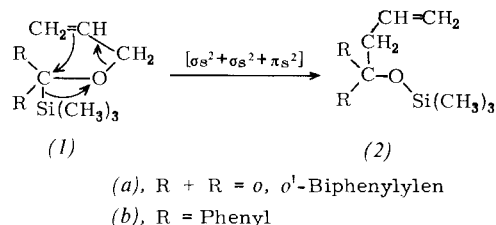


Umlagerung von (Trimethylsilyl)methyl-Allyl-Äthern, eine dyotrope Reaktion? [**]

Von Manfred T. Reetz[*]

Dyotrope Umlagerungen wurden als pericyclische Vorgänge definiert, bei denen zwei σ -Bindungen ihre Positionen vertauschen^[1]. Zur Prüfung der Frage, ob solche Prozesse realisierbar sind, wurden Allyläther vom Typ (1) synthetisiert^[2], die als wanderungsfähige Gruppen einen Silyl- und einen Allyl-Rest enthalten. Für die Wahl der Gruppen war ausschlaggebend, daß die Umlagerung des Substrats aufgrund der Orbitalsymmetrie^[3] thermisch erlaubt sein sollte^[4].



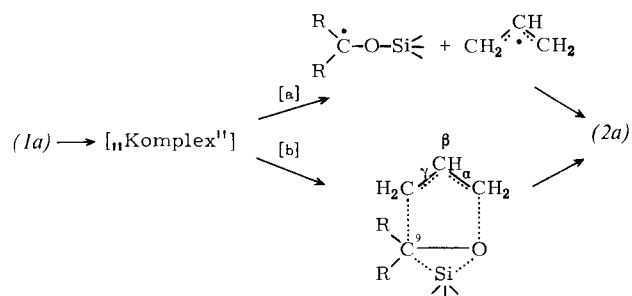
Beim Erhitzen von (1) in inerten Lösungsmitteln auf 160 bis 200°C bilden sich tatsächlich Silyläther (2)^[5] (Ausbeute (2a): 98%; (2b): 97%).

Trotz Abwesenheit nennenswerter Mengen an Nebenprodukten, vollzieht sich diese Umlagerung jedoch nicht nach einem einheitlichen Mechanismus, denn die Umlagerung von (1a) (α, α -D₂) führte zu (2a) unter nur 80% Allylumkehr. Aufschluß über die Entstehung des „falschen“ Isomers ergaben Kreuzungsversuche, wonach die Silylgruppen zwar zu 100%, die Allylgruppen aber nur zu 72% intramolekular wandern. – Bei der Thermolyse in Gegenwart eines Radikalfängers (Benzochinon) hingegen entsteht (2a) in ca. 60% Ausbeute, jedoch streng intramolekular mit über 97% Allylumkehr^[6].

Die Umlagerung von (1a) folgt in Abwesenheit von Radikalfängern einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung und ist nur geringfügig von der Polarität des Lösungsmittels abhängig: $k_{rel} = 1.0$ (Dekalin): 1.2 (Benzol): 2.8 (o-Dichlorbenzol): 5.1 (Propylencarbonat). Daher scheiden Ionen sowie Zwitterionen als mögliche Zwischenstufen aus. Die Aktivierungsparameter

(gemessen in Benzol) betragen $E_a = 32.3 \pm 0.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 31.4 \pm 0.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -8.9 \pm 0.8 \text{ kcal} \cdot \text{grad}^{-1}$. Der sekundäre kinetische Deuterium-Isotopeneffekt (160°C, Benzol), gemessen an (1a) (α, α -D₂), von $k_H/k_D = 1.05 \pm 0.03$ zeigt, daß im Übergangszustand die Allyl-C—O-Bindung nur leicht gestreckt sein kann. Der entsprechende Effekt, gemessen an (1a) (γ, γ -D₂), von $k_H/k_D = 1.00 \pm 0.03$ schließt ebenso eine ausgeprägte Bindungsverknüpfung zwischen γ -Allyl-C-Atom und Fluorenyl-C⁹-Atom im Übergangszustand aus.

Obwohl diese Befunde noch keinen endgültigen Schluß auf den Mechanismus zulassen, erscheint doch deutlich, daß bei der Umlagerung die Silyl- der Allylgruppen-Wanderung weit voraussieht. Denkbar ist die geschwindigkeitsbestimmende Bildung eines kurzlebigen Komplexes, in dem die Silylgruppe an das O-Atom koordiniert ist, und der sich dann rasch in Radikale zersetzt^[7] (Weg [a]) oder intramolekular konzertiert umlagert (Weg [b]).



Eingegangen am 11. Dezember 1973 [Z 5]

[1] M. T. Reetz, Angew. Chem. 84, 161, 163 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 129, 131 (1972).

[2] Aus den entsprechenden (Brom)methyl-silanen durch Umsetzung mit Allylalkohol in Gegenwart von Silbersulfat.

[3] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

[4] Diese Betrachtung berücksichtigt nur die Orbitale des σ - und π -Gerüsts, die d-Orbitale des Siliciums sowie die n-Orbitale des Sauerstoffs werden nicht einbezogen. Zur Rolle von d- und n-Orbitalen bei dyotropen Umlagerungen vgl.: M. T. Reetz, Tetrahedron 29, 2189 (1973).

[5] Die Struktur von (2) wurde spektroskopisch, analytisch und durch unabhängige Synthesen gesichert.

[6] Molverhältnis Benzochinon: (1a) = 0.4:1 (in Benzol). Auch bei einer 10fachen Steigerung der Benzochinon-Konzentration blieb die Ausbeute an (2a) bei 60%.

[7] Weg [a] bedeutet eine Homolyse unter Nachbargruppenbeteiligung. Dieser seltene Reaktionstyp wird gegenwärtig an (1) entsprechenden Benzyläthern näher untersucht.

[*] Dr. M. T. Reetz
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

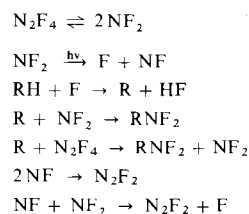
RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Mit der Photodifluoraminierung und Reaktionen von Fluoratomen befassen sich C. L. Bumgardner und E. L. Lawton. Tetrafluorhydrazin, N₂F₄, setzt sich mit niederen Alkanen RH

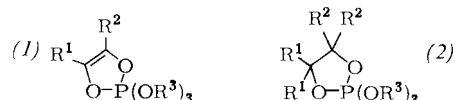
bei Bestrahlung unter Austausch eines H-Atoms gegen die NF₂-Gruppe um:



Aus Methan erhält man außer CH_3NF_2 auch HCN , das sich durch unimolekulare HF -Eliminierung bildet. An Alkene, z. B. Propylen, kann außer NF_2 auch F addiert werden. In diesem System wurde auch eine unimolekulare CH_3 -Eliminierung beobachtet. Bei der Photodifluoraminierung vom Propin und Allen treten Umlagerungen ein. Nitrile reagieren wie Alkine. [Photodifluoraminierung und Atomic Fluorine Reactions. Accounts Chem. Res. 7, 14–20 (1974); 33 Zitate]

[Rd 697 –L]

Struktur, Synthesen und Reaktionen von Oxyphosphoranen bespricht zusammenfassend *F. Ramirez*. Oxyphosphorane sind Verbindungen mit koordinativ 5-wertigem Phosphor, der mit mindestens einem Sauerstoffatom verbunden ist: $(\text{RO})_{5-n}\text{PX}_n$, $n=0-4$. Ihre synthetische Verwendbarkeit wurde während des letzten Jahrzehnts erkannt. Fünfgliedrige cyclische Oxyphosphorane sind stabil. – Die Übersicht erstreckt sich besonders auf fünfgliedrige Systeme mit zwei endocyclischen O-Atomen und mit einer oder ohne Doppelbindung, speziell auf das chemische Verhalten von 2,2,2-Trialkoxy-1,3,2 λ^5 -dioxaphospholen (1) und -phospholanen (2). Daneben werden



kurz weitere cyclische Oxyphosphorane besprochen, z. B. 2,2,2-Trialkoxy-1,2 λ^5 -oxaphospholene und - Δ^4 -1,4,2 λ^5 -oxazaphospholene. Die Synthese von (1) und (2) aus Trialkylphosphiten und Carbonylverbindungen wird eingehend behandelt; präparative Beispiele sind angegeben. [Synthesen via Oxyphosphoranes. Synthesis 1974, 90–113; 108 Zitate]

[Rd 700 –M]

Fortschritte der Lithiumchemie im Jahre 1972 bespricht *W. H. Glaze*. Nach einem Überblick über Struktur- und Bindungsfragen, Kinetik und Reaktionsmechanismen werden Lithium-Carbenoide und halogensubstituierte Organolithium-Verbindungen behandelt. Anschließend folgen Lithierungsreaktionen ($\text{H} \rightarrow \text{Li}$ -Austausch). Eine Reihe interessanter Arbeiten umfaßt die Verwendung von Li-Verbindungen als Polymerisationsinitiatoren, ferner zur Nachbehandlung von Polymeren zwecks Modifizierung. Additionsreaktionen von Li-Verbindungen an Carbonylverbindungen, Olefine und ähnliche Substrate sowie Umsetzungen mit Heterocyclen und Reaktionen mit Organometallverbindungen beschließen den Überblick. [Lithium. Annual Survey Covering the Year 1972. J. Organometal. Chem. 68, 1–67 (1974); 233 Zitate]

[Rd 705 –M]

NEUE BÜCHER

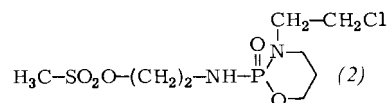
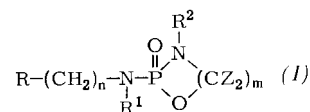
Einführung in die Physik. Von *R. Fleischmann*. Verlag Chemie GmbH – Physik Verlag, Weinheim/Bergstr. 1973. 1. Aufl., XVIII, 677 S., 436 Abb., 60 Tab., geb. DM 65.—.

Dieses aus Vorlesungen entstandene Buch zeichnet sich dadurch aus, daß es ähnlich wie das Lehrbuch von *Pohl* anhand kurz beschriebener Versuche die wesentlichen physikalischen Begriffe einführt und erklärt. Es wird dabei Wert darauf gelegt, Größen, die begrifflich auseinanderzuhalten sind – wie z. B. die träge und die schwere Masse – sauber voneinander zu trennen. Durch diese und ähnliche didaktische Maßnahmen

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Ester (1) aus Alkansulfonsäuren und 1,3,2-oxazaphosphacyclischen Alkoholen wirken immunsuppressiv bei guter Verträglichkeit. Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt

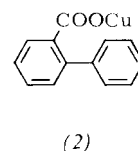
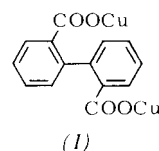


R = Halogen, Nieder-Alkansulfonyloxy; R^1, R^2 = H, Alkyl($\text{C}_1 - \text{C}_4$), Halogenalkyl, Nieder-Alkansulfonyloxy; Z = H, Alkyl($\text{C}_1 - \text{C}_4$); n, m = 2, 3

werden. Eine bevorzugte Verbindung ist (2). [DOS 2 107 936; Asta-Werke AG, Brackwede]

[PR 158 –K]

Bei einem neuen Verfahren zur Herstellung von Diphensäure und 2-Phenylbenzoesäure, bei dem man keine aus Kohleenteer gewonnenen Ausgangsstoffe benötigt, erhitzt man leicht zugängliches Kupfer(I)-phthalat in einem Lösungsmittel (wie Chinolin, Pyridin, Alkylpyridin) auf 110 bis 200 °C, wonach die Kupfer(I)-salze (1) bzw. (2) abgetrennt und die freien



Säuren isoliert werden. Das Verhältnis von (1) zu (2) in der Reaktionsmischung kann mit Hilfe der Reaktionstemperatur eingestellt werden, wobei höhere Temperaturen einen größeren Anteil an (2) ergeben. [DOS 2 214 690; Aktiebolaget Bofors, Bofors (Schweden)]

[PR 169 –U]