

Tabelle 4. X = Sulfidoacetat, $pK_X = 10.3$.

YH	ΔpK	\overline{k} (l mol ⁻¹ sec ⁻¹)	$\overline{\overline{k}}$ (l mol ⁻¹ sec ⁻¹)
Mercaptoessigsäure-methylester	2,50	$2,4 \cdot 10^8$	$7,5 \cdot 10^5$
Mercaptoessigsäure-äthylester	2,35	$2,0 \cdot 10^8$	$8,8 \cdot 10^5$
Thioglykol	0,8	$1,5 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^6$
Thioäpfelsäure	0,6	$1,8 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^6$
3-Mercapto-propionsäure	-0,2	$3,6 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^7$

Tabelle 5. X = Methoxycarbonylmethylthiolat, $pK_X = 7,8$.

YH	ΔpK	\overline{k} (l mol ⁻¹ sec ⁻¹)	$\overline{\overline{k}}$ (l mol ⁻¹ sec ⁻¹)
Thioäpfelsäure	-1,9	$1,8 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^8$
Mercaptoessigsäure	-2,5	$7,5 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^8$
3-Mercapto-propionsäure	-2,7	$6,6 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^8$

keitskonstanten \overline{k} und $\overline{\overline{k}}$ zusammengestellt. Die Ionenstärke μ und die Temperatur t waren bei allen Experimenten konstant. Die Ergebnisse zeigen, daß der Übergangsbereich mit α -Werten zwischen 0 und 1 vom System O...H...O über N...H..N zu S...H...N und S...H...S zunimmt. Dieser Befund stimmt mit der erwähnten Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffbrückebildungstendenz gut überein.

Abweichungen aufgrund individueller Einflüsse der Molekülstruktur zeigen sich besonders im Vergleich der Daten aus Tabelle 4 und Tabelle 5. Obwohl es sich in beiden Fällen um einen S...H...S-Übergang handelt, sind die $\log \overline{k}$ - (oder $\log \overline{\overline{k}}$)-Werte in einem $\log k - \Delta pK$ -Diagramm nicht durch einen einzigen Kurvenverlauf zu beschreiben. Die Werte für die Mercaptoessigsäure-methylester-Systeme sind gegenüber denen der Mercaptoessigsäure-Systeme um einen konstanten Faktor verschoben, der generelle Kurvenverlauf bleibt jedoch erhalten. Diese Abweichung liegt außerhalb der Fehlergrenze und läßt vermuten, daß durch Einführung der hydrophoben Methylgruppe im Ester eine Strukturvermehrung im Wasser und eine damit verbundene Vergrößerung des Reaktionsabstandes herbeigeführt wird, die zu einer Reaktionsbeschleunigung führen kann.

Eingegangen am 8. August 1968 [Z 857]

[*] Dr. Marie-Luise Ahrens und Dr. G. Maaß
Max-Planck-Institut für physikalische Chemie
34 Göttingen, Bunsenstraße 10 und
Institut für Molekulare Biologie, Biochemie und Biophysik
3301 Stöckheim über Braunschweig, Mascheroder Weg 1

[1] M. Eigen, Angew. Chem. 75, 489 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 1 (1964).

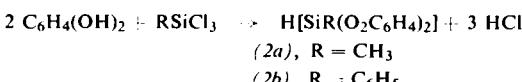
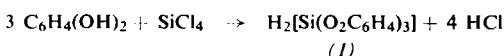
[2] G. Maaß, Dissertation, Universität Göttingen, 1962.

[3] F. Eggers, Acustica 19, 323 (1957).

Tris(*o*-arylendioxo)- und Bis(*o*-arylendioxo)-organokieselsäuren mit sechs- und fünffach koordiniertem Silicium^{**}

Von H. Meyer, G. Nagorsen u. A. Weiß^[*]

Bei der Umsetzung von geschmolzenem Brenzcatechin mit Halogensilanen unter Stickstoff bilden sich komplexe *o*-Phenyldioxokieselsäuren mit hexa- und pentakoordiniertem Silicium:



Auch andere *o*-Dihydroxyarene, z.B. 2,3-Dihydroxynaphthalin, können analog reagieren.

Die Struktur der Tris(*o*-phenylenendioxo)kieselsäure (1) ergibt sich aus dem Molekulargewicht (370; kryoskopisch in Campher) und dem ¹H-NMR-Spektrum, das zwei Singulets bei $\tau = 3,08$ und $4,14$ (in DCCl₃; Standard: TMS, extern; die Säureprotonen erscheinen bei $\tau = 4,14$, das Signal für die Ringprotonen wird nicht aufgelöst) zeigt und so auf die Gleichwertigkeit der drei Brenzcatechinreste hinweist. (1) unterscheidet sich im ¹H-NMR-Spektrum charakteristisch von dem zuerst von Rosenheim et al.^[1] aus SiCl₄ und Brenzcatechin in Äther erhaltenen Produkt; man beobachtet bei diesem drei Signale bei $\tau = 2,85$, $3,14$ und $7,68$ (in DCCl₃; Standard: TMS, extern). (1) ist zweibasisig, scheint in Benzol über Wasserstoffbrücken trimer assoziiert zu sein und reagiert unter Salzbildung mit 2 mol Alkylamin.

Die ¹H-NMR-Spektren von Bis(*o*-phenylenendioxo)methyl- und Bis(*o*-phenylenendioxo)phenylkieselsäure, (2a) und (2b), lassen ebenfalls die Gleichwertigkeit der beiden Brenzcatechinreste erkennen. Auch diese Verbindungen bilden mit Alkylaminen Salze^[2]. Pulveraufnahmen zeigen, daß (1) und (2) im Gegensatz zu den Alkylammoniumsalzen amorph sind.

Arbeitsvorschrift:

Darstellung von (1): 6,6 g (60 mmol) Brenzcatechin werden unter trockenem Stickstoff geschmolzen. Bei 140 °C Badtemperatur tropfen während 30 min und unter kräftigem Röhren 3,4 g (20 mmol) Siliciumtetrachlorid zur Schmelze, und nach weiteren 30 min werden nicht umgesetztes Brenzcatechin und andere flüchtige Bestandteile bei ≈ 120 °C/10⁻² Torr abgetrennt. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in möglichst wenig absolutem siedendem Benzol und fällt (1) mit absolutem Petroläther. Nach Entfernung der Lösungsmittelreste bei 100 °C/10⁻² Torr bleibt eine feuchtigkeitsempfindliche, rote, glasige Masse zurück. Ausbeute ≈ 4 g (57 %).

Darstellung von (2): 11 g (0,1 mol) Brenzcatechin werden wie oben beschrieben mit 7,74 g (0,05 mol) frisch destilliertem Methyltrichlorsilan bzw. 10,6 g (0,05 mol) frisch destilliertem Phenyltrichlorsilan umgesetzt. Ausbeute ohne Umfällen: 8,8 g (68 %) an (2a) bzw. 13 g (82 %) an (2b).

Eingegangen am 8. August 1968 [Z 858]

[*] Dipl.-Chem. H. Meyer, Dr. G. Nagorsen und Prof. Dr. A. Weiß
Institut für anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] A. Rosenheim, B. Reibmann u. G. Schendel, Z. anorg. allg. Chem. 196, 160 (1931).

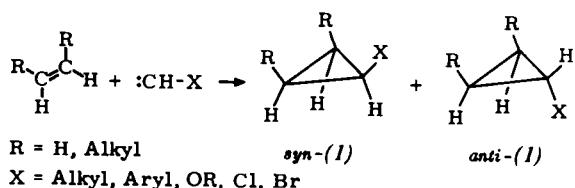
[2] Salze der pentaordinierten Säure sind bereits dargestellt worden: C. A. Frye, J. Amer. chem. Soc. 86, 3170 (1964).

Monofluor-carben und seine syn/anti-Selektivität^{**}

Von M. Schlosser und G. Heinz^[*]

Bis heute ist nicht geklärt, weshalb die Addition eines Carbens^[1] an ein Olefin im allgemeinen bevorzugt das thermodynamisch instabilere syn-substituierte Cyclopropan (1) liefert^[2].

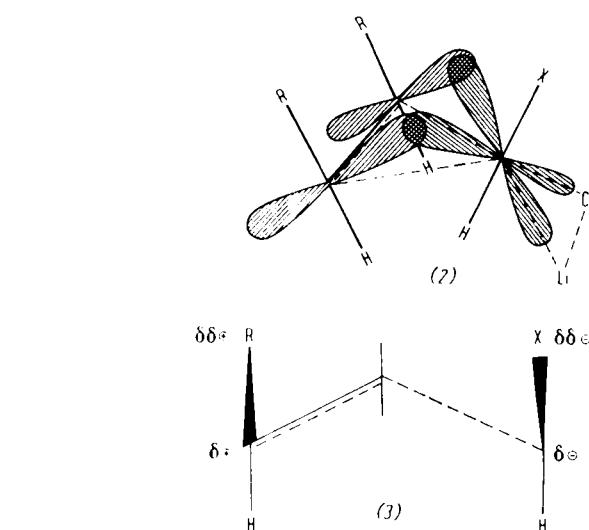
Man versuchte bisher, diese Stereoselektivität mit der Annahme zu deuten, im Übergangszustand würden London'sche Dispersionskräfte die Alkylgruppen des Olefins und den Carbenliganden möglichst nahe zusammenführen^[3]. Wäre diese Hypothese richtig, dann sollte sich Monofluor-carben wegen der geringen Polarisierbarkeit des Fluoratoms^[4] recht unselektiv an Olefine anlagern, und die syn/anti-Selektivität eines zweifach substituierten Carbens :CXY sollte sich additiv aus den von X und Y beigesteuerten Einzelselektivitäten zusammensetzen^[5].



Diese Voraussagen fanden wir nicht bestätigt. Es gelang, Fluorcarben^[1,6] aus Dibromfluormethan und n-Butyllithium zu erzeugen und stereospezifisch an mehrere Olefine zu Fluorcyclopropanen anzulagern (s. Tabelle 1). Dabei beobachtete man ähnliche *syn/anti*-Selektivitäten wie die des Chlorcarbens. Die Selektivitäten von Monofluor-carben und Monochlor-carben lassen sich nicht additiv zur *syn/anti*-Selektivität des Chlor-fluor-carbens kombinieren:

$$\Delta\Delta G_{\text{syn/anti}}^{\ddagger}(\text{:CCIF}) \neq \Delta\Delta G_{\text{syn/anti}}^{\ddagger}(\text{:CHCl}) + \Delta\Delta G_{\text{syn/anti}}^{\ddagger}(\text{:CHF}) \quad [7]$$

Die wahre Ursache der „contrathermodynamischen Stereo-selektivität“ – eines weitverbreiteten Phänomens^[8] – bleibt also nach wie vor offen. Wir versuchen nun, durch MO-Rechnungen Einblick zu gewinnen, ob etwa eine ungewöhnliche Geometrie, z.B. „gekippte“ Ausrichtung der überlappenden p-Orbitale wie in (2) oder elektronische Effekte, z.B.

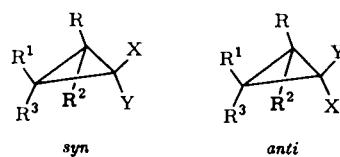


gegenläufige Polarisierung der CC-Einfachbindung des Olefins ($\text{R} = \text{Alkyl}$) und der CX-Bindung des Carbens wie in (3) den *syn*-orientierten Übergangszustand begünstigen:

Eingegangen am 31. Juli 1968 [Z 871]

Tabelle 1. Fluor-cyclopropane durch Fluorcarben-Anlagerung an Olefine und Vergleich der beobachteten *syn/anti*-Verhältnisse mit denen der entsprechenden Chlor- und Chlorfluor-cyclopropane.

Reaktionsbedingungen: 0,6 mol Olefin und 0,2 mol Halogenmethan (CHBr_2F , CH_2Cl_2 bzw. CHCl_2F) [9] wurden bei $+15^\circ\text{C}$ vorgelegt; unter Röhren wurden in 4 Std. 0,1 mol n-Butyllithium in 65 ml Hexan zugetropft. Strukturbeweis: CH-Analysen, Massenspektren und Protonenresonanz.



R	R^1	R^2	R^3	$\text{X} = \text{F, Y} = \text{H}$		$\text{X} = \text{Cl, Y} = \text{H}$		$\text{X} = \text{Cl, Y} = \text{F}$	
				Ausb.	syn:anti	Ausb.	syn:anti	Ausb.	syn:anti
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	10	—	—	—	45	—
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	H	H	H	3	2,0:1	12	2,1:1	11	2,0:1
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	H	H	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	3	—	—	—	12	—
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	H	H	2	1,9:1	10	1,7:1	11	2,0:1
$-(\text{CH}_2)_4-$	H	H	H	6	2,3:1	28	2,4:1	21	2,2:1

* Priv.-Doz. Dr. M. Schlosser und Dipl.-Chem. G. Heinz
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße, und
Institut für experimentelle Krebsforschung
69 Heidelberg, Voßstraße 3

** Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

[1] Zwischen einem „freien“ Carben und dessen Lithium-salz Addukt („Carbenoid“) soll hier nicht unterschieden werden.

[2] Übersicht: W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press, New York 1964.

[3] C. L. Closs u. R. A. Moss, J. Amer. chem. Soc. 86, 4042 (1964); R. A. Moss u. R. Gerstl, Tetrahedron 22, 2637 (1966).

[4] Zusammenstellung: J. A. A. Ketelaar: Chemische Konstitution. Vieweg, Braunschweig 1946, S. 82.

[5] C. L. Closs u. J. J. Coyle, J. org. Chemistry 31, 2759 (1966).

[6] Fluorcarben tritt auch kurzlebig beim Zerfall einiger photochemisch oder radiochemisch angeregter Fluorhalogenmethane auf und lagert sich dann unselektiv an Olefine an (Y. N. Tang u. F. S. Rowland, J. Amer. chem. Soc. 89, 6420 (1967); T. Marolewski u. N. C. Yang, Chem. Commun. 1967, 1225).

[7] „Syn“ bezüglich der Stellung des Chloratoms in Chlor- und Chlorfluor-cyclopropanen und des Fluoratoms in Fluorcyclopropanen.

[8] Vgl. M. Schlosser u. K. F. Christmann, Liebigs Ann. Chem. 708, 12 (1967).

[9] Ähnliche Ergebnisse wurden mit Br_2CHCl statt CH_2Cl_2 und Br_2CClF statt CHCl_2F erzielt.