

Das Azetin (*6a*) ist im Gegensatz zu den Azabicyclobutanen nicht sehr säureempfindlich. Obwohl (*6a*) nicht völlig luftbeständig ist, ließ es sich in 80-proz. Ausbeute nach 40 Std. Röhren bei 25 °C in HCl-gesättigtem wasserfreiem Äther wiedergewinnen. In 10-proz. Salzsäure entstand 3-Chlor-*cis*-4-methyl-3-phenyl-2-azetidinon (*7*) [IR (CCl₄): $\bar{\nu}$ = 1770 cm⁻¹ (C=O); NMR (CDCl₃): τ = 2.6 (5-Phenyl-H + 1 N-H/m), 5.81 (1 C-H/q), J = 6.4 Hz, 9.11 (3-Methyl-H/d), J = 6.4 Hz]. Die Struktur eines isomeren 3-Azetidinons wurde durch das Massenspektrum von (*7*) ausgeschlossen. Durch NaOCH₃ wird das Chlorazetin (*6a*) langsam in den Äther (*6b*) umgewandelt.

Eingegangen am 6. Mai 1970,
in veränderter Form am 17. Juli 1970 [Z 235]

[*] Prof. Dr. A. Hassner, Dr. J. O. Currie jr.,
Dr. A. S. Steinfeld und Dr. R. F. Atkinson
Department of Chemistry, University of Colorado
Boulder, Colorado 80302 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem National Cancer Institute, U.S. Public Health Service, unterstützt.

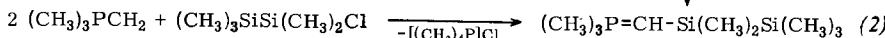
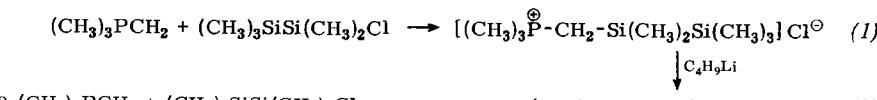
- [1] A. Hassner u. F. W. Fowler, J. Amer. chem. Soc. 90, 2869, 2875 (1969).
- [2] G. Pifferi, P. Consonni, G. Pelizza u. E. Testa, J. heterocyclic Chem. 4, 619 (1967).
- [3] D. Borman, Liebigs Ann. Chem. 725, 124 (1969).
- [4] Das Azirin (*1*) wurde durch Pyrolyse in siedendem Benzol aus 1-Azido-2-phenyl-1-propen [*5*] dargestellt.
- [5] A. Hassner u. F. W. Fowler, J. org. Chemistry 33, 2686 (1968).
- [6] D. Seifert, J. M. Burlitch, R. J. Menasz, J. Y.-P. Mui, H. D. Simmons jr., A. J. H. Treiber u. S. R. Dowd, J. Amer. chem. Soc. 87, 4259 (1965).
- [7] A. G. Hortman u. D. A. Robertson, J. Amer. chem. Soc. 89, 5974 (1967).

Die Si–Si-Gruppe als Struktureinheit in offenkettigen und cyclischen Phosphor-yliden^[1]

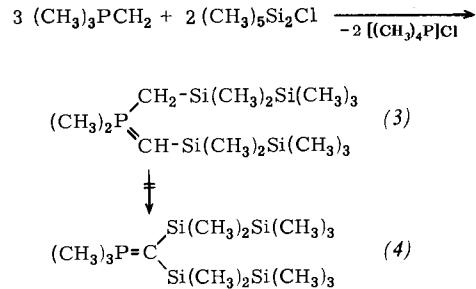
Von Hubert Schmidbaur und Wolfgang Vornberger^[*]

Bekanntlich werden verschiedenartige Ylidfunktionen durch Silylgruppen beträchtlich stabilisiert. Erklärungsmöglichkeiten für diesen „Siliciumeffekt“ wurden diskutiert^[1, 2]. Da allgemein beim Übergang vom einfachen Silylrest zu Struktureinheiten mit einer Kette von Siliciumatomen häufig stark veränderte Verhältnisse anzutreffen sind, die in der Ausbildung eines (d–d)π-Systems ihre Ursache haben können^[3], haben wir jetzt auch alkyldisilanylsubstituierte Ylide untersucht.

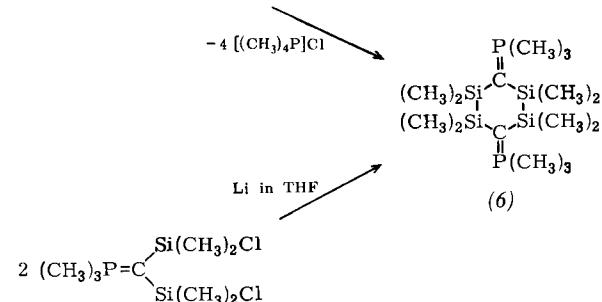
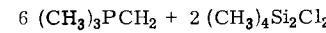
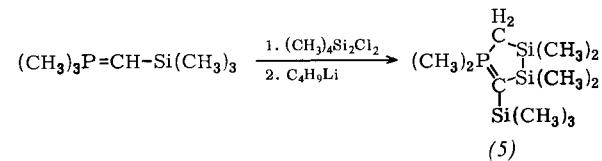
Die Einführung einer ersten Pentamethyldisilanylgruppierung gelingt leicht: Sowohl durch Dehydrohalogenierung des korrespondierenden Phosphoniumsalzes (*1*) mit Butyllithium als auch durch direkte Umylidierung *in situ* kann Pentamethyl-disilanyl-methylen-trimethylphosphoran (*2*) glatt erhalten werden.



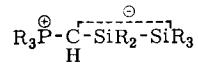
Die Deprotonierung an der Methylenbrücke des Phosphoniumsalzes beweist eine Stabilisierung der Ylidfunktion durch den (CH₃)₅Si₂-Substituenten, vergleichbar der Wirkung einer (CH₃)₃Si-Gruppe. Während jedoch im Falle der (CH₃)₃Si-Gruppe auch die zweite Silylierung am ylidischen C-Atom erfolgt und dort zu einer weiteren Stabilisierung beiträgt, tritt die zweite Disilanylgruppe immer in eine Seitenkette des Ylids ein, so daß Produkte vom Typ (*3*) entstehen. (*3*) kann weder thermisch noch katalytisch in das Isomere (*4*) umgelagert werden^[4]. Wir führen diese Anomalie auf einen sterischen Effekt der β-ständigen Silylgruppen zurück.



Dies geht vor allem auch aus der hohen Bildungstendenz ringförmiger Ylide hervor, in denen die abstoßende Wechselwirkung der Substituenten durch Verknüpfung aufgehoben ist:



Die Stabilisierung von ylidischen Zentren durch Si–Si-Ketten kann mit der Delokalisierung der Carbanionladung in die leeren Orbitale der Siliciumatome nach p → (d–d)π erklärt werden. Die in den ¹H-NMR-Spektren auffallende verstärkte Abschirmung der β-Methylsilylprotonen in (*2*), die sogar jene der α-Methylsilylprotonen übertrifft, spricht für die Richtigkeit dieser Annahme:



Experimentelles:

10 mmol-Ansätze liefern (*1*) mit 80 % Ausbeute: Fp > 300 °C; ¹H-NMR (CHCl₃): δCH₃P – 134 Hz, d, J(H₃CP) 13.9; δCH₂ – 119 Hz, d, J(H₂CP) 19.0; δCH₃Si₂ – 23 Hz, s; δCH₃Si₂ – 13 Hz, s; Int. 9:2:6:9. – Dessen Umsetzung mit C₄H₉Li ergibt das Ylid (*2*), Ausb. wie bei der *in-situ*-Umylidierung > 50 %: Fp – 10 °C, Kp 35 °C/0.1 Torr; ¹H-NMR (rein): δCH₃P – 75 Hz, d, J(H₃CP) 12.1; δCH₂ + 57.5 Hz, d, J(HCP) 6.5; δCH₃Si₂ + 6 Hz, s; δCH₃Si₂ + 8 Hz, s; Int. 9:1:6:9.

(*3*) entsteht aus 52 mmol (CH₃)₃PCH₂ und 35 mmol (CH₃)₅Si₂Cl als farblose, nicht destillierbare Flüssigkeit (Ausb. 61 %); ¹H-NMR: δCH₃P – 34 Hz, d, J(H₃CP) 12.0; δCH₂ – 17 Hz, d, J(H₂CP) 15.5; δCH₂ + 65 Hz, d, J(HCP) 6.5; δCH₃Si₂CH₂ + 15 Hz, s; δCH₃Si₂CH₂ + 11 Hz, s; δCH₃Si₂CH₂ + 26 Hz, s; δCH₃SiCH₂ + 20.5 Hz, s; Int. 6:2:1:9:6:9:6. – Das aus 77 mmol (CH₃)₃PCH₂Si(CH₃)₃ und 39 mmol (CH₃)₄Si₂Cl₂ gebildete Salz ergibt mit 65 mmol C₄H₉Li 20 % Ausb. an (*5*): Kp 65 °C/0.1 Torr; ¹H-NMR (rein): δCH₃P – 75 Hz, d, J(H₃CP) 11.5; δCH₂ – 54 Hz, d, J(H₂CP) 12.5; δ(CH₃)₃Si + 1.5, s; δ(CH₃)₂SiCH₂ – 5.5 Hz, s; δ(CH₃)₂SiC

—2 Hz, s; Int. 6:2:9:6:6. Die Umsetzung von 55 mmol $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ mit 14 mmol $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ in Äther ergibt nach Filtration, Destillation und Resublimation 17% (6): Fp 126—128 °C, Subl. 138 °C/0.1 Torr. 30% (6) entstehen aus 20 mmol $(\text{CH}_3)_3\text{PC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ [5] und 300 mmol feinzerriebenem Lithium in THF (40 Stdn., Rückfluß): $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ —25.5 Hz, d, $J(\text{HCP})$ 11.5; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ +9 Hz, s; Int. 3:4 [6].

Eingegangen am 9. Juni 1970 [Z 245]

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

[1] Die Organosiliciumchemie der Phosphor-ylide, 11. Mitteilung. — 10. Mitteilung: H. Schmidbaur u. W. Malisch, Chem. Ber., im Druck; s. auch dort zit. Lit.

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

[3] C. G. Pitt, J. Amer. chem. Soc. 91, 6613 (1969).

[4] Vgl. dazu: H. Schmidbaur u. W. Malisch, Chem. Ber. 102, 83 (1969).

[5] H. Schmidbaur u. W. Malisch, Angew. Chem. 82, 84 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 77 (1970).

[6] Alle NMR-Daten für 60 MHz, 35 °C; negative Vorzeichen für niedrigere Feldstärken gegen TMS als externer Standard. Die Identität der neuen Verbindungen wird durch die Ergebnisse der Elementaranalyse sowie der Molekulargewichtsbestimmung (nicht (1)) bestätigt.

MINDO/2-Modell von in Kohlenstoff-Dampf existierenden Spezies^[1]

Von Michael J. S. Dewar, Edwin Haselbach und Muthanna Shanshal^[*]

Art und Eigenschaften der in der Gasphase vorkommenden Kohlenstoffspezies finden zunehmend Interesse. Wir haben für drei davon, nämlich C_2 , C_3 und C_5 , Modellrechnungen aufgrund einer kürzlich entwickelten semiempirischen SCF-MO-Methode (MINDO/2^[3]) durchgeführt, welche schon die geometrischen Parameter und Bildungsenergien verschiedenartiger Kohlenstoffverbindungen befriedigend wiederzugeben vermochte. In seiner gegenwärtigen Form eignet sich das Verfahren jedoch nicht zur Anwendung auf Triplett-Zustände; C_4 blieb deshalb unberücksichtigt. Bei Variation der möglichen Geometrie der untersuchten Spezies bestimmten wir die Gleichgewichtsparameter durch parabolische Interpolation.

Danach sollten sowohl C_3 als auch C_5 linear sein. Die C—C-Valenzkraftkonstanten wurden unter Minimierung der Gesamtenergie bezüglich der Bindungslängen erhalten. In der Tabelle sind den berechneten Werten Ergebnisse experimenteller Untersuchungen gegenübergestellt; während die Struktur von C_5 noch unbekannt ist, wurde C_3 — wie auch aus der Rechnung hervorgeht — als linear gefunden.

	Bildungsenergie (kcal/mol)		Bindungslänge (Å)		Valenzkraftkonstante (dyn/cm·10 ⁻⁵)	
	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.
C_2	167.5	183 ± 10 [4]	1.160	1.24 [5]	15.2	12.17 [5]
C_3	226.5	200 ± 10 [4]	1.275	1.280 [6]	9.54	10.3 [6]
C_5	273.0	240 ± 58 [7]	1.260 (terminal) 1.305 (zentral)	9.72 10.55	—	—

Die berechneten und gemessenen Bildungsenergien stimmen in Anbetracht der Unzuverlässigkeit der experimentellen Werte^[8] zufriedenstellend überein. Besonders gut ist die Übereinstimmung der Resultate von Rechnung und Experiment für die Bindungslänge und Valenzkraftkonstante von C_3 ; die noch akzeptablen Unterschiede im Falle C_2 sind insofern folgerichtig, daß einer zu geringen Bindungslänge eine zu große Kraftkonstante entsprechen sollte.

Da alle diese Kohlenstoffspezies unvollständig besetzte Valenzorbitale haben, können sie als „Elektronenmangelverbindungen“ angesehen werden. Offenbar läßt sich der Anwendungsbereich des MINDO/2-Verfahrens auf solche Systeme sowie ihre Reaktionen erweitern^[9].

Eingegangen am 5. Juni 1970 [Z 246]

[*] Prof. Dr. M. J. S. Dewar, Dr. E. Haselbach [2] und Dr. M. Shanshal [2] [**]
Department of Chemistry, University of Texas
Austin, Texas 78712 (USA)

[**] Neue Adresse:
Institut für Theoretische Physikalische Chemie
der Universität
7 Stuttgart-N, Relenbergstraße 32

[1] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research, Grant No. AF-AFOSR-1059-67, unterstützt.

[2] Robert A. Welch Postdoctoral Fellow.

[3] M. J. S. Dewar u. E. Haselbach, J. Amer. Chem. Soc. 92, 590 (1970).

[4] W. A. Chupka u. M. G. Inghram, J. Phys. Chem. 59, 100 (1955).

[5] G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure — Bd. 1, Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand, Princeton 1950, S. 513. Die Kraftkonstante wurde aus $\nu_0 = 1855.63$ cm⁻¹ für den $a^1\Sigma^+$ -Grundzustand berechnet.

[6] G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure — Bd. 3, Electronic Structure of Polyatomic Molecules. Van Nostrand, Princeton 1966, S. 591. Die Kraftkonstante wurde aus $\nu_0 = 1230$ cm⁻¹ berechnet; vgl. W. Weltner jr. u. D. McLeod, J. Chem. Phys. 40, 1305 (1964).

[7] J. Drowart, R. P. Burns, G. DeMaria u. M. G. Inghram, J. Chem. Phys. 31, 1131 (1959).

[8] D. M. Kern, J. Chem. Educ. 33, 272 (1956).

[9] M. J. S. Dewar, E. Haselbach u. M. Shanshal, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3505 (1970).

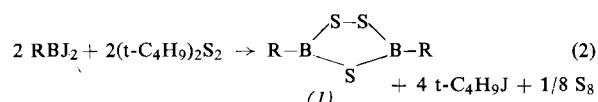
Spaltung einer Kohlenstoff-Schwefel-Bindung durch Organodihalogenborane

Von Max Schmidt und Falk R. Rittig^[*]

Mit Jodboranen setzen sich Disulfane unter Bildung von Jod und Spaltung der Schwefel-Schwefel-Bindung in einer Redox-Reaktion zu den entsprechenden Thioboranen um^[1], z. B.:



Wir fanden jetzt, daß Di-tert.-butyldisulfan mit Organodijodboranen anders reagiert: Es entstehen in einer Substitutionsreaktion unter C—S-Spaltung 3,5-Diorgano-1,2,4,3,5-trithia-diborolane (1), tert.-Butyljodid und Schwefel.



Bei dieser neuen Darstellung des fünfgliedrigen Bor-Schwefel-Rings werden die Reaktanden bei Raumtemperatur z. B. in Hexan vereinigt, nach mehrstündigem Röhren die flüchtigen Komponenten des Gemisches abgezogen und der kristalline Rückstand umkristallisiert.

Bei solchen im Gegensatz zu den sonstigen Redox-Reaktionen mit Jodboranen nicht merklich exothermen Umsetzungen ist — besonders beim Zutropfen des Disulfans zum Jodboran — Jodbildung zu beobachten, die eine Redox-Reaktion des entstehenden Schwefels mit unverbrauchtem Jodboran anzeigt^[2]:



Auch mit der schwächeren Lewis-Säure Phenyldichlorboran ist eine analoge Umsetzung grundsätzlich möglich, allerdings nur bei höherer Temperatur.