit dieser Zusammenhänge bereits aufgezeigt wurde und obwohl es riskant ist, in einem so frühen Entwicklungsstadium der siliciumorganischen Stereochemie Schlußfolgerungen zu

[15] L. H. Sommer u. G. L. Baughman, J. Amer. chem. Soc. 83, 3346 (1961).

[16] L. H. Sommer u. G. L. Baughman, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

ziehen, scheint uns eine wesentliche Funktion einer Übersichtsarbeit auch darin zu bestehen, die Ansichten des Autors darzulegen, selbst wenn sie bei Auffassung der Arbeit noch strittig sind.

Nachstehend sind drei Hypothesen über den Zusammenhang zwischen Stereochemie und Mechanismus aufgestellt. Anschließend werden verschiedene Argumente für die versuchsweise vorgeschlagenen mechanistischen Modelle dargelegt:

1. Nimmt man an, daß R_3Si^*Cl und $R_3Si^*OCOCH_3$ entweder nach einem S_N2 -Mechanismus oder nach einem etwas modifizierten S_N2 -Mechanismus reagieren und daß bei beiden Mechanismen die Bindungen zwischen dem Silicium-Atom und der ein- beziehungsweise austretenden Gruppe im Vergleich zu den übrigen drei Bindungen im produktbestimmenden Übergangszustand gedehnt sind, dann ist die bei den Reaktionen dieser Verbindungen beobachtete Konfigurationsumkehr das Ergebnis der gleichen Faktoren, die bei der nucleophilen Substitution am gesättigten Kohlenstoff-Atom eine *Waldensche* Umkehr bewirken. Insbesondere glauben wir, daß die Übergangszustände bei diesen Reaktionen weitgehend S_N2 -Übergangszuständen ähneln. Die ein- und die austretende Gruppe sind an das Silicium-Atom durch Partialbindungen, die einen beträchtlichen Ionencharakter aufweisen, gebunden. Die drei nicht reagierenden Gruppen sind im Übergangszustand durch volle Einfachbindungen, die entweder reine sp^2 -Hybridorbitale des Siliciums oder Hybridorbitale mit einem gewissen Beitrag der Silicium-3d-Orbitale benützen, an das Silicium-Atom gebunden.

2. Nimmt man an, daß $R_3Si^*OCH_3$, R_3Si^*H und $R_3Si^*O-Si^*R_3$ nach einem Mechanismus reagieren, bei welchem das Elektronenoktett überschritten und eine Si(5)- oder Si(6)-Zwischenstufe gebildet wird (deren Struktur von dem unter 1. vorgeschlagenen Übergangszustand stark abweicht, da alle fünf oder sechs Bindungen zum Silicium hier volle Einfachbindungen sind, die entweder sp^3d - oder sp^3d^2 -Hybridorbitale des Silicium-Atoms benützen), dann folgt, daß die bei einigen Reaktionen dieser Verbindungen beobachtete Konfigurationserhaltung und die bei anderen Reaktionen beobachtete Konfigurationsumkehr ihre Ursache in einer verschiedenen geometrischen Anordnung von eintretender und austretender Gruppe in der Si(5)- oder Si(6)-Zwischenstufe bei verschiedenen Reaktionen haben. Bilden die eintretende und die austretende Gruppe mit dem Silicium-Atom in der bei Si(5)-Reaktionen gebildeten trigonalen Bipyramide oder quadratischen Pyramide einen Winkel von 180° , so ist Konfigurationsumkehr zu erwarten. Beträgt der Winkel zwischen ein- und austretender Gruppe und dem zentralen Silicium-Atom 90° , so sollte die Konfiguration erhalten bleiben. Eine Voraussage des stereochemischen Ergebnisses bei einem Winkel von 120° zwischen ein- und austretender Gruppe und zentralem Silicium-Atom ist dagegen derzeit noch schwierig.

3. Nimmt man an, daß das Silicium-Atom infolge seines im Vergleich zum Kohlenstoff-Atom größeren Durchmessers und seiner stärkeren Polarisierbarkeit sowie infolge der größeren Zahl möglicher Mechanismen relativ leichter zu einem Wechsel des bevorzugten Me-

chanismus (und der Stereochemie) in der Lage ist, wenn man die Struktur der siliciumorganischen Ausgangsverbindung oder die Art des Reaktionspartners oder das Lösungsmittel ändert, dann ist die hohe Reaktivität der Brückenkopf-Silicium-Chlor-Bindung in dem stark gespannten 1-Chlor-1-sila-bicyclo[2.2.1]heptan [17] die Folge einer Änderung des Mechanismus und der bevorzugten Stereochemie infolge des strukturellen Wechsels vom acyclischen R_3Si^*Cl zum gespannten Brückenkopf-Si-Cl-System. Insbesondere begünstigt die I-Spannung im 1-Chlor-1-sila-bicyclo[2.2.1]heptan die Bildung einer Si(5)- oder Si(6)-Zwischenstufe mit fünf oder sechs vollen Einfachbindungen, während in R_3Si^*Cl ein solcher Spannungsfaktor fehlt. Infolgedessen ist die Konfigurationserhaltung (Winkel von 90° zwischen ein- und austretender Gruppe) im Falle der Brückenkopf-Verbindung stark begünstigt.

Für die unter 1. und 2. angenommenen mechanistischen Modelle sowie für die Rolle der I-Spannung als Ursache eines Wechsels des Mechanismus und der Stereochemie bei gespannten cyclischen Verbindungen sprechen die folgenden Argumente:

- Die austretenden Gruppen in R_3Si^*Cl und R_3Si^*OCOR' sind leicht abspaltbare Gruppen, ihre konjugierten Säuren besitzen ein pK_S von kleiner als etwa 5. Die Substitution solcher leicht abspaltbarer Gruppen nach einem reinen oder einem etwas modifizierten S_N2 -Mechanismus sollte leicht möglich sein, da diese Gruppen zur Übernahme einer negativen Ladung gut befähigt sind. Infolgedessen sollten solche Gruppen einen Reaktionsmechanismus begünstigen, bei welchem im Übergangszustand die Bindung zur austretenden Gruppe stark gedehnt ist.
- Die austretenden Gruppen in $R_3Si^*OCH_3$, R_3Si^*H und $R_3Si^*O-Si^*R_3$ sind schwer abspaltbare Gruppen, ihre konjugierten Säuren besitzen ein pK_S von größer als etwa 10. Die Substitution solcher schwer abspaltbarer Gruppen an gesättigten Kohlenstoff-Atomen durch starke Basen ist, wenn man von Reaktionen ringgespannter Epoxyde absieht, unbekannt. Man darf daher wohl annehmen, daß das Silicium bei der nucleophilen Substitution dieser Gruppen durch starke Basen einen Mechanismus (oder Mechanismen) benützen muß, der für den Kohlenstoff nicht verfügbar ist, nämlich den Si(5)- oder Si(6)-Mechanismus. Die Substitution solcher schwer abspaltbarer Gruppen wird eine relativ hohe Aktivierung des Siliciums und eine weitgehende Elektronenabgabe vom angreifenden nucleophilen Reagens an das Silicium-Atom erfordern. Diese Bedingungen werden am besten durch einen Si(5)- oder Si(6)-Mechanismus erfüllt, bei welchem das nucleophile Reagens vollständig an das Silicium-Atom gebunden wird (unter Bildung von fünf oder sechs vollen Bindungen), bevor die Bindung zwischen Silicium und der austretenden Gruppe nennenswert gedehnt wird.
- Die Rolle der I-Spannung als wesentliche Ursache für einen Wechsel des Mechanismus und der bevorzugten Stereochemie bei gespannten Systemen wird durch eine neue Arbeit auffallend bestätigt. Wie kürzlich gefunden

[17] L. H. Sommer u. O. F. Bennett, J. Amer. chem. Soc. 79, 1008 (1957).

wurde [18], sind die Brückenkopf-Silicium-Chlor-Bindungen in 1.3.5.7-Tetrachlor-1.3.5.7-tetrasila-adaman-tan sehr wenig reaktionsfähig. Diese Struktur besitzt keine Winkel- und Konformationsspannung. Infolgedessen fehlt eine I-Spannung, die den Wechsel von einem S_N2 - zu einem Si(5)- oder Si(6)-Mechanismus begünstigen könnte. Der (reine oder modifizierte) S_N2 -Mechanismus, wie er für die Hydrolyse von R_3Si^*Cl üblich ist, kann nicht eintreten, da die Brückenkopf-Siliciumatome keine *Waldensche* Umkehr erleiden können und ein Angriff der Base „von hinten“ auf die Silicium-Atome infolge der Käfigstruktur des Moleküls nicht möglich ist.

[18] A. L. Smith u. H. A. Clark, J. Amer. chem. Soc. 83, 3345 (1961).

Für die langjährige großzügige Unterstützung meiner Untersuchungen danke ich meinen Freunden bei der Dow Corning Corporation, Midland, Michigan (USA), insbesondere Dr. M. J. Hunter, Dr. A. J. Barry, Dr. S. L. Bass und Dr. W. R. Collings. Für ihre Mitarbeit und alle Bemühungen, welche die Anfertigung dieser Arbeit ermöglicht haben, danke ich meinen Schülern und ebenso meinen Lehrern, insbesondere meinem Research Professor, Prof. Dr. Frank C. Whittmore, und meinem ersten und bedeutendsten Lehrer, meinem Vater Harry Sommer.

Übersetzt von Dr. Günter Koch, Heidelberg

Eingegangen am 31. Juli 1961 [A 169]

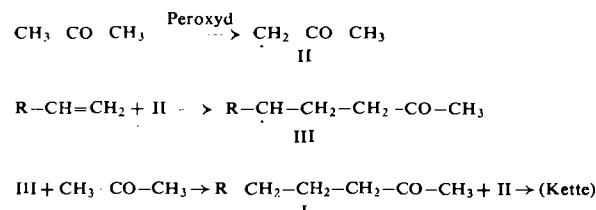
ZUSCHRIFTEN

Zur Addition von Ketonen an Olefine

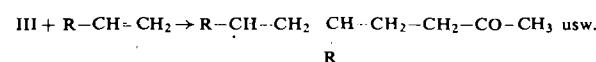
Von Prof. Dr. A. Rieche, Dipl.-Chem. E. Gründemann und Dozent Dr. Ernst Schmitz

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Wir fanden, daß Aceton mit Olefinen beim Erhitzen mit einer kleinen Menge geeigneter Peroxyde [1] (z. B. Di-tert.-butylperoxyd, Mesityloxydperoxyd [2]) auf 150 °C über II und III das Alkanon I bildet:



Neben der 1:1-Addition tritt Telomerisation ein:



Ausgehend von diesem Befund und älteren Beobachtungen [3] konnten wir die Addition von Ketonen an Olefine zu einer allgemein anwendbaren Reaktion ausbauen. Methyläthylketon reagiert an seiner α -Methylen-Gruppe. Aus Aceton und Äthylen erhielten wir mit Di-tert.-butylperoxyd 54 % Pentanon-(2) und höhere Alkanone vom Typ I. Hexen-(1) lieferte in 48 % Ausbeute Nonanon-(2) neben 2:1 und 3:1-Produkten.

Aus Dodecen erhielten wir in 52 % Ausbeute Pentadecanon-(2) ($K_{p,0,1} = 96-100$ °C, $F_p = 38-41$ °C). Aus Undecensäuremethylester entsteht 13-Keto-tetradecan-säuremethylester in 40 % Ausbeute ($F_p = 38-40$ °C; $K_{p,15} = 190-196$ °C). Methyläthylketon und Decen-(1) liefern 3-Methyltridecanon-(2) ($K_{p,0,2} = 88$ °C).

Eingegangen am 22. Januar 1962 [Z 203]

[1] A. Rieche, E. Schmitz u. E. Gründemann, Angew. Chem. 73, 621 (1961).

[2] Chem. Ber. 93, 2443 (1960).

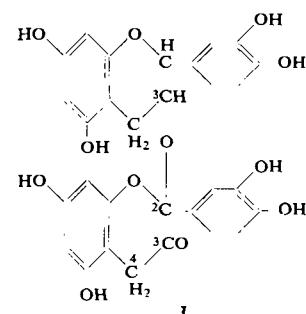
[3] M. S. Kharasch, J. Kuderna u. W. Nudenberg, J. org. Chemistry 18, 1225 (1953).

Zusammengesetzte Pro-anthocyanidine

Von Prof. Dr. K. Freudenberg und Dr. K. Weinges

Organisch-Chemisches Institut der Universität und Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg

Die farblosen Pro-anthocyanidine [1] bilden mit Säure Anthocyanidin. Zwei neuartig zusammengesetzte Pro-anthocyanidine wurden in den Beeren des Weißdorns (*Crataegus oxyacantha*) gefunden [2]. Das eine ist eine Verbindung von Epicatechin mit Cyanidin-triol-(2.3.4), das andere von Epicatechin mit der Vorstufe eines anderen Anthocyanidins, vermutlich des Delphidins [1]. Aus den Früchten der *Gleditschia triacanthos* wurde nun ein Pro-anthocyanidin isoliert, das mit Säuren in (+)-Catechin und Cyanidin zerfällt. In diesem Fall steht das Hydroxyl 2 der Ketoform des Pseudocyanidins in



Ketalbindung mit dem Hydroxyl 3 des (+)-Catechins (I). Gemeinsam ist den drei „zusammengesetzten Pro-anthocyanidinen“, die zugleich Gerbstoffe sind, die Stabilisierung der im freien Zustand offenbar unbeständigen Pseudoformen der Anthocyanidine durch Ketal-Bindung. Wahrscheinlich gehört zu dieser neuen Gruppe von Naturstoffen eine von W. G. C. Forsyth und J. B. Roberts [3] in Cacaobohnen gefundene Substanz. Die bisher bekannten Pro-anthocyanidine sind Flavan-3,4-diole, von denen es in der Natur mehr Typen gibt als entspr. Anthocyanidine. Noch ist nicht erwiesen, daß sie die Vorstufen der natürlichen Anthocyanidine sind. Bei den neuen Pro-anthocyanidinen dagegen steht die farbgebende Komponente bereits auf der Oxydationsstufe des Anthocyanidins, das sich mit verd. Säure bildet. Anthocyanidine kommen in der Natur nur als Glykoside, die Anthocyanide,