

# Synthese von *p*-Chinonen mit Thallium(III)-trifluoracetat<sup>[1]</sup>

Von A. McKillop, B. P. Swann, M. J. Zelesko und E. C. Taylor<sup>[\*]</sup>

4-tert.-Butylphenole lassen sich bekanntlich leicht durch Behandlung mit Nucleophilen in Gegenwart von Einelektronenoxidantien<sup>[2]</sup> in 4,4-disubstituierte Cyclohexadienone überführen, die durch säurekatalysierte Isobutylensabspaltung<sup>[3]</sup> 4-substituierte Phenole liefern. Wir berichten hier über eine nützliche Erweiterung dieser Reaktion, welche die direkte Synthese von 2,6-disubstituierten *p*-Chinonen gestattet.

Wir fanden, daß Thallium(III)-trifluoracetat<sup>[4]</sup> ein äußerst wirksames Oxidationsmittel bei der Synthese von *p*-Chinonen ist. Ein 2,6-disubstituiertes 4-tert.-Butylphenol (0.05 mol) wird 1–2 Std. mit einer Lösung von Thallium(III)-trifluoracetat (0.11 mol) in Trifluoressigsäure gerührt. Nach Abdestillieren der Trifluoressigsäure unter vermindertem Druck und Eingießen des Rückstandes in 50 ml Eiswasser kann das *p*-Chinon (5) durch Extraktion mit Chloroform, Trocknen der Extrakte und Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert werden (Beispiele s. Tabelle).

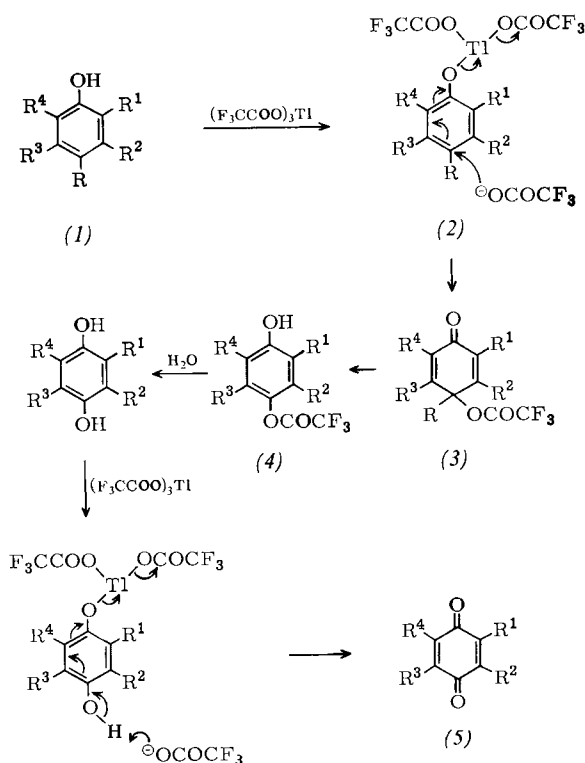


Tabelle. Beispiele für die Oxidation von Phenolen (1) mit Thallium(III)-trifluoracetat zu *p*-Chinonen (5).

R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Ausb. (%)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	73
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	Br	H	H	Br	57
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	Br	H	H	CH <sub>3</sub>	89
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	Br	CH <sub>3</sub>	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	70
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	88
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	62
Br	Br	H	H	Br	77
Br	Br	H	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	81
Cl	Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	82
J	J	H	H	J	62
CH <sub>3</sub> COO	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	97
OH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H	H	H	91
OH	CH <sub>3</sub>	H	H	H	77
OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	82
OH	Cl	Cl	Cl	Cl	73

Wir nehmen an, daß die Reaktion wie im Formelschema gezeigt abläuft [analoge Zwischenprodukte zu (2) bzw. (3) s. [5] bzw. [6]].

In der beschriebenen Art lassen sich auch solche 2,4,6-trisubstituierten Phenole zu *p*-Chinonen oxidieren, bei denen der Substituent an C-4 unter Mitnahme eines bindenden Elektronenpaares entfernt werden kann. Diese Reaktionen dauern 6–10 Std. bei Raumtemperatur (Beispiele s. Tabelle).

Außerdem können Hydrochinone in wenigen Minuten bei Raumtemperatur zu *p*-Chinonen oxidiert werden (Beispiele s. Tabelle).

Eingegangen am 7. November 1969 [Z 119]

[\*] Dr. A. McKillop und B. P. Swann

School of Chemical Sciences, University of East Anglia, Norwich (England)

Dr. M. J. Zelesko

McNeil Laboratories, Fort Washington, Pa. 19034 (USA)

Prof. Dr. E. C. Taylor

Department of Chemistry, Princeton University, Princeton, N. J. 08540 (USA)

[1] Thallium bei organischen Synthesen, 13. Mitteilung. — 12. Mitteilung: E. C. Taylor, F. Kienle u. A. McKillop, J. org. Chemistry, im Druck.

[2] E. Müller, A. Rieker u. A. Schick, Liebigs Ann. Chem. 673, 40 (1964), und frühere Arbeiten dieser Reihe; H.-D. Becker, J. org. Chemistry 29, 3068 (1964).

[3] T. Matsuura u. H. J. Cahnmann, J. Amer. chem. Soc. 82, 2055 (1960); A. Rieker u. G. Henes, Tetrahedron Letters 1968, 3775; A. Rieker u. N. Zeller, ibid. 1968, 4969.

[4] A. McKillop, J. S. Fowler, M. J. Zelesko, J. D. Hunt, E. C. Taylor u. G. McGillivray, Tetrahedron Letters 1969, 2423.

[5] R. Criegee, Angew. Chem. 70, 173 (1958); C. J. R. Adderley u. F. R. Hewgill, J. chem. Soc. (London) C 1968, 2770.

[6] E. Hecker u. R. Lattrell, Liebigs Ann. Chem. 662, 48 (1963).

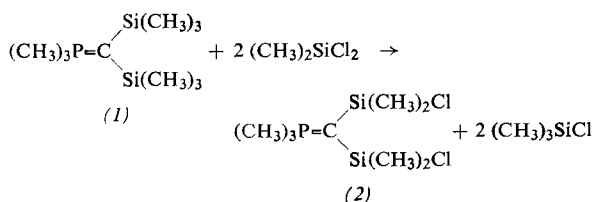
## Umsilylierung — ein neues Syntheseprinzip für silylierte Phosphor-ylide<sup>[1]</sup>

Von H. Schmidbaur und W. Malisch<sup>[\*]</sup>

Silylierte Phosphor-ylide mit reaktionsfähigen Substituenten am Si-Atom waren bisher nicht zugänglich, was vor allem die Möglichkeiten für die Synthese cyclischer Silylalkylenphosphorane<sup>[1]</sup> stark einschränkte.

Wir haben jetzt bei der Umsetzung von Halogensilanen mit zweifach silylsubstituierten Phosphor-yliden gefunden, daß sich Trialkylsilylgruppen am Ylid-C-Atom glatt gegen Halogensilylgruppen austauschen lassen. Solche „Umsilylierungen“ verlaufen in der Regel schon bei Raumtemperatur genügend rasch und ergeben in hoher Ausbeute reine Produkte; einziges Nebenprodukt ist das leicht abtrennbare Trialkylchlorosilan.

So kann man Bis(trimethylsilyl)methylen-trimethylphosphoran (1)<sup>[2,3]</sup> mit Dimethyldichlorsilan im Überschuß leicht in Bis(dimethyldichlorsilyl)methylen-trimethylphosphoran (2) überführen:

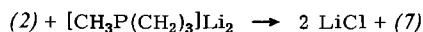
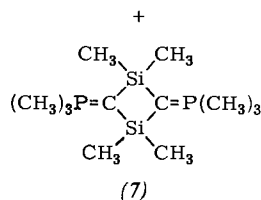
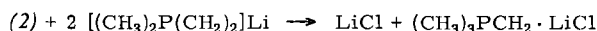


Entsprechend entsteht aus (1) mit Methyltrichlorsilan Bis(methyldichlorsilyl)methylen-trimethylphosphoran (3), mit Siliciumtetrachlorid Bis(trichlorsilyl)methylen-trimethylphosphoran (4).

Selbst gemischt halogen- und halogenalkylsubstituierte Silylgruppen lassen sich auf diese Weise an das Ylid-C-Atom bringen: aus  $\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  und (1) bildet sich  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}]_2$  (5).

Zuweilen sind bei den Umsilylierungsreaktionen Zwischenstufen nachweisbar, z. B. erhält man im Falle der Umsetzung von (1) mit  $\text{SiCl}_4$  bei äquimolarem Verhältnis der Reaktanden das unsymmetrisch silylierte Ylid (6) (Tabelle) als Hauptprodukt.

Von den Yliden (2)–(5) eröffnen sich nun neue Wege zu cyclischen Silylalkylenphosphoranen<sup>[1]</sup>: (2) reagiert mit metallisiertem Methyltrimethylphosphoran<sup>[4]</sup> direkt zum viergliedrigen Heterocyclus (7), der vor kurzem auf andere Weise erstmals dargestellt wurde<sup>[1]</sup>:



Diese Reaktionen zeigen besonders deutlich die Mobilität der Substituenten am zum Phosphoratom  $\alpha$ -ständigen Methylen-C-Atom<sup>[5,6]</sup>.

Aus (2) und  $\text{LiOSi}(\text{CH}_3)_3$  im Molverhältnis 1 : 2 wurde als erstes Siloxan mit Ylidfunktion die Verbindung (8) (Tabelle) dargestellt.

Tabelle 1. Eigenschaften der Ylide (2)–(8) [a].

	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)
(2) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$	30–31	80–81/0.1
(3) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$	47–48	90–92/0.1
(4) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$	122	113/0.1 [b]
(5) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}]_2$	–3 bis 0	[c]
(6) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ [d]	–	–
(7) $[(\text{CH}_3)_2\text{P}=\text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)]_2$	70–71	68/0.01 [b]
(8) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$	–6 bis –4	75.5/0.1
$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}]_2$	–	88/0.1

[a] Zusammensetzung und Struktur der neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung sowie NMR- und IR-Spektren gesichert. [b] Sublimiert; [c] nicht destillierbar; [d] NMR-spektroskopisch im Gemisch mit (4) nachgewiesen.

Die Ylide (1)–(8) reagieren nicht mit Trimethylchlorsilan. Trimethyljodsilan hingegen ergibt mit (1) Tris(trimethylsilyl)methyl-trimethylphosphonium-jodid als stabiles, farbloses Addukt. Das Kation dieses Salzes ist wegen seiner Isosteriebeziehung zu Tetrakis(trimethylsilyl)methan<sup>[7]</sup> von besonderem Interesse.

Eingegangen am 20. November 1969 [Z 124]

[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. W. Malisch  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] Die Organosiliciumchemie der Phosphor-ylide, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: H. Schmidbaur u. W. Malisch, Chem. Ber., im Druck.

[2] N. E. Miller, Inorg. Chem. 4, 1458 (1965); J. Amer. chem. Soc. 87, 390 (1965).

[3] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967).

[4] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 101, 3556 (1968).

[5] H. Schmidbaur u. W. Malisch, Chem. Ber. 102, 83 (1969); Angew. Chem. 81, 329 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 372 (1969).

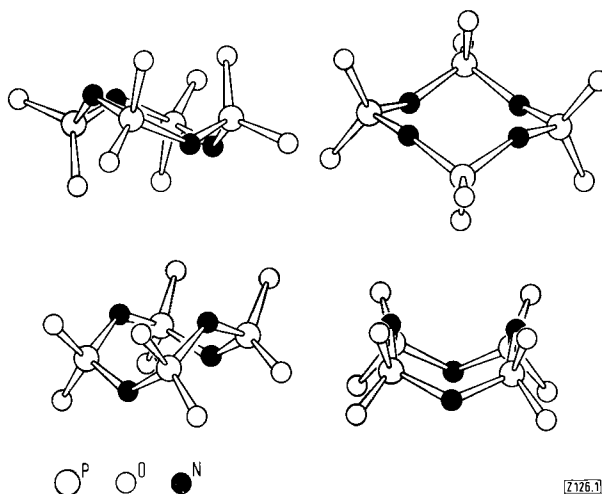
[6] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 101, 604 (1968).

[7] R. L. Merker u. M. J. Scott, J. organometallic Chem. 4, 98 (1965).

## Zur Konformationsisomerie des achthgliedrigen P–N-Rings in Oktaoxocyclotetraphosphazanaten

Von Dietrich Mootz und Bernhard Berking[\*]

Die von Steger und Lunkwitz<sup>[1]</sup> und unvollständiger auch von Griffith und Rutt<sup>[2]</sup> beschriebene, aus Schwingungsspektren abgeleitete Konformationsisomerie des P–N-Gerüsts in Alkalimetall-oktaoxocyclotetraphosphazanaten (Salzen der Tetrametaphosphorsäure) haben wir durch Röntgenstrukturanalysen an ausgewählten Beispielen,  $\text{K}_4[\text{PO}_2\text{NH}]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1) und  $\text{Cs}_4[\text{PO}_2\text{NH}]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2), geprüft. Die hierbei festgestellten Strukturen des Anions sind in ihrer Konformation und Symmetrie in der Abbildung wiedergegeben.



Die Punktgruppe des Anions in Kristallen von (1) bestimmten Steger und Lunkwitz<sup>[1]</sup> zu  $\text{C}_{2h}$ –2/m mit der Spiegelebene durch zwei gegenüberliegende Phosphoratome. Die daraus hervorgehende Sesselkonformation wird durch die Kristallstrukturanalyse bestätigt (s. Abb., links und rechts oben), wobei geringfügige Abweichungen der Atomlagen von  $\text{C}_{2h}$  (exakte Symmetrie nur  $\text{C}_i$ –I) nicht ins Gewicht fallen.

Aus den Kristallspektren von (2) schlossen Steger und Lunkwitz<sup>[1]</sup> auf  $\text{S}_4$ –4 als Punktgruppe des Anions. Hingegen ist das Ergebnis unserer Kristallstrukturanalyse die höhere exakte (raumgruppenbedingte) Symmetrie  $\text{D}_{2d}$ –42m mit den Spiegelebenen durch gegenüberliegende Stickstoffatome (s. Abb., links und rechts unten). Diese besondere Sattelkonformation wurde von Griffith und Rutt<sup>[2]</sup> für das Anion in wäßriger Lösung angegeben, während Steger und Lunkwitz<sup>[1]</sup> auch in diesem Fall nur die Symmetrie  $\text{S}_4$  fanden.

Mittelwerte der von uns bestimmten Bindungslängen und -winkel in den Anionen enthält die folgende Tabelle, in die zum Vergleich auch die entsprechenden Beträge aus einer Röntgenstrukturanalyse<sup>[3]</sup> des kristallinen Dihydrats der freien Tetrametaphosphorsäure  $\text{H}_4[\text{PO}_2\text{NH}]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3) (Molekülsymmetrie  $\text{S}_4$ , Wannenkonformation) aufgenommen sind:

	(1)	(2)	(3)
d (Å)			
P–O	1.500	1.498	1.501
P–N	1.673	1.676	1.661
$\angle$ (°)			
O–P–O	117.8	117.7	116.1
O–P–N	107.9	107.5	108.3
N–P–N	108.1	106.9	107.4
P–N–P	131.9	128.9	125.6

In beiden untersuchten Salzen besteht ein komplexes System von Wasserstoffbrücken: Während in (1) sowohl Anion-Wasser-Brücken ( $\text{NH}\cdots\text{O}$  und  $\text{O}\cdots\text{HO}$ ) als auch Anion-Anion-Brücken ( $\text{NH}\cdots\text{O}$ ) zur Vernetzung der Struktur beitragen, fehlen in (2) die letztgenannten wegen des höheren Wassergehaltes. Die Koordination der Kationen durch Sauerstoffatome ist sechsfach in (1) (ein Oktaeder und ein