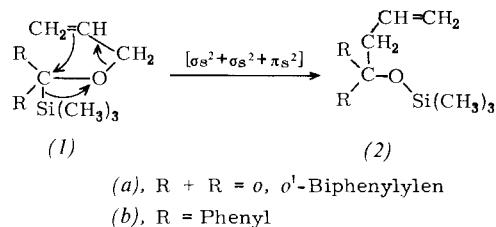


Umlagerung von (Trimethylsilyl)methyl-Allyl-Äthern, eine dyotrope Reaktion? [**]

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) ($\alpha,\alpha\text{-D}_2$) führt 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].

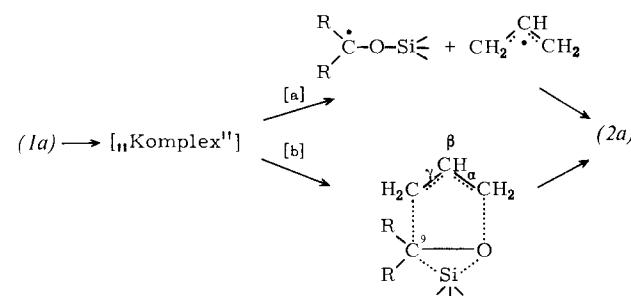
Die Umlagerung von (1a) folgt in Abwesenheit von Radikalfängern einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung und ist nur geringfügig von der Polarität des Lösungsmittels abhängig: $k_{\text{rel}} = 1.0$ (Dekalin): 1.2 (Benzol): 2.8 (*o*-Dichlorbenzol): 5.1 (Propylenkarbonat). Daher scheiden Ionen sowie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

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

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

(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) ($\alpha,\alpha\text{-D}_2$), von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.05 \pm 0.03$ zeigt, daß im Übergangszustand die Allyl-C—O-Bindung nur leicht gestreckt sein kann. Der entsprechende Effekt, gemessen an (1a) ($\gamma,\gamma\text{-D}_2$), von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.00 \pm 0.03$ schließt ebenso eine ausgeprägte Bindungsverknüpfung zwischen γ -Allyl-C-Atom und Fluoren-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 vorausgeht. 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.

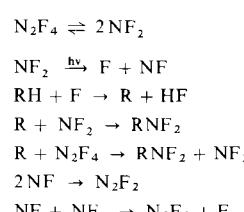
RUNDSCHEAUF

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Mit der Photodifluoraminierung und Reaktionen von Fluoratenmen befassen sich C. L. Bumgardner und E. L. Lawton. Tetrafluorhydrazin, N_2F_4 , setzt sich mit niederen Alkanen RH

bei Bestrahlung unter Austausch eines H-Atoms gegen die NF_2 -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. [Photodifluoramination and Atomic Fluorine Reactions. Accounts Chem. Res. 7, 14–20 (1974); 33 Zitate]

[Rd 697 –L]

Struktur, Synthesen und Reaktionen von Oxyphosphoränen 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 -diophospholen (1) und -phospholalen (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. [Syntheses via Oxyphosphoranes. Synthesis 1974, 90–113; 108 Zitate]

[Rd 700 –M]

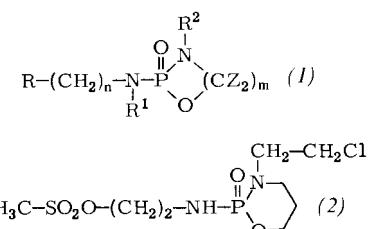
Fortschritte der Lithiumchemie im Jahre 1972 bespricht *W. H. Glaze*. Nach einem Überblick über Struktur- und Bindungsfragen, Kinetik und Reaktionsmechanismen werden Lithium-Carbenoide und halogensubstituierte Organolithium-Verbindungen behandelt. Anschließend folgen Lithierungreaktionen ($\text{H} \rightarrow \text{Li}$ -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]

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

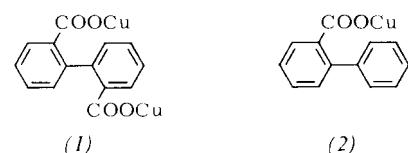


$\text{R} = \text{Halogen, Nieder-Alkansulfonyloxy; R}^1, \text{R}^2 = \text{H, Alkyl(C}_1-\text{C}_4\text{), Halogen-alkyl, Nieder-Alkansulfonyloxy; Z} = \text{H, Alkyl(C}_1-\text{C}_4\text{); n, m} = 2, 3$

werden. Eine bevorzugte Verbindung ist (2). [DOS 2107936; Asta-Werke AG, Brackwede]

[PR 158 –K]

Bei einem neuen Verfahren zur Herstellung von Diphenäsäure und 2-Phenylbenzoësäure, bei dem man keine aus Kohlenteer 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 2214690; Aktiebolaget Bofors, Bofors (Schweden)]

[PR 169 –U]

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

kann das vom Autor angestrebte Ziel erreicht werden, den Anfänger, an den sich das Buch in erster Linie wendet, vor üblichen Fehlern möglichst zu bewahren.

Hervorgehoben werden sollen an dieser Stelle die konsequenten Hinweise auf die zu benutzenden Dimensionen und die Einheiten, die in einem gesonderten Abschnitt am Ende des Buches zusammengestellt sind. Hier finden sich auch sehr nützliche Tabellen für die Umrechnung von Einheiten, für die Umrechnung auf bewegte Bezugssysteme nach der Relativitätstheorie, für die mathematische Verwendung der Skalare, der Vektoren und Tensoren usw.