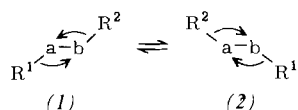


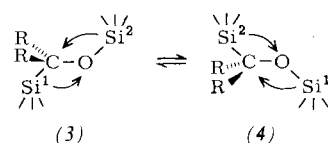
Dyotrope Umlagerung von (Silyl)methyl-Silyl-Äthern^{[1]**}

Von Manfred T. Reetz, Miroslav Kliment und Michael Plachky^[*]

Dyotrope Umlagerungen des Typs (1) \rightleftharpoons (2) sind thermisch verbotene pericyclische [$\sigma_{2s} + \sigma_{2s}$]-Prozesse^[2]. Besitzen jedoch die wandernden Gruppen tiefliegende leere Orbitale der richtigen Symmetrie, so kann die von der Orbitalasymmetrie erzwungene Einschränkung aufgehoben werden^[3].



Dies zu prüfen, synthetisierten wir Verbindungen vom Typ (3)^[4] – in der Erwartung, daß die über leere d-Orbitale verfügbenden Silylgruppen bei der Thermolyse ihre Plätze vertauschen.



(a): R = R + R = Biphenyl-2, 2'-ylen

Si¹ = Trimethylsilyl

Si² = [D₉]-Trimethylsilyl

(b): R + R = Biphenyl-2, 2'-ylen

Si¹ = Trimethylsilyl

Si² = Dimethylphenylsilyl

Erhitzt man (3) in inerten Lösungsmitteln (z. B. Benzol) auf 140 bis 175°C, so entstehen tatsächlich die Umlagerungsprodukte (4), wobei sich ein Gleichgewicht einstellt: (3a):(4a) = 1.0 (164°C); (3b):(4b) = 0.9 (164°C). Die Thermolyse der auf unabhängigem Weg dargestellten Verbindungen (4)^[4] führt zu demselben Gleichgewicht. Nebenprodukte treten nicht auf.

Aufschluß über den Mechanismus ergaben folgende Befunde:

1. Kreuzungsversuche beweisen, daß die Umlagerung streng intramolekular verläuft!

2. Die Umlagerungsgeschwindigkeit ist nur geringfügig von der Polarität des Lösungsmittels abhängig: k_{rel} von (3b) \rightarrow (4b) wie 1.0 (Benzol): 1.8 (*o*-Dichlorbenzol): 3.5 (Propylencarbonat).

3. Die Aktivierungsparameter von (3b) \rightarrow (4b), gemessen in Benzol, betragen: $E_a = 31.1 \pm 0.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = 30.3 \pm 0.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -8.6 \pm 0.8 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$.

4. Stereochemische Untersuchungen zeigen, daß eine chirale Silylgruppe^[5] mit >95% Retention der Konfiguration vom C- zum O-Atom wandert. Das Gleiche gilt für die Rückreaktion vom O- zum C-Atom.

Diese Befunde sprechen gegen das Auftreten von Ionen, Zwitterionen oder Radikalen. Sie sind mit einem dyotropen Mechanismus, bei dem sich beide Silylgruppen auf Wanderung befinden, in Einklang. Ob dabei ein symmetrischer Übergangszustand durchlaufen wird, oder ob die eine Silylgruppe der anderen vorausseilt, geht aus den vorliegenden Ergebnissen

[*] Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Ing. M. Kliment und M. Plachky
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

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

nicht hervor. Die Feststellung, daß die verwandte Umlagerung von (Silyl)methyl-allyl-äthern^[1], bei der eine Silyl- und eine Allylgruppe wandern, ähnliche Aktivierungsparameter hat, kann jedoch als Hinweis für einen asymmetrischen Übergangszustand gewertet werden. In jedem Fall bewirkt die Silylgruppen-Wanderung das Umlappen der Substituenten am stationären C-Atom nach Art der Walden-Umkehrung – eine Erwartung, die gegenwärtig geprüft wird^[6].

Eingegangen am 19. Juli 1974 [Z 107]

[1] Dyotrope Umlagerungen, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: M. T. Reetz, Angew. Chem. 86, 416 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 402 (1974).

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

[3] M. T. Reetz, Tetrahedron 29, 2189 (1973).

[4] Durch Silylierung der entsprechenden (Silyl)methyl-alkohole. Die Struktur wurde spektroskopisch und analytisch gesichert.

[5] Methyl-1-naphthyl-phenylsilyl-Gruppe. Vgl. L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker u. K. W. Michael, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3271 (1964).

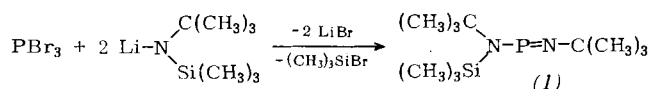
[6] Diese Studie dürfte zugleich Auskunft über mögliche Alternativ-Mechanismen (z. B. Sauerstoff-Ylid-Bildung) geben.

Trimethylsilyl(tert.-butyl)amino-(tert.-butyl)imino-thiophosphoran – ein Derivat der monomeren Metathiophosphorsäure

Von Otto J. Scherer und Norbert Kuhn^[*]

Versuche, die als Zwischenstufen mehrfach postulierten^[1] λ^5 -Phosphorverbindungen der Koordinationszahl 3 (z. B. Metaphosphorsäure-Derivate) zu isolieren, waren bisher nur bei einem vollständig N-silylierten Amino-bis(imino)-phosphoran erfolgreich^[2]. Es hat sich jetzt gezeigt, daß P^{III}- und P^V-Verbindungen mit der ungewöhnlichen Koordinationszahl 2 bzw. 3 durch N-tert.-Butyl-Gruppen offensichtlich noch stärker als durch N-Trimethylsilyl-Gruppen stabilisiert werden.

Setzt man Phosphortribromid mit Lithium-(tert.-butyl)(trimethylsilyl)amid im Molverhältnis 1:2 um, so entsteht in ca. 30proz. Ausbeute Trimethylsilyl(tert.-butyl)amino-(tert.-butyl)imino-phosphan (1).



(1) ist eine destillierbare, gelbgrüne Flüssigkeit, Fp = 17 bis 19°C. In seiner Stabilität unterscheidet es sich deutlich vom dreifach silylierten Analogon^[2], dem einzigen bekannten Phosphaz(III)en^[3]. Während dieses Derivat mit Tetrachlorkohlenstoff, Trimethylsilylazid oder Schwefel^[4] bereits bei Raumtemperatur reagiert, bedarf es hierzu bei (1) erhöhter Temperaturen^[5]. Eine Lösung von (1) wird an der Luft (offenes NMR-Rohr) in 20 h zu ca. 10% zersetzt, die analoge persilylierte Verbindung ist schon nach ca. 2 h quantitativ umgewandelt. In Gegenwart von Sauerstoff ergibt die Hydrolyse von (1) in guter Ausbeute $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}]_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{P}(\text{O})-[\text{HNC}(\text{CH}_3)_2]$, ein Diphosphorsäuretetraamid.

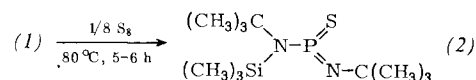
¹H-NMR-Spektrum (10proz. Lösung in C₆H₆, TMS int.; 37°C): $\delta_{\text{CH}_3\text{Si}} = -0.43 \text{ ppm (d)}$, $^4J_{\text{PH}} = 0.5 \text{ Hz}$; $\delta_{\text{CH}_3\text{C}} = -1.38 \text{ ppm (d)}$, $^4J_{\text{PH}} = 2.1 \text{ Hz}$. Die Temperaturabhängigkeit des Spektrums (bei -30°C: $\delta(\text{CH}_3)_3\text{C} = \text{Dublett}$; $^4J_{\text{PH}} = 1.9$ und 2.4 Hz, $\Delta\nu = 6.0 \text{ Hz}$; Koaleszenztemperatur = 0°C; $\Delta G_c^\ddagger = 14.5 \text{ kcal/mol}^{[6]}$) zeigt, daß die (CH₃)₃Si-Gruppe bereits

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer und Dipl.-Chem. N. Kuhn
Fachbereich Chemie der Universität
675 Kaiserslautern, Postfach 3049

bei Raumtemperatur fluktuiert^[7]. – ³¹P-NMR-Spektrum (20proz. Lösung in C₆H₁₂, H₃PO₄ ext.): δ = –327.5 ppm (größte bisher beobachtete Tieffeldverschiebung^[8]).

UV-Spektrum^[9] (n-Heptan): λ_{max} = 278 (log ε = 3.40, wahrscheinlich π→π*-Übergang), 345 nm (2.00, wahrscheinlich n→π*-Übergang). Massenspektrum (20 eV): m/e = 246 (21 %, M⁺), 231 (8), 190 (100), 175 (26), 135 (26), 73 (9), 57 (5).

(1) wird von Schwefel bei 80°C in ca. 80proz. Ausbeute zu Trimethylsilyl(tert.-butyl)amino-(tert.-butyl)imino-thiophosphoran (2), dem ersten isolierbaren monomeren Meta-thiophosphorsäure-Derivat, oxidiert.



(2) ist eine destillierbare, gelbgrüne Flüssigkeit, Fp = 1–3°C, die bis mindestens 100°C stabil ist. Im ¹H-NMR-Spektrum (10proz. Lösung in CCl₄, TMS int.) beobachtet man bei Raumtemperatur keinen Platzwechsel der (CH₃)₃Si-Gruppe: δCH₃Si = –0.45 ppm (s); δCH₃C(N=) = –1.35 ppm (d), ⁴J_{PH} = 1.5 Hz; δCH₃CN(Si) = –1.57 ppm (s). – ³¹P-NMR-Spektrum (30proz. Lösung in C₆H₁₂, H₃PO₄ ext.): δ = –136.0 ppm. – Massenspektrum (22 eV): m/e = 278 (5%, M⁺), 263 (41), 246 (47), 223 (25), 207 (100), 190 (16), 73 (33), 57 (19). (2), das sich in aprotischen organischen Lösungsmitteln gut löst, ist im Gegensatz zu (1) äußerst hydrolyseempfindlich.

Arbeitsvorschrift:

(1): 22.2 g (153.1 mmol) (CH₃)₃CNHSi(CH₃)₃ in 100 ml Äther werden mit 92 ml (153.1 mmol) n-C₄H₉Li-Hexan-Lösung metalliert und 2 h unter Rückfluß erwärmt. Diese Lösung tropft man während 2 h zu 20.7 g (76.5 mmol) PBr₃^[10] in 250 ml Äther bei –78°C, rührt das Gemisch ca. 12 h weiter, engt im Wasserstrahlvakuum ein, nimmt mit 30 ml Pentan auf und filtriert über eine G3-Fritte vom Niederschlag ab. Fraktio-

nierende Destillation (Kp = 60–90°C/0.2 Torr; Badtemperatur bis 130°C) und Redestillation (Vigreux-Kolonne) ergeben 6.0 g (32 %) (1), Kp = 38–40°C/0.1 Torr.

(2): 3.5 g (14.2 mmol) (1), gelöst in 15 ml Benzol, werden mit 480 mg (15 mmol) Schwefel 5–6 h unter Rückfluß erwärmt. Bei fraktionierender Destillation erhält man 3.1 g (78 %) (2), Kp = 56–58°C/0.01 Torr.

Eingegangen am 21. Juni,
ergänzt am 15. Juli 1974 [Z 102]

[1] O. J. Scherer, P. Klusmann u. N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 552 (1974); J. Wiseman u. F. H. Westheimer, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4262 (1974); R. Breslow, A. Feiring u. F. Hermann, ibid. 96, 5937 (1974); zit. Lit. (vgl. auch [2]).

[2] O. J. Scherer u. N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 2123 (1974); E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 86, 128 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 134 (1974).

[3] In Anlehnung an gebräuchliche Bezeichnungen [H. R. Allcock: Phosphorus-Nitrogen Compounds, Academic Press, New York 1972, S. 7; S. Pantel u. M. Becke-Goehring: Sechs- und achtgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie, Springer, Berlin 1969, S. 1] schlagen wir für Verbindungen des Typs —P=N— den Namen Phospha(III)azene vor, was zur Folge hat, daß die Bezeichnung „Phosphazene“ für λ⁵-Phosphorverbindungen durch Phospha(V)azene ergänzt werden müßte.

[4] Eine (2) analoge Verbindung konnte bisher nicht isoliert werden.

[5] Umsetzung von (1) mit CCl₄ oder (CH₃)₃SiN₃ ergibt jeweils ein Substanzgemisch; O. J. Scherer u. N. Kuhn, noch unveröffentlicht.

[6] Dieser Wert soll noch durch Linienformanalyse verfeinert werden. Bei Konzentrationen > 10 % weist die Konzentrationsabhängigkeit der Koaleszenztemperatur darauf hin, daß neben dem bei starker Verdünnung (< 10 %) intramolekular ablaufenden Platzwechsel der (CH₃)₃Si-Gruppe auch ein intermolekularer in Betracht kommt.

[7] Vgl. dazu: O. J. Scherer, Angew. Chem. 81, 871 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 861 (1969); O. J. Scherer u. R. Thalacker, Z. Naturforsch. 27b, 1429 (1972); E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 85, 586 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 585 (1973).

[8] M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, L. H. Letcher, V. Mark u. J. R. Van Wazer, Top. Phosphorus Chem. 5, 236 (1967); G. Mavel in E. F. Mooney: Annual Reports in NMR Spectroscopy, Academic Press, Vol. 5 B, 95 (1973).

[9] (1), das formal als ein Triazen-Derivat, bei dem ein N- durch ein P-Atom ersetzt ist, aufgefaßt werden kann, unterscheidet sich deutlich in seiner Farbe vom vergleichbaren farblosen (CH₃)₃Si(CH₃)N=N=N-CH₃; F. E. Brinckman, H. S. Haiss u. R. A. Robb, Inorg. Chem. 4, 936 (1965).

[10] Bei Verwendung äquimolarer Mengen PCl₃ entsteht (1) mit ca. 20 % Ausbeute.

NEUE BÜCHER

Elektrotauchlackierung. Von W. Machu. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1974. 1. Aufl., X, 338 S., 133 Abb., 32 Tab., geb. DM 98.—.

Die Elektrotauchlackierung hat als wirtschaftliches Lackierverfahren in wenigen Jahren breite Anwendung gefunden. In zahlreichen Veröffentlichungen ist parallel dazu über die Lackentwicklung und den Stand der Anlagen- und Verfahrenstechnik berichtet worden. W. Machu hat im vorliegenden Buch einen wesentlichen Teil dieser Literatur ausgewertet und zu einer umfassenden Übersicht über dieses moderne Lackierverfahren verarbeitet. Behandelt werden die physikalischen und chemischen Grundlagen der anodischen Lackabscheidung, die Bedeutung von Spannung und Stromstärke, der Umgriff, die Metallvorbehandlung, die Zusammensetzung und Prüfung der Lackmaterialien, spezielle Anwendungsgebiete, die Anlagen- und Verfahrenstechnik sowie Wirtschaftlichkeitsberechnungen. Den Abschluß bildet eine umfangreiche Patentübersicht. Damit ist das Buch für Anwender, Lackhersteller und Anlagenbauer gleichermaßen von Interesse.

Der Filmbildungsmechanismus bei der Elektrotauchlackierung und der Einfluß einiger Lack- und Abscheidungsparameter auf das Lackierergebnis sind bisher nur unvollständig aufgeklärt. Die Abschnitte des Buches, die sich mit dieser Thema-

tik befassen, vermitteln keine neuen Erkenntnisse. Die teilweise unzulässigen Verallgemeinerungen von Versuchsergebnissen an speziellen Lacksystemen, die in der zitierten Literatur zu finden sind, wurden ohne Diskussion übernommen.

Sehr ausführlich sind die Kapitel über die Metallvorbehandlung vor der Elektrotauchlackierung. Die große Erfahrung des Verfassers auf dem Gebiet der Metallreinigung und Phosphatierung macht diesen Teil des Bandes zu einer wertvollen Informationsquelle für Anwender und Lackhersteller. Störend ist, daß die Vorbehandlungsverfahren nur eines Lieferanten genannt werden. Die Kapitel über Lackformulierung und Tauchbadüberwachung sind kurz gefaßt und müssen bei einem Verfahren, an dessen Weiterentwicklung noch intensiv gearbeitet wird, zwangsläufig unvollständig sein.

Die Ausführungen über die Anlagen- und Verfahrenstechnik der Elektrotauchlackierung mit zahlreichen Darstellungen und Anwendungsbeispielen vermitteln einen guten Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens. Viele anlagentechnische Einzelheiten sind für den Anwender von Interesse. Bei einer Neuauflage des Buches könnten einige z. T. sinnentstellende Flüchtigkeitsfehler vermieden werden.

Dietrich Saatweber [NB 233]